

**Физико-химические  
модели  
петрогенеза  
и рудообразования**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ  
им. АКАДЕМИКА А. П. ВИНОГРАДОВА СО АН СССР

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЕТРОГЕНЕЗА И РУДООБРАЗОВАНИЯ

Ответственный редактор  
акад. Л. В. Таусон

4231



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Новосибирск · 1984



**Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.** — Новосибирск: Наука, 1984.

Рассмотрены вопросы физико-химического анализа условий формирования горных пород и минеральных рудных ассоциаций на основе новейших геохимических, экспериментальных и теоретических данных; модели силикатно-рудных, силикатно-флюидных систем, равновесия в гидротермальных растворах, фазовые отношения в системах с минералами переменного состава. Обсуждаются возможности реконструкции условий рудообразования. Приведены новые термодинамические данные для силикатных и рудных систем и рассмотрены методические вопросы физико-химического эксперимента.

Сборник рассчитан на геологов, геохимиков и специалистов по рудным месторождениям.

**Рецензенты**

*В. Я. Медведев, В. С. Самойлов*

**Редакционная коллегия:**

канд. геол.-мин. наук *А. И. Альмухамедов, Д. М. Волкова,*  
канд. геол.-мин. наук *В. Ф. Гелетий* (секретарь), *Д. С. Глюк,*  
*А. Я. Медведев; Т. М. Пастушкова* (технический секретарь),  
канд. хим. наук *В. Л. Таусон,* канд. геол.-мин. наук  
*Ю. Н. Удодов*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Дальнейшее развитие учения о процессах, приводящих к формированию рудных месторождений, невозможно без количественной оценки условий эволюции магматических систем — потенциальных источников многих рудных компонентов, транспортных свойств высокотемпературных флюидов и гидротермальных растворов, а также законов сокристаллизации элементов-примесей в рудных и сопутствующих им минералах. Все эти задачи можно решить лишь при использовании комплекса методов с привлечением фундаментальных знаний геологии, эмпирической геохимии, термодинамических расчетов и экспериментальных исследований. Недостаток количественных данных для генетических построений привел к тому, что громадный фактический материал эмпирического плана не всегда осмысливался однозначно. Для одних и тех же типов месторождений порой выдвигались формально достаточно аргументированные, но, по существу, взаимоисключающие друг друга гипотезы.

Создавшийся дисбаланс геологических знаний и послужил толчком к постановке широких систематических исследований в Советском Союзе и за рубежом в области экспериментальной геохимии и минералогии, а также физико-химических расчетов минеральных равновесий на ЭВМ. На основе новых, уже количественных данных удалось найти правильные и однозначные решения многих задач геологических наук, в том числе применительно к многокомпонентным системам и системам с вполне подвижными компонентами. Следует отметить, что строгие физико-химические исследования дают информацию, которая может быть использована в технологии, металлургии и материаловедении.

В сборнике вниманию читателей предлагаются статьи исследователей разных научных учреждений СССР, Канады, объединенные физико-химическим подходом к изучаемым явлениям и стремлением к количественной оценке условий образования конкретных минеральных ассоциаций. Статьи объединены также тем, что написаны авторами в память о Леониде Владимировиче Чернышеве — талантливом исследователе, отдавшем много сил разработке наиболее актуальных вопросов теории эндогенного рудообразования.

В первой группе статей рассматриваются минеральные равновесия в гидротермальных условиях. В работе Л. В. Чернышева, которую он не успел опубликовать, обобщаются выдвинутые ранее и развивавшиеся им до конца жизни теоретические положения о законах распределения изоморфных компонентов между твердыми фазами переменного состава и водно-солевыми растворами при высоких температурах и давлениях. На основе экспериментальной проверки теории сокристаллизации показаны пути решения сложной для геологии задачи о количественной оценке состава гидротермальных растворов по распределению элементов-примесей в твердых фазах.

В. Ф. Гелетий и Т. М. Пастушкова (ГЕОХИ СО АН СССР), Г. Р. Колонин с соавторами (ИГиГ СО АН СССР), Г. Ф. Иванова и В. С. Урусов (ГЕОХИ АН СССР) приводят результаты экспериментальной проверки

теории сокристаллизации на примере сульфидных систем и применения указанной теории для количественной реконструкции химического состава растворов вольфрамитовых месторождений. С. Д. Скотт (Университет Торонто, Канада) и Н. И. Еремин (МГУ) показывают возможности оценки параметров рудообразования, в частности летучести серы, для гидротермальных полиметаллических и колчеданных месторождений. Завершает этот условный раздел сборника статья В. Л. Таусона и М. Г. Абрамовича (ГЕОХИ СО АН СССР), которые на основе детального изучения полиморфизма сульфидов выяснили граничные условия проявления фазового размерного эффекта и теоретически рассмотрели причины температурных аномалий полиморфизма в кристаллах.

Во второй группе статей отражено состояние проблемы экспериментального изучения силикатных систем с летучими компонентами. В. Д. Пампура (ГЕОХИ СО АН СССР) методом минимизации изобарно-изотермического потенциала рассчитал физико-химические модели гидротермального изменения пород в современных вулканических областях. Он ввел новое понятие фактора зональности — степень протекания процесса. Экспериментальному изучению алюмосиликатных систем в термодиффузионных условиях (250—500°) в присутствии флюидов посвящена статья Ф. А. Летникова и Н. С. Жатнуева (ИЗК СО АН СССР), которые установили дифференциацию флюидной фазы с концентрированием более восстановленного флюида в высокотемпературной зоне. В. К. Пуртов с соавторами (ИГиГ УНЦ АН СССР), И. Д. Рябчиков и Г. П. Орлова (ИГЕМ АН СССР) приводят новые экспериментальные результаты по растворимости петрогенных компонентов силикатных систем в хлоридных растворах при высоких температурах и давлениях, а также золота в растворах, имитирующих магматические флюиды. Д. С. Глюк и Л. Г. Труфанова (ГЕОХИ СО АН СССР) изучили равновесия в гранитных системах в присутствии воды и гидроокислов щелочных металлов. Установленные низкие температуры солидуса и явления несмесимости позволили им сделать вывод о возможной роли ликвации в образовании ассоциаций кислых и щелочных пород. В статье А. И. Альмухамедова и А. Я. Медведева (ГЕОХИ СО АН СССР) на основе сравнительного изучения данных по геохимии природных объектов и результатов физико-химического эксперимента обосновывается гипотеза магматической сульфуризации применительно к медно-никелевым месторождениям, связанным с мафическими магмами.

Последние четыре статьи сборника непосредственно не связаны с разработкой моделей породо- и рудообразования. Две из них — П. И. Дорогокупца и И. К. Карпова (ИЗК СО АН СССР, ГЕОХИ СО АН СССР), А. П. Жидиковой и И. Л. Ходаковского (ГЕОХИ АН СССР) — посвящены термодинамическим расчетам свойств минералов сложных силикатных систем, а также вольфраматов и молибдатов; две другие — А. А. Силкова и Ю. Н. Удодова (ГЕОХИ СО АН СССР), Г. В. Калмычкова и А. И. Альмухамедова (ГЕОХИ СО АН СССР) — соответственно метрологии электрохимических исследований электропроводности растворов солей и кислот при повышенных температурах и давлениях и методическим аспектам прямого экспериментального изучения полимерных равновесий в силикатных расплавах и их стеклах. Однако эти статьи имеют прямое отношение к проблемам физико-химической петрологии, поскольку являются фундаментом, на котором базируются расчеты минеральных равновесий при высоких параметрах.

## МИНЕРАЛЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА КАК ИНДИКАТОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ \*

Минералы переменного состава гидротермальных месторождений могут служить источником сведений о концентрациях рудных элементов в растворах в процессе рудоотложения. Такой подход основывается на использовании законов распределения изоморфных компонентов между твердыми фазами и водно-солевым раствором. Распространение правила произведения растворимости на твердые фазы переменного состава и учет комплексообразования приводят к системе уравнений, описывающей равновесие многокомпонентных изоморфных смесей с водно-солевым раствором через валовые концентрации элементов в растворе [9, 14, 15]. \*

Практическое значение имеет следующее равновесное соотношение:

$$\frac{a_{AX}^I}{a_{BX}^I} = D_0 \frac{c_A^{aq}}{c_B^{aq}} \quad (1)$$

или

$$\frac{n_{AX}^I}{n_{BX}^I} = D \frac{c_A^{aq}}{c_B^{aq}}, \quad (2)$$

где  $a_{AX}^I$  и  $a_{BX}^I$  — активности,  $n_{AX}^I$  и  $n_{BX}^I$  — мольные доли компонентов (минералов) в твердой фазе I, являющейся твердым раствором AX — BX... (изоморфной смесью (A, B, ...) X),  $c_A^{aq}$  и  $c_B^{aq}$  — валовые концентрации элементов A и B в водном растворе,  $D_0$  и  $D$  — валовые коэффициенты сокристаллизации компонентов AX и BX с твердой фазой I из водного раствора, выраженные через их активности и мольные доли соответственно.  $D_0$  и  $D$  связаны соотношением

$$D = D_0 \frac{\gamma_{BX}^I}{\gamma_{AX}^I}, \quad (3)$$

где  $\gamma_{AX}^I$  и  $\gamma_{BX}^I$  — коэффициенты активностей компонентов AX и BX в твердой фазе I. Находящиеся в водном растворе вещества, участвующие в массообмене между жидкой и твердой фазами, будем называть осаждаемыми компонентами водного раствора (в нашем случае A, B и X), а все остальные — фоновыми компонентами или солевым фоном водного раствора. Валовый коэффициент сокристаллизации зависит от концентраций как осаждаемых, так и фоновых компонентов. Поэтому интересующая нас обратная задача — оценка соотношения валовых концентраций рудообразующих элементов в гидротермальном растворе по известному составу минерала — выглядит безнадежной: нужно знать полный состав раствора и величину  $D$  для каждого конкретного состава.

Однако возможности для того, чтобы значительно сузить интервал неопределенности в данной задаче, все же имеются. По современным представлениям о составе гидротермальных рудообразующих растворов,

\* Доклад, прочитанный на 26-м Геологическом конгрессе, Париж, 1980 г.

Распределение марганца и железа между сфалеритом и водными растворами  $MnCl_2 + FeCl_2$  и  $NH_4Cl + MnCl_2 + FeCl_2(FeCl_3)$  при  $T$  500°C и  $P$  1000 атм

Номер опыта	Компоненты раствора, г			Сфалерит, вес. %		$D_{Mn/Fe}^{sp-aq}$
	$NH_4Cl$	$MnCl_2$	$FeCl_2$	Mn	Fe	
1	—	0,5	0,1	0,70	2,50	0,057
2	—	1,0	0,2	0,75	4,48	0,034
3	—	1,5	0,3	1,32	6,68	0,040
4	—	2,0	0,4	0,93	7,80	0,024
5	—	2,0	0,4	1,56	10,21	0,031
6	—	2,5	0,5	1,24	8,57	0,029
7	—	3,0	0,5	1,65	8,40	0,033
8	—	3,0	0,6	1,10	8,63	0,026
9	—	4,0	0,8	1,53	10,00	0,031
						Ср. 0,034±0,010
10	1,0	2,0	0,4	0,74	5,81	0,026
11	2,0	0,5	0,1	0,32	1,73	0,038
12	2,0	1,0	0,2	0,60	3,69	0,033
13	2,0	1,5	0,3	1,02	4,91	0,042
14	2,0	2,0	0,4	1,23	6,80	0,037
15	2,0	2,0	0,3	1,13	5,50	0,042
16	2,0	2,0	+0,1 $FeCl_3$ +0,2 $FeCl_3$	1,14	7,27	0,027
17	2,0	2,5	0,2	1,15	7,80	0,030
18	2,0	3,0	0,5	1,28	7,09	0,031
19	2,0	3,01	0,6	1,21	7,65	0,032
20	2,0	3,5	0,7	1,37	10,05	0,028
21	2,0	4,0	0,8	1,55	9,98	0,032
22	2,0	4,0	1,0	1,20	11,48	0,027
						Ср. 0,033±0,005
23	3,0	2,0	0,4	1,15	5,80	0,040
24	4,0	2,0	0,4	1,17	6,13	0,039

солевой фон в них концентрационно доминирует над осаждаемыми компонентами [2, 10]. При соблюдении этого условия можно систему вода + + солевой фон рассматривать в качестве единого «сложного растворителя» [3] по отношению к рудным минералам. Тогда  $D_0$  становится константой обмена, которая не зависит от остальных величин, входящих в уравнение (1), а определяется температурой, давлением и концентрациями фоновых компонентов. Совокупное влияние этих факторов на коэффициент сокристаллизации в условиях доминирующего солевого фона можно выразить феноменологически через посредство растворимостей  $S_{AX}$  и  $S_{BX}$  чистых твердых фаз AX и BX в данном сложном растворителе при определенных  $T$  и  $P$  [14]:

$$D_0 = \frac{S_{BX}^2}{S_{AX}^2} \quad (4)$$

Важно подчеркнуть, что должны быть взяты растворимости тех структур-  
Распределение марганца и железа между

Номер опыта	$T, ^\circ C$	$P, \text{ атм}$	Компоненты					
			NaCl	KCl	LiCl	$NH_4Cl$	$CO_2, \text{ вес. \%}$	
По [17]	25	500	4000	3,0	—	—	—	—
	26	500	1500	—	—	6,0	—	—
27	400	4000	3,42	—	—	0,187	0,1	
28	400	1000	1,71	—	—	0,187	0,1	
				1,71	1,34	—	—	0,1

Примечание. Для получения  $CO_2$  в раствор вводилась аскорбиновая кислота. В опыте

ных модификаций AX и BX, которые приняты за стандартные состояния для отсчета активностей  $a_{AX}^I$  и  $a_{BX}^I$ . Формула (4) удовлетворяет необходимости выражения свойств смеси через свойства составляющих. При распределении компонентов между изоморфной смесью и водно-солевой фазой последняя относительно обогащается более растворимым в ней компонентом изоморфной смеси.

Анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по гидротермальной растворимости минералов показывает, что для однотипных соединений характерна однотипная зависимость растворимости от физико-химических параметров. Например, общими особенностями, присущими различным сульфидам, являются прямо пропорциональная зависимость растворимости от концентрации солевого фона, сложная «чашеобразная» зависимость  $\lg S$  от pH, увеличение растворимости с температурой в линейной связи  $\lg S$  и  $1/T$  [1, 4, 6, 8, 10, 12]. В формулу (4) входит отношение растворимостей однотипных соединений. Поэтому отмеченные закономерности дают основание полагать, что валовый коэффициент сокристаллизации в условиях природного гидротермального процесса является величиной, мало изменяющейся в достаточно широких интервалах изменений физико-химических параметров.

Сделанный вывод можно проверить экспериментально. Если определение валовых коэффициентов сокристаллизации в конкретных системах подтвердит их устойчивость к вариациям солевого фона в пределах наиболее вероятных химических типов гидротермальных растворов, то это может дать основу для количественных оценок соотношений концентраций металлов в рудоносных средах.

Такого рода экспериментальная проверка была нами проведена. Объектом ее служил валовый коэффициент сокристаллизации Mn и Fe со сфалеритом.

$$\frac{n_{MnS}^{sp}}{n_{FeS}^{sp}} = D_{Mn/Fe}^{sp-aq} \cdot \frac{m_{Mn}^{aq}}{m_{Fe}^{aq}}, \quad (5)$$

где  $n_{MnS}^{sp}$  и  $n_{FeS}^{sp}$  — мольные доли компонентов сфалеритового твердого раствора,  $m_{Mn}^{aq}$ ,  $m_{Fe}^{aq}$  — валовые молярности Mn и Fe в водно-солевом растворе. Опыты состояли в гидротермальной термоградиентной перекристаллизации порошка ZnS в растворах с известными концентрациями Mn и Fe. Содержание Mn и Fe в полученных кристаллах сфалерита определялось химическим анализом (аналитик Т. М. Пастушкова). Техника и методика экспериментов была аналогична описанной ранее [13, 17]. Изучались хлоридные среды. Они содержали в своем составе  $MnCl_2$  и  $FeCl_2$  и компоненты, характерные для природных рудоносных растворов. Последние, согласно Х. Л. Барнсу и Г. К. Чаманскому [2, с. 287], «обогащены хлоридами щелочей, включая аммоний, а также различными формами углерода, такими, как двуокись углерода...». «Чистые» растворы хлоридов марганца и железа и их растворы с добавками хлорида аммония изучены более подробно (табл. 1).

Таблица 2

сфалеритом и водными растворами хлоридов

раствора, <i>m</i>		Сфалерит, вес. %		
$MnCl_2$	$FeCl_2$	Mn	Fe	$D_{Mn/Fe}^{sp-aq}$
1,0	0,2	2,42	10,35	0,048
0,5—2,5	0,1—0,5	1,2—2,9	4,3—13,4	$0,047 \pm 0,007$
0,477	0,00789	1,23	0,48	0,043
0,397	0,00789	0,77	0,34	0,046
0,477	0,00789	1,29	0,49	0,044

26 в систему был также добавлен порошок  $CaCO_3$  (0,2 г). Опыты 26—28 провел В. Ф. Гелетий.

Коэффициент сокристаллизации практически не зависит от моляльности хлоридов Mn и Fe ни в «чистых» их растворах, ни на двухмоляльном фоне  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , причем средние значения коэффициента в обоих случаях совпадают. Проявляется тенденция к возрастанию  $D_{\text{Mn/Fe}}^{sp-aq}$  в связи с дальнейшим увеличением моляльности  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до 4, однако она не выходит за пределы случайной погрешности. В тех же пределах остаются и вариации  $D_{\text{Mn/Fe}}^{sp-aq}$  в серии опытов 14—16, моделирующей изменение окислительных условий. Небольшое увеличение коэффициента сокристаллизации имеет место при переходе к солевому фону, в составе которого доминируют хлориды щелочных металлов (табл. 2), причем  $D_{\text{Mn/Fe}}^{sp-aq}$  остается постоянным даже при существенных изменениях состава раствора, температуры и давления.

Таким образом, изложенные результаты подтверждают вывод о малой изменчивости валового коэффициента сокристаллизации в гидротермальных условиях. Можно достаточно уверенно принять, что величина  $D_{\text{Mn/Fe}}^{sp-aq}$  порядка 0,03—0,05 является характерной для рудообразующих растворов хлоридного состава. О правомерности столь расширенного геохимического толкования автоклавных цифр свидетельствуют данные натуральных экспериментов Л. М. Лебедева [7, с. 178—188], который наблюдал на п-ове Челекен кристаллизацию сфалерита с содержаниями Mn — 0,  $n\%$  и Fe — 8,82%, происходившую при 66°C из хлоридных рассолов сложного состава с концентрациями Mn — 11 и Fe — 13 мг/л, откуда  $D_{\text{Mn/Fe}}^{sp-aq} = 0,0n^-$ .

Типичные содержания Fe [5] в сфалеритах гидротермального происхождения — целые проценты, Mn — десятые доли. Обычна прямая корреляция между ними в пространстве месторождений и в разновозрастных генерациях сфалерита. При доминирующем хлоридном составе растворов и с учетом принятого выше значения  $D_{\text{Mn/Fe}}^{sp-aq}$  концентрации Mn и Fe в минералообразующих растворах сульфидных месторождений были величинами одного порядка. Такое их соотношение выдержано в пространстве и во времени рудоотложения. Сказанное справедливо и для сфалеритсодержащих вольфрамовых месторождений. По результатам изучения составов сосуществующих вольфрамитов и сфалеритов [16], интерпретированным на основе экспериментальных данных [17], показано отсутствие скачка отношения Mn/Fe в рудообразующем растворе на рубеже вольфрамитовой и сульфидной стадий минерализации.

Вывод о сопоставимости концентраций марганца и железа ставит марганец в ряд ведущих компонентов гидротермальных растворов. Но если сульфиды железа легко осаждаются из растворов, то сульфид марганца (по сравнению с сульфидами других тяжелых металлов) обладает аномально высокой растворимостью [2], почему он и не образует в рудах собственной фазы. По той же причине и в соответствии с формулой (4) марганец лишь в очень небольших содержаниях захватывается его главным сульфидным осадителем — сфалеритом, так что большая изоморфная емкость  $\text{ZnS}$  в отношении  $\text{MnS}$  [13] оказывается далеко не исчерпанной. Именно это и создает ложное впечатление о марганце как о микрокомпоненте сульфидообразующих растворов. В действительности же, согласно законам сокристаллизации, не только микро-, но и макрокомпонент раствора может осаждаться в виде изоморфной микропримеси, не насыщающей матрицу.

Постоянное обилие марганца — характерная особенность современных металлоносных гидротерм [7]. Доказана также обогащенность марганцем рудообразующих растворов колчеданных вулканогенно-осадочных месторождений [11], которые рассматриваются в качестве палеоаналогов современных подводных геотермальных систем. Данные статьи позволяют считать, что обогащенность растворов марганцем является общей чертой процессов гидротермального сульфидообразования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Бабанский М. Д., Строителев А. Д.** Растворимость сфалерита в гидротермальных условиях.— В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования (тезисы докладов). Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1977, с. 39—41.
2. **Барнс Х. Л., Чаманский Г. К.** Растворимость и перенос рудных минералов.— В кн.: Геохимия рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 286—323.
3. **Белеванцев В. И., Пещевницкий Б. И.** Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука, 1978. 253 с.
4. **Гелетий В. Ф.** Растворимость галенита в растворах хлористого аммония при повышенных температурах и давлениях.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск: СибГЕОХИ, 1977, с. 185—189.
5. **Кабанова Е. С.** Элементы-примеси в сфалерите.— В кн.: Итоги науки. Геохимия, минералогия, петрография. М.: ВИНТИ, 1968, с. 53—99.
6. **Кляхин В. А.** Растворимость галенита в водном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при гидротермальных условиях.— Докл. АН СССР, 1967, т. 173, № 3, с. 696—698.
7. **Лебедев Л. М.** Современные рудообразующие гидротермы. М.: Недра, 1975. 261 с.
8. **Птицын А. Б.** О растворимости сфалерита и пирротина в растворе хлористого аммония при повышенных температурах.— Геол. и геофиз., 1968, № 5, с. 116—118.
9. **Ратнер А. П.** К теории распределения электролитов между твердой кристаллической и жидкой фазой.— В кн.: Труды Государственного радиевого института. Т. 2. Л., 1933, с. 67—73.
10. **Рафальский Р. П.** Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. 285 с.
11. **Резников Н. В.** Марганец — индикатор колчеданного оруденения в вулканогенных формациях (на примере Урульской группы месторождений).— Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 3, с. 673—675.
12. **Самойлович Л. А., Кокарев С. Г., Клиентова Г. П.** Растворимость сульфида кадмия и особенности совместной кристаллизации и растворимости сульфидов кадмия и цинка в гидротермальных растворах.— В кн.: X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (тезисы докладов). Киев: Наукова думка, 1978, с. 110—111.
13. **Таусон В. Л., Чернышев Л. В., Макеев А. Б.** Фазовые отношения и структурные особенности смешанных кристаллов в системе  $\text{ZnS—MnS}$ .— Геохимия, 1977, № 5, с. 679—692.
14. **Чернышев Л. В.** К проблеме применения минералов переменного состава в качестве индикаторов содержаний элементов в гидротермальных растворах.— В кн.: Ежегодник-1972 СибГЕОХИ. Иркутск, 1973, с. 391—395.
15. **Чернышев Л. В., Иванова Г. Ф.** Произведения растворимости твердых фаз переменного состава и их геохимическое значение.— Геохимия, 1969, № 5, с. 565—570.
16. **Чернышев Л. В., Иванова Г. Ф.** Распределение железа и марганца между сосуществующими вольфрамитом и сфалеритом в вольфрамовых месторождениях МНР.— Геохимия, 1979, № 7, с. 1053—1075.
17. **Чернышев Л. В., Пастушкова Т. М.** Распределение цинка, железа и марганца между вольфрамитом и сфалеритом (экспериментальные данные).— Геохимия, 1977, № 5, с. 669—678.

В. Ф. Гелетий, Т. М. Пастушкова

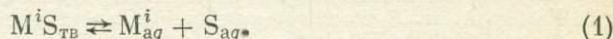
### ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ, МАРГАНЦА И ЦИНКА МЕЖДУ СУЛЬФИДОМ СВИНЦА И ВОДНО-СОЛЕВЫМИ РАСТВОРАМИ

Исследовались равновесия галенита с водно-солевыми растворами, содержащими кадмий, марганец и цинк при температурах 300—400°C и давлении 1000 атм. Экспериментально изучены твердофазовые отношения в системе  $\text{PbS—CdS—MnS—ZnS}$  и получены термодинамические характеристики твердых растворов в этой системе; растворимость сульфидов в растворах хлоридного состава; распределение элементов между галенитом и водными фазами, а также вычислены коэффициенты сокристаллизации кадмия, марганца и цинка для изучаемой системы. Наличие такого материала позволяет использовать для описания рассматриваемой системы предложенную Л. В. Чернышевым [17] модель «сложного растворителя»

(СР). Возможность применения модели для интерпретации данных по равновесиям твердых фаз переменного состава с гидротермальными растворами доказана на примере распределения кадмия между сульфидом свинца и водной фазой [8].

Используется следующая система обозначений:  $\gamma$  с нижним индексом,  $(M)$  и  $[M]$  — соответственно равновесные коэффициенты активности, активность и концентрация компонента в водном растворе,  $c$  с нижним индексом — аналитическая концентрация химического элемента в водном растворе;  $a$ ,  $f$ ,  $N$  с нижним индексом — соответственно активность, коэффициент активности и мольная доля компонента в твердой фазе. Содержащиеся в водном растворе элементы, которыми раствор обменивается с твердой фазой, назовем осаждаемыми компонентами, а все остальные растворенные вещества будем относить к солевому фону.

Рассмотрим равновесие между компонентом сульфидного твердого раствора  $M^iS$  и свободными ионами  $M_{aq}^i$  и  $S_{aq}$  в водной фазе:



Уравнение сокристаллизации для этого случая может быть записано в таком виде:

$$\frac{a_{M^iS}}{a_{M^iS}} = D_{j/i} \frac{(M^j)}{(M^i)}, \quad (2)$$

причем

$$D_{j/i} = L_i/L_j, \quad (3)$$

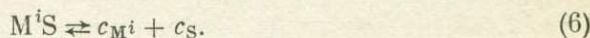
где  $L$  — термодинамическая константа равновесия реакции (1), определяемая как

$$L_i = \frac{(M^i)(S)}{a_{M^iS}}, \quad (4)$$

а  $D_{j/i}$  — ионный коэффициент сокристаллизации. Уравнение (3) получено впервые А. П. Ратнером [15]. Учитывая, что  $L_i$  численно равна квадрату ионной растворимости чистого компонента в идеальном растворе  $(\bar{S}_i)$ , можно записать

$$D_{j/i} = \bar{S}_i^2/\bar{S}_j^2. \quad (5)$$

Для равновесия твердой фазы и водного раствора составим выражение в терминах валовых аналитических концентраций осаждаемых компонентов:



Не рассматривая конкретные формы нахождения элементов в водной фазе, учтем взаимодействия в растворе в общем виде с помощью закомплексованности [18], определяемой в термодинамическом ее варианте [11, 17] как

$$\Phi_{M^i} = c_{M^i}/(M^i). \quad (7)$$

С помощью этой функции можно охарактеризовать практически все процессы комплексообразования в водном растворе: образование полилигандных [18, 22] или смешанных комплексов [11].

Запишем уравнение сокристаллизации в виде

$$\frac{a_{M^iS}}{a_{M^iS}} = D_{j/i,a}^{вал} \frac{c_{M^j}}{c_{M^i}}. \quad (8)$$

Если раствор подчиняется модели СР, т. е. соблюдается условие

$$\Phi \neq F(c_{M^i}), \quad (9)$$

$$D_{j/i,a}^{\text{вал}} = S_i^2/S_j^2, \quad (10)$$

где  $S_i$  — валовая растворимость чистого  $M^iS$  в данном СР, который не содержит других осаждаемых компонентов, а  $D_{j/i,a}^{\text{вал}}$  — идеализированный валовый коэффициент сокристаллизации. Условие подчинения раствора модели СР и вывод уравнения (10) подробно рассмотрены Л. В. Чернышевым [17]. Выражение (9) означает, что солевой фон в водной фазе доминирует настолько, что влиянием концентраций осаждаемых компонентов на их закомплексованности можно пренебречь (оно меньше заданной величины).

В соответствии с (6) представим уравнение сокристаллизации в следующем виде

$$\frac{N_{M^jS}}{N_{M^iS}} = D_{j/i}^{\text{вал}} \frac{c_{M^j}}{c_{M^i}}, \quad (11)$$

где  $D_{j/i}^{\text{вал}}$  — валовый коэффициент сокристаллизации. Взаимосвязи между различными формами коэффициентов сокристаллизации могут быть получены из равенств (2), (8), (11) и (7):

$$D_{j/i,a}^{\text{вал}} = D_{j/i} \frac{\Phi_{M^i}}{\Phi_{M^j}}, \quad (12)$$

$$D_{j/i,a}^{\text{вал}} = D_{j/i}^{\text{вал}} \frac{f_{M^iS}}{f_{M^jS}}, \quad (13)$$

$$D_{j/i}^{\text{вал}} = D_{j/i} \frac{\Phi_{M^i}}{\Phi_{M^j}} \cdot \frac{f_{M^iS}}{f_{M^jS}}. \quad (14)$$

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования распределения компонентов между твердой и жидкой фазами использовался метод роста кристаллов [14], реализуемый в гидротермальных системах с градиентом температуры. В качестве сосудов высокого давления применялись автоклавы объемом около 200 мл, изготовленные из стали 12X19H10T [13]. «Плавающая» футеровка — вкладыши жесткого типа, изготовленные из сплава ВТ-8. Нагревательная установка, обеспечивающая возможность проведения градиентных опытов при температурах 300—500°C и перепаде температур между верхней зоной (роста) и нижней (растворения) от 5 до 20°C, подробно рассматривалась нами ранее [7].

Растворимость определялась на комплексе аппаратуры, состоящем из установки, на которой проводили опыты в статических условиях по методу потери веса, и «качающейся» печи с пробоотборником, являющимся контрольным прибором в комплексе [8]. Наличие такой аппаратуры позволило довольно экспрессно получать информацию о растворимости твердых фаз, обладающую достаточной надежностью. Методика измерений растворимости уже подробно рассмотрена [6, 8]. Отметим только, что точность определения растворимости зависит от абсолютных величин этого параметра и меняется от  $\approx 20$  до  $\approx 2$  отн. % при изменении растворимости от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  мол/1000 г  $H_2O$ .

Давление в опытах задавалось по  $P$ - $T$ - $X$  диаграммам для чистой воды [20, 21], водных растворов хлоридов натрия и аммония [10, 12, 16]. Точность задания давления оценивается величиной  $\pm 100$  атм, что составляет  $\pm 10\%$  от основного рабочего давления — 1000 атм. Темпера-

тура, необходимая для гидротермальной кристаллизации сульфидов, задавалась с помощью ВРТ-3, точность ее поддержания  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Для непрерывного контроля температуры использовали термопары ХА, потенциометры КСП-4 и реле 2РВМ. В экспериментах по определению растворимости температура устанавливалась с помощью высокоточных регуляторов ПИТ-3. Для ее измерения использовали термопары ПП или ХА с термостатированием холодных спаев в приборе «Нуль-В» ( $\pm 0,05^\circ\text{C}$ ) и потенциометры ПП-63 или УПИП-60М. Применялись также цифровые вольтметры типа Щ-4310 или Щ-68000. Мы оцениваем точность поддержания температуры в этой серии опытов величиной не более  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

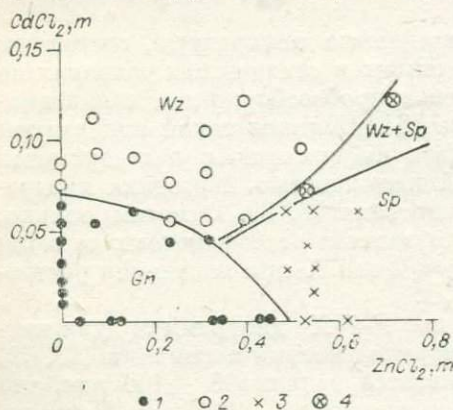
Сведения об использованных реактивах и способы приготовления растворов приведены В. Ф. Гелетием и др. [8]. Кадмий, цинк и марганец в твердых фазах и водных растворах определялись полярографически или атомно-абсорбционным методом. При отработке методик анализа использовались стандартные образцы ВНИИСО. Результаты анализа обрабатывались в соответствии с рекомендациями [1]. Точность анализа оценивается следующими величинами: Zn — 10—15, Mn — 20, Cd — 5 отн.%. Фазовый состав продуктов опытов определялся рентгенометрически. Характеристики синтезированных чистых кристаллов сульфидов свинца и кадмия (галенита и гринокита), которые использовались в опытах по определению растворимости, и способы их получения приведены В. Ф. Гелетием и др. [8].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Растворимость сульфидов свинца и кадмия определялась в хлоридных растворах при температурах 300—430°C, давлении 500 и 1000 атм. Результаты опытов рассмотрены авторами в работах [3, 8]. Отметим, что при изменениях физико-химических условий растворимости галенита и гринокита меняются синхронно, корреляция при температуре 400°C и давлении 1000 атм для растворов хлоридного состава ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) может быть представлена в таком виде:

$$S_{\text{CdS}}/S_{\text{PbS}} = 0,83 \pm 0,8.$$

Рассмотрим результаты, полученные в опытах по изучению распределения элементов. Для выяснения условий, при которых сульфид свинца является единственной кристаллизующейся из раствора твердой фазой в системе  $\text{PbS}-\text{CdCl}_2-\text{ZnCl}_2$  — солевой фон, определены поля кристаллизации сульфидов свинца, кадмия и цинка. При кристаллизации из водного раствора одного галенита гидротермальный раствор недосыщен по отношению к другим сульфидам, что дает основание исключить возможность образования в растущих кристаллах галенита включений самостоятельных сульфидных фаз кадмия или цинка, а, следовательно, рассматривать только изоморфное вхождение примесных элементов в матрицу галенита.



Поля кристаллизации сульфидов в указанной выше системе для температуры 400°C, давления 1000 атм и концентрации фоновго электролита 2,060  $\text{NH}_4\text{Cl}/1000$  г  $\text{H}_2\text{O}$  приведены на рисунке. В системе  $\text{PbS}-\text{MnCl}_2$  — раствор нам не удалось получить самостоятельную сульфидную фазу марганца — алабандина даже при весьма высокой концентрации хло-

Поля кристаллизации сульфидных фаз в системе  $\text{PbS}-\text{CdCl}_2-\text{ZnCl}_2-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ .  
1 — галенит, 2 — вюртцит или гринокит, 3 — сфалерит, 4 — вюртцит + сфалерит.

Таблица 1

Распределение цинка между сульфидом свинца и водными растворами,  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1000$  атм

Номер опыта	Состав исходного раствора, м/1000 г $\text{H}_2\text{O}$		ZnS в сульфиде свинца, мол. %	$D_{\text{Zn/Pb}}^{\text{вал}} \cdot 10^3$
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{ZnCl}_2$		
C-64	0,560	0,023	0,03	0,40
C-65	0,560	0,052	0,07	0,42
C-66	0,560	0,097	0,15	0,53
C-34	2,060	0,037	0,03	0,71
C-35	2,060	0,110	0,12	0,95
C-36	2,060	0,121	0,12	0,86
C-37	2,060	0,330	0,17	0,45
C-38	2,060	0,341	0,17	0,43
C-39	2,060	0,432	0,17	0,34
C-40	2,060	0,442	0,19	0,37

Таблица 2

Распределение кадмия и цинка между сульфидом свинца и 2,060-моляльным раствором хлорида аммония,  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1000$  атм

Номер опыта	Состав исходного раствора, м/1000 г $\text{H}_2\text{O}$		Содержание в сульфиде свинца, мол. %		$D_{\text{Cd/Zn}}$
	$\text{ZnCl}_4$	$\text{CdCl}_2$	ZnS	CdS	
C-16	0,073	0,054	0,10	1,00	13,5
C-20	0,154	0,060	0,14	1,14	20,9
C-14	0,235	0,044	0,13	0,83	34,1
C-15	0,315	0,044	0,13	0,78	42,9

Таблица 3

Результаты экспериментов по исследованию распределения марганца между сульфидом свинца и водными растворами  $P = 1000$  атм

Номер опыта	Состав исходного раствора, м/1000 г $\text{H}_2\text{O}$			MnS в сульфиде свинца, мол. %	$D_{\text{Mn/Pb}}^{\text{вал}} \cdot 10^3$
	NaCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{MnCl}_2$		
$T = 300^{\circ}\text{C}$					
C-67	—	0,560	0,159	0,0017	0,32
C-68	—	0,560	0,318	0,0026	0,24
C-96	—	0,560	0,397	0,0039	0,29
C-70	—	0,560	0,556	0,0043	0,23
$T = 350^{\circ}\text{C}$					
C-71	—	1,121	0,159	0,0028	3,3
C-72	—	1,121	0,397	0,0046	2,2
$T = 400^{\circ}\text{C}$					
C-73	3,422	0,560	0,159	0,016	46
C-74	3,422	0,560	0,238	0,040	77
C-75	3,422	0,560	0,238	0,074	14
C-76	3,422	0,560	0,794	0,044	25
C-77	3,422	0,560	0,032	0,0022	21
C-78	—	0,560	0,065	0,0057	28
C-79	—	0,560	0,079	0,0048	19
C-80	—	0,560	0,159	0,020	39
C-81	—	0,560	0,319	0,021	20
C-82	—	0,560	0,397	0,037	29
C-83	—	0,560	0,556	0,061	34
C-84	—	2,060	0,079	0,0050	55
C-85	—	2,060	0,397	0,033	72
C-86	—	2,060	0,794	0,026	28

рида марганца [7]. Следовательно, во всех наших опытах по изучению распределения марганца между галенитом и жидкой фазой, которые проводились при существенно меньших концентрациях хлорида марганца, водный раствор недосыщен относительно алабандина, и поэтому можно исключить возможность внесения этого элемента в матрицу галенита в виде механической примеси алабандина.

Результаты опытов по исследованию обменных равновесий между галенитом (Pb, Cd) S и водными растворами, содержащими хлорид кадмия (часть описываемой системы), рассматривались ранее [3, 8], поэтому мы не будем на них подробно останавливаться. Заметим только, что коэффициент распределения кадмия между галенитом и раствором ( $K_{\text{CdS}}^{\text{Gn-aq}}$ ) не зависит от содержания кадмия в системе при постоянных  $T$ ,  $P$  и концентрациях фоновых электролитов, но существенно меняется при изменениях последних параметров.

Условия проведения опытов по изучению распределения цинка между галенитом и водными растворами хлорида, а также полученные результаты приведены в табл. 1. Для цинка характерно существование концентрационной зависимости коэффициента распределения при постоянных температуре, давлении и концентрации фонового электролита. Кроме того, коэффициент распределения зависит от концентрации фонового компонента при  $T$ ,  $P = \text{const}$ . Однако во всех случаях при увеличении исходного содержания цинка в растворе монотонно увеличивается и содержание этого элемента в кристаллизующемся галените, вплоть до насыщения сульфида свинца цинком (образование ассоциации галенит + сфалерит). На

Данные по распределению марганца и кадмия между сульфидом свинца и водными растворами,  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1000$  атм

Номер опыта	Состав исходного раствора, $m/1000$ г $\text{H}_2\text{O}$				Состав галенита, мол. %		$D_{\text{Mn/Cd}}^{\text{вал}}$
	NaCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{MnCl}_2$	$\text{CdCl}_2$	MnS	CdS	
C-87	3,422	0,560	0,319	0,0273	0,044	1,121	0,0031
C-88	3,422	0,560	0,636	0,0109	0,025	0,32	0,0014
C-89	—	0,560	0,319	0,0109	0,026	0,69	0,0013

изотерме  $400^{\circ}\text{C}$  изучено распределение кадмия и цинка между галенитом и 2,060-моляльным раствором хлористого аммония при совместном нахождении примесей в системе (табл. 2). Результаты опытов свидетельствуют о независимости вхождения этих элементов в галенит [7].

Обменные равновесия между галенитом  $(\text{Pb}, \text{Mn})\text{S}$  и водными растворами хлоридов исследованы при  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$  и давлении 1000 атм (табл. 3). Коэффициент распределения марганца [5] практически не зависит от содержания марганца в системе при  $T, P = \text{const}$  и весьма слабо изменяется при вариациях состава раствора. При  $400^{\circ}\text{C}$  изучено распределение кадмия и марганца между сульфидом свинца и водно-солевыми растворами при их совместном нахождении в системе (табл. 4). Закономерности, характеризующие распределение только марганца или только кадмия, сохраняются и в случае их одновременного присутствия в галените, что говорит, с нашей точки зрения, о независимости вхождения кадмия и марганца в сульфид свинца в исследованных интервалах концентраций.

#### РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При дальнейших вычислениях коэффициентов, характеризующих межфазовое распределение элементов, мы считаем, что здесь доминирует равновесная сокристаллизация, которая может быть доказана обычными методами [14]. Во-первых, из схем проведения наших опытов следует, что примесь не вносилась в матрицу включениями самостоятельной твердой фазы, так как все эксперименты по распределению проведены в условиях, когда концентрации примесей существенно ниже необходимых для образования их самостоятельных твердых фаз (проводилось изучение полей кристаллизации). Локализация примесей в объеме твердой фазы с образованием твердых растворов обосновывается рентгеноструктурными данными. Это прежде всего закономерное изменение параметров элементарных ячеек для  $(\text{Pb}, \text{Cd})\text{S}$  или  $(\text{Pb}, \text{Mn})\text{S}$  с подчинением их правилу Вегарда [7]. Сложнее дело обстоит с распределением цинка, так как изменения параметра элементарных ячеек цинксодержащего галенита мало и практически не фиксируется. Выводы о наличии сокристаллизации или ее доминировании могут быть сделаны на основе того, что наблюдается монотонное увеличение концентрации цинка в галените, который кристаллизуется из растворов с последовательно возрастающей концентрацией хлорида цинка при различных фоновых концентрациях электролита. На это же указывает и согласованность данных, полученных по распределению одного цинка с результатами изучения систем с кадмием, цинком и марганцем. Существование равновесия в наших опытах доказывается независимостью получаемых результатов по распределению от скорости роста кристаллов, а также совпадением данных, полученных в опытах по распределению [7] с результатами изотермических исследований бинарных систем  $\text{PbS}\text{--}\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}\text{--}\text{MnS}$ , равновесное положение фазовых границ в ко-

торых зафиксировано независимыми методами (например, подходом к равновесию снизу и сверху) [19]. Установленные величины растворимостей сульфидов являются равновесными параметрами. Это доказано специально проведенными исследованиями по кинетике растворимости твердых фаз [8]. Поэтому совпадение коэффициентов сокристаллизации, полученных теоретическим путем из равновесных данных по растворимости, со значениями этих параметров, измеряемых в опытах по распределению, также свидетельствует о равновесности процесса.

Концентрация свинца в водно-солевых растворах задавалась растворением PbS, из которого готовилась исходная шихта в опытах по гидротермальному синтезу. В растворе, равновесном с чистым галенитом, она должна отличаться от содержания Pb в водной фазе, равновесной с твердыми растворами (Pb, Cd)S, (Pb, Mn)S или (Pb, Zn)S, так как активность PbS в последних фазах иная, чем в чистом сульфиде свинца. Однако это отличие в концентрациях должно быть незначительным по причине малого содержания примесных элементов в галените. Максимальное содержание зафиксировано для кадмия и  $N_{\text{CdS}}^{\text{Gn}} \leq 0,0154$  [7]. Количественная оценка эффекта может быть проведена следующим способом.

Запишем для межфазового распределения кадмия равенство, вытекающее из (10), (11) и (13):

$$\frac{N_{\text{CdS}}^{\text{Gn}}}{N_{\text{PbS}}^{\text{Gn}}} \cdot \frac{f_{\text{CdS}}^{\text{Gn}}}{f_{\text{PbS}}^{\text{Gn}}} = \frac{S_{\text{PbS}}^2}{S_{\text{CdS}}^2} \cdot \frac{c_{\text{Cd}}}{c_{\text{Pb}}}, \quad (15)$$

которое можно представить в другой форме:

$$c_{\text{PbS}} = \frac{S_{\text{PbS}}^2}{S_{\text{CdS}}^2} \cdot \frac{f_{\text{PbS}}^{\text{Gn}}}{f_{\text{CdS}}^{\text{Gn}}} \cdot \frac{1}{K_{\text{CdS}}^{\text{Gn-aq}}}. \quad (15a)$$

Данные по растворимости галенита и гринокита [8] и по коэффициентам активности компонентов в сульфиде свинца [4], с учетом средних значений  $K_{\text{CdS}}^{\text{Gn-aq}}$  для 0,560- и 1,121-моляльных растворов хлорида аммония [8], позволяют получить уравнения, определяющие концентрацию свинца в водных фазах с указанными выше содержаниями фоновых электролитов, равновесных с твердым раствором (Pb, Cd)S при 400°C и 1000 атм:

$$c_{\text{Pb}} = 0,025 N_{\text{PbS}}^{\text{Gn}},$$

$$c_{\text{Pb}} = 0,07 N_{\text{PbS}}^{\text{Gn}}.$$

Из этих равенств следует, что содержания CdS в галените (меньшие чем 0,05 м/1000 г H<sub>2</sub>O) практически не сказываются на концентрации свинца в водной фазе, так что можно принять, что  $C_{\text{Pb}} = S_{\text{PbS}}$  в том же CP. Такое допущение подтверждается и экспериментами, в которых определялась растворимость галенита в кадмийсодержащих водных растворах хлорида аммония (табл. 5). Это дает возможность представить уравнение (11) в такой форме:

$$D_{\text{Cd/Pb}}^{\text{вал}} = \frac{N_{\text{CdS}}}{N_{\text{PbS}}} \cdot \frac{S_{\text{PbS}}}{c_{\text{Cd}}}. \quad (16)$$

Равенство (16) и использовалось при вычислениях коэффициентов сокристаллизации кадмия и свинца для системы галенит — раствор [8]. Аналогичные уравнения могут быть записаны и для случаев, когда распределяющимися элементами являются марганец и цинк.

$$D_{\text{Mn/Pb}}^{\text{вал}} = \frac{N_{\text{MnS}}}{N_{\text{PbS}}} \cdot \frac{S_{\text{PbS}}}{c_{\text{Cd}}}, \quad (17)$$

$$D_{\text{Zn/Pb}}^{\text{вал}} = \frac{N_{\text{ZnS}}}{N_{\text{PbS}}} \cdot \frac{S_{\text{PbS}}}{c_{\text{Zn}}}. \quad (18)$$

Таблица 5

Растворимость галенита в кадмийсодержащих растворах,  
 $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1000$  атм,  $m/1000$  г  $\text{H}_2\text{O}$

Номер опыта	Состав исходного раствора		Растворимость галенита
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{CdCl}_2$	
Среднее из [3]	1,121	0,0000	$0,056 \pm 0,002$
K-51	1,121	0,0109	0,053
K-52	1,121	0,0273	0,059
K-53	1,121	0,0328	0,055

Результаты расчетов  $D^{\text{вал}}$  по этим уравнениям представлены в табл. 1 и 3. Коэффициенты сокристаллизации кадмия и цинка, а также марганца и кадмия, вычисленные по формулам

$$D_{\text{Cd/Zn}}^{\text{вал}} = \frac{N_{\text{CdS}}}{N_{\text{ZnS}}} \cdot \frac{c_{\text{Zn}}}{c_{\text{Cd}}} \quad (19)$$

и

$$D_{\text{Mn/Cd}}^{\text{вал}} = \frac{N_{\text{MnS}}}{N_{\text{CdS}}} \cdot \frac{c_{\text{Cd}}}{c_{\text{Mn}}}, \quad (20)$$

приведены в табл. 2 и 4. Расчеты по (19) и (20) не требуют привлечения дополнительной информации о растворимости матрицы (сульфида свинца), так как все параметры в этом случае задаются в опытах по распределению.

Идеализированные валовые коэффициенты сокристаллизации элементов определялись по уравнениям

$$D_{\text{Cd/Pb},a}^{\text{вал}} = D_{\text{Cd/Pb}}^{\text{вал}} \frac{f_{\text{CdS}}^{\text{Gn}}}{f_{\text{PbS}}^{\text{Gn}}}, \quad (21)$$

$$D_{\text{Mn/Pb},a}^{\text{вал}} = D_{\text{Mn/Pb}}^{\text{вал}} \frac{f_{\text{MnS}}^{\text{Gn}}}{f_{\text{PbS}}^{\text{Gn}}}, \quad (22)$$

$$D_{\text{Mn/Cd},a}^{\text{вал}} = D_{\text{Mn/Cd}}^{\text{вал}} \frac{f_{\text{MnS}}^{\text{Gn}}}{f_{\text{CdS}}^{\text{Gn}}}. \quad (23)$$

Необходимые данные по коэффициентам активности  $\text{CdS}$  и  $\text{MnS}$  в галените для температур  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  определены ранее [4]. Результаты вычисле-

Таблица 6

Значения идеализированных валовых коэффициентов сокристаллизации кадмия, марганца и свинца,  $P = 1000$  атм

$T, ^\circ\text{C}$	Состав солевого фона раствора, $m/1000$ г $\text{H}_2\text{O}$			$D_{\text{Cd/Pb},a}^{\text{вал}}$	$D_{\text{Mn/Pb},a}^{\text{вал}}$
	$\text{NaCl}$	$\text{HCl}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$		
300	—	—	1,121	$1,6 \pm 0,4$	$0,00012 \pm 0,00007$
350	—	—	0,560	—	$0,00012 \pm 0,00007$
400	3,422	—	—	$0,9 \pm 0,2$	—
	1,711	0,110	—	$1,2 \pm 0,3$	—
	3,422	—	0,560	$0,9 \pm 0,2$	$0,014 \pm 0,013$
	—	—	0,560	$1,6 \pm 0,4$	$0,008 \pm 0,006$
	—	—	1,121	$1,3 \pm 0,3$	—
	—	—	2,060	$0,9 \pm 0,1$	$0,018 \pm 0,014$

Расчетные и экспериментальные величины  $D_{Mn/Cd}^{вал}$  и  $D_{Mn/Cd, \alpha}^{вал}$ 

T, °C	$D_{Mn/Cd}^{вал}$ по формуле (34)	$D_{Mn/Cd, \alpha}^{вал}$ по формуле (35)	Экспериментальные значения	
			$D_{Mn/Cd}^{вал}$	$D_{Mn/Cd, \alpha}^{вал}$
300	$0,000023 \pm 0,00001$	$0,000075 \pm 0,00006$	—	—
350	$0,00018 \pm 0,00005$	$0,00073 \pm 0,0004$	—	—
400	$0,0023 \pm 0,0016$	$0,012 \pm 0,01$	$0,002 \pm 0,001$	$0,010 \pm 0,005$

ний по уравнениям (21—23) приведены в табл. 6 и 7. Существует другая возможность определения валовых коэффициентов сокристаллизации — по уравнению (10). В этом случае можно определить  $D_{j/i, \alpha}^{вал}$  без данных прямых экспериментов по распределению компонентов между фазами системы [17].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета валовых коэффициентов сокристаллизации мы использовали, с одной стороны, данные по распределению компонентов между твердыми и жидкими фазами, а с другой — результаты исследования растворимостей чистых твердых фаз. Обрабатывая результаты разных серий опытов, необходимо быть уверенным в их непротиворечивости, ибо такое свойство экспериментальных данных дает возможность для получения достоверных выводов при интерпретации результатов опытов. Информация, получаемая при гидротермальной кристаллизации, используется для оценки растворимостей сульфидов и форм нахождения металлов в водно-солевых растворах при повышенных температурах и давлениях [9, 10]. Данные по растворимости применимы для определений условий кристаллизации твердых фаз из гидротермальных растворов [2]. Необходимо также отметить, что определение растворимости сульфидов как труднорастворимых соединений при повышенных температурах и давлениях — весьма сложная задача, поэтому любая возможность оценить или согласовать растворимости этих твердых фаз должна быть использована.

Из уравнений (8), (10) и (13) можно получить

$$\frac{N_{M^j S}}{N_{M^i S}} \cdot \frac{f_{M^j S}}{f_{M^i S}} \cdot \frac{c_{M^j}}{c_{M^i}} = \frac{S_{M^i S}^2}{S_{M^j S}^2} \quad (24)$$

Так как в левой части этого равенства содержатся величины, определяемые в опытах по распределению  $M^i$  и  $M^j$  между твердой фазой ( $M^i, M^j$ )S и водными растворами, а в правой — параметры, фиксируемые в экспериментах по определению растворимости чистых  $M^i S$  и  $M^j S$ , то выражение (24) является в принципе согласующим уравнением для указанных серий опытов. Данные по распределению кадмия между галенитом и водными растворами, а также значения растворимостей галенита и гринокита, например, хорошо согласуются по (24) [8]. Однако такое согласование требует знания термодинамики твердых растворов и представляет собой достаточно сложную процедуру. Все же существует возможность получения необходимых данных при проведении опытов в системе  $M^i S + c_{M^j} +$  водно-солевой фон: при последовательном увеличении  $c_{M^j}$  удается зафиксировать такое значение, равное  $c_{M^j}^k$ , при котором образуется ассоциация  $(M^i, M^j)S + (M^j, M^i)S$  (для твердых растворов предполагается ограниченная смешимость). Если в ассоциации с  $(M^i, M^j)S$  кристаллизует-



Согласование данных по растворимости галенита и гринокита по уравнению (28),  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1000$  атм

Состав водной фазы, $m/1000$ г $\text{H}_2\text{O}$	$c_{\text{Cd}}^h$ , $m/1000$ г $\text{H}_2\text{O}$	$S_{\text{PbS}}/S_{\text{CdS}}^2$ по (28)	$S_{\text{PbS}}/S_{\text{CdS}}^2$ эксперимент
1,711 NaCl + 0,110HCl	0,022	46	83
0,560 $\text{NH}_4\text{Cl}$	0,022	46	40
1,421 $\text{NH}_4\text{Cl}$	0,041	24	29
2,060 $\text{NH}_4\text{Cl}$	0,071	14	16

ся практически чистая фаза  $(M^j)\text{S}$  (случай, характерный для изученных нами систем [7]), то необходимость определения коэффициентов активности компонента  $M^j\text{S}$  в твердом растворе  $(M^i, M^j)\text{S}$  отпадает, так как в равновесии с твердым раствором находится чистая фаза  $M^j\text{S}$ , в которой  $a_{M^j\text{S}} = 1$ . Рассмотрим этот случай более подробно. Для равновесия чистых  $\text{PbS}$  и  $\text{CdS}$  с одним и тем же  $\text{CP}$  при постоянных температуре и давлении можно записать:

$$Q_{\text{PbS}}/Q_{\text{CdS}} = S_{\text{PbS}}^2/S_{\text{CdS}}^2, \quad (25)$$

где  $Q$  — параметр, характеризующий данный  $\text{CP}$  и определяемый из

$$Q_i = \frac{c_{M^i\text{S}}}{a_{M^i\text{S}}}. \quad (26)$$

Рассмотрим далее опыты по распределению кадмия в системе  $\text{PbS} - \text{CdCl}_2$ —водно-солевой фон, проведенные в таком же  $\text{CP}$ , что и эксперименты по определению растворимости, при тех же температуре и давлении. С повышением исходной концентрации кадмия в растворе увеличивается и концентрация  $\text{CdS}$  в кристаллизующемся галените, вплоть до насыщения сульфида свинца кадмием, в момент которого образуется ассоциация галенит + гринокит, при  $c_{\text{Cd}} = c_{\text{Cd}}^h$ . В этом случае для равновесия  $(\text{Pb,Cd})\text{S} + \text{CdS}$  может быть записано

$$Q_{\text{PbS}} = \frac{c_{\text{Pb}}^h c_{\text{S}}^h}{a_{\text{PbS}}^{\text{Gn}}}, \quad Q_{\text{CdS}} = \frac{c_{\text{Cd}}^h \cdot c_{\text{S}}^h}{a_{\text{CdS}}^{\text{Gr}}}.$$

Так как активности сульфидов свинца и кадмия в галените и гриноките известны [4], а  $c_{\text{Pb}}^h = S_{\text{PbS}}$ , то из двух последних уравнений следует, что

$$Q_{\text{PbS}}/Q_{\text{CdS}} = S_{\text{PbS}}/c_{\text{Cd}}^h. \quad (27)$$

Тогда из равенств (25) и (27) получается уравнение

$$S_{\text{PbS}}/S_{\text{CdS}}^2 = 1/c_{\text{Cd}}^h, \quad (28)$$

которое связывает растворимости чистых сульфидов свинца и кадмия с параметром  $c_{\text{Cd}}^h$ , определяемым в опытах по гидротермальной кристаллизации. Расчеты по уравнению (28) вместе с экспериментальными значениями растворимостей приведены в табл. 8. Из этих данных видно, что величины  $S_{\text{PbS}}/S_{\text{CdS}}^2$ , полученные разными способами, хорошо согласуются между собой. С другой стороны, такое совпадение означает, что равенство (28) может быть использовано и для оценки растворимости твердых фаз через параметр  $c_{M^j}^h$ .

Таблица 9

Растворимость  $ZnS$  и величины  $D_{Zn/Pb, a}^{вал}$ ,  $T = 400^\circ C$   
 $P = 1000$  атм

Состав раствора	$c_{Zn}^k$	$S_{ZnS}$	$D_{Zn/Pb, a}^{вал}$ по (30)
0,560 $NH_4Cl$	0,11	0,059	0,27
2,060 $NH_4Cl$	0,48	0,205	0,18

Для распределения цинка между галенитом и водными растворами (по аналогии с кадмием) при тех же условиях записывается выражение

$$S_{PbS}/S_{ZnS}^2 = 1/c_{Zn}^k, \quad (29)$$

где  $c_{Zn}^k$  — концентрация хлорида цинка в растворе в опытах по гидротермальной кристаллизации, при которой в системе  $PbS-ZnCl_2$  — раствор фиксируется появление ассоциации галенит+сфалерит. По величинам  $S_{PbS}$  и  $c_{Zn}^k$  могут быть определены растворимости сфалерита, а по уравнению

$$D_{Zn/Pb, a}^{вал} = S_{PbS}^2/S_{ZnS}^2 \quad (30)$$

— идеализированный валовый коэффициент сокристаллизации цинка. Исходные данные и полученные по (29) и (30) величины представлены в табл. 9.

Как уже указывалось,  $D_{Cd/Pb, a}^{вал}$  остается практически постоянным при вариациях физико-химических условий, что справедливо и для  $D_{Cd/Pb}^{вал}$  [8]. Для распределения цинка характерна существенная зависимость  $D_{Zn/Pb}^{вал}$  от концентрации фонового электролита, хотя  $D_{Zn/Pb, a}^{вал}$  остается практически постоянной величиной при постоянных температуре и давлении. Значение идеализированного валового коэффициента сокристаллизации кадмия и цинка может быть определено по уравнению

$$D_{Cd/Zn, a}^{вал} = D_{Cd/Pb, a}^{вал}/D_{Zn/Pb, a}^{вал} \quad (31)$$

Результаты показывают (табл. 10), что  $D_{Cd/Zn, a}^{вал}$  незначительно меняется при изменениях концентраций фонового электролита.

Параметр  $D_{Mn/Pb, a}^{вал}$  рассчитан нами с большей погрешностью, чем остальные коэффициенты сокристаллизации. Это обусловлено сложностью определений содержаний марганца в сульфиде свинца и значительной неопределенностью в величинах коэффициентов активности  $MnS$  в галените [4]. Однако выводы о закономерностях распределения этого элемента сделать можно. Коэффициенты  $D_{Mn/Pb, a}^{вал}$  и  $D_{Mn/Pb}^{вал}$  остаются практически постоянными при фиксированной температуре, меняющемся солевом фоне раствора и концентрациях фоновых электролитов, но в отличие от кадмия для марганца характерно уменьшение обоих валовых коэффициентов со-

Таблица 10

Результаты расчета величин коэффициента сокристаллизации,  $T = 400^\circ C$ ,  $P = 1000$  атм

Состав раствора, $m/1000$ г $H_2O$	$D_{Cd/Pb, a}^{вал}$	$D_{Zn/Pb, a}^{вал}$	$D_{Cd/Zn, a}^{вал}$
0,560 $NH_4Cl$	1,6	0,3	5,3
2,060 $NH_4Cl$	0,9	0,2	4,5

Растворимость алабандина в водно-хлоридных растворах,  $P = 1000$  атм

$T, ^\circ\text{C}$	Состав раствора, $m/1000$ г		$D_{\text{Mn/Pb},a}^{\text{вал}}$	$D_{\text{Mn/Cd},a}^{\text{вал}}$	Растворимость, $\text{MnS},$ $m/1000$ г $\text{H}_2\text{O}$
	NaCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$			
300	—	0,560	0,00012	—	0,3
350	—	1,121	0,0011	—	0,6
400	3,422	0,560	0,014	—	0,4
	—	0,560	0,008	—	0,3
	—	2,060	0,018	—	0,6
	3,422	0,560	—	0,045	0,4
	—	0,560	—	0,0069	0,3

кристаллизации при понижении температуры. В координатах  $\lg D - 1/T$  обе зависимости могут быть описаны линейными уравнениями

$$\lg D_{\text{Mn/Pb},a}^{\text{вал}} = \frac{-7800}{T \text{ К}} + 9,6, \quad (32)$$

$$\ln D_{\text{Mn/Pb}}^{\text{вал}} = \frac{-8300}{T \text{ К}} + 7,8. \quad (33)$$

По данным о распределении кадмия и марганца при их совместном нахождении в системе (учитывая независимость вхождения этих элементов в галенит) могут быть получены соответствующие коэффициенты сокристаллизации по уравнениям

$$D_{\text{Mn/Cd}}^{\text{вал}} = D_{\text{Mn/Pb}}^{\text{вал}} / D_{\text{Cd/Pb}}^{\text{вал}}, \quad (34)$$

и

$$D_{\text{Mn/Cd},a}^{\text{вал}} = D_{\text{Mn/Pb},a}^{\text{вал}} / D_{\text{Cd/Pb},a}^{\text{вал}}. \quad (35)$$

Оба коэффициента сокристаллизации существенно зависят от температуры.

Имеющаяся информация позволяет оценить растворимость сульфида марганца из равенства

$$D_{\text{Mn/Pb},a}^{\text{вал}} = S_{\text{PbS}}^2 / S_{\text{MnS}}^2.$$

Определение растворимости сульфида марганца по двум последним уравнениям дает независимые друг от друга оценки (табл. 11), поскольку рассматриваются разные серии опытов по распределению элементов. Так как величины идеализированных коэффициентов для марганца рассчитаны со значительной погрешностью, полученные значения растворимости сульфида марганца в хлоридных растворах являются только оценочными. Однако они совпадают между собой и говорят о том, что растворимость алабандина на порядок превышает таковую для остальных изученных сульфидов.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований установлены коэффициенты сокристаллизации кадмия, марганца и цинка для системы галенит — раствор. Полученная информация обладает достаточной надежностью, взаимосогласована и может быть рекомендована для геохимических исследований. Конкретные формы использования данных по сокристаллизации неоднократно обсуждались [14], возможности же проведения реконструкций валового состава рудообразующих растворов (с использованием части приводимых в работе данных) были продемонстрированы ранее [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М.: Атомиздат, 1972. 72 с.
2. Вильке К. Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра. 600 с.

3. Гелетий В. Ф. Растворимость галенита в растворах хлористого аммония при повышенных температурах и давлениях.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск, 1977, с. 185—189.
4. Гелетий В. Ф. Коэффициенты активности CdS и MnS в сульфидах свинца и цинка. Рукопись деп. в ВИНТИ, г. Люберцы, 16.04.81, № 1722—81 Деп. 18 с.
5. Гелетий В. Ф., Пастушкова Т. М. Распределение марганца между сульфидом свинца и растворами хлоридов натрия и аммония при температурах 300° и 400°С и давлении 1000 атм.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск, 1979, с. 201—204.
6. Гелетий В. Ф., Чернышев Л. В. Установка типа «качающаяся» печь.— В кн.: Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982, с. 128—132.
7. Гелетий В. Ф., Чернышев Л. В., Пастушкова Т. М. Распределение кадмия и марганца между галенитом и сфалеритом.— Геол. рудн. месторожд., 1979, № 6, с. 66—75.
8. Гелетий В. Ф., Чернышев Л. В., Пастушкова Т. М. Исследование равновесий твердых фаз системы PbS—CdS с водно-солевыми растворами при повышенных температурах и давлениях.— Геохимия, 1981, № 10, с. 1463—1481.
9. Дронов А. В., Ганеев И. Г. О поведении сульфида кадмия в гидротермальных условиях (экспериментальные данные).— Геол. рудн. месторожд., 1968, № 6, с. 75—86.
10. Икорникова Н. Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М.: Наука, 1975. 224 с.
11. Колонин Г. Р. О комплексных соединениях серебра, висмута и свинца со смешанными лигандами и возможностях учета их роли в гидротермальном рудообразовании.— В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1978, с. 170—176.
12. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Соотношения основных термодинамических параметров для части системы H<sub>2</sub>O—NaCl.— Геохимия, 1961, № 2, с. 133—142.
13. Литвин Б. Н., Тулес Д. А. Аппаратура для гидротермального синтеза и выращивания монокристаллов.— В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 193—202.
14. Мелихов И. В., Меркулова М. С. Сокристаллизация. М.: Химия, 1975. 279 с.
15. Ратнер А. П. К теории распределения электролитов между твердой кристаллической и жидкой фазой.— В кн.: Труды Государственного радиевого института. Т. 2. Л., 1933, с. 67—73.
16. Самойлович Л. А. Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: изд. ВНИИСИМС, 1969. 46 с.
17. Чернышев Л. В. К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава.— Геохимия, 1980, № 6, с. 787—797.
18. Яцмирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
19. Bethke P. M., Barton P. B. Jr. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals.— Econ. Geol., 1971, v. 66, № 1, p. 140—163.
20. Holsen W. L., Kennedy G. C. Properties of water. Part V.— Am. J. Sci., 1959, v. 257, № 1, p. 62—86.
21. Kennedy G. C. Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressures.— Am. J. Sci., 1950, v. 248, № 3, p. 540—564.
22. Nriagu J. O. Experimental investigation of a portion of the system PbS—NaCl—H<sub>2</sub>O at elevated temperatures.— Am. J. Sci., 1971, v. 271, № 2, p. 157—170.

—◆—

Г. Р. Колонин, Ю. В. Лаптев, О. В. Артеменко

### ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ГАЛЕНИТА

Галенит уже 30 лет [23] используется как модельный минерал, на котором многие авторы пытались анализировать условия переноса и отложения рудного вещества природными растворами [2, 17, 18, 20, 22, 30 и др.]. Значительно меньше исследований посвящено экспериментальному определению растворимости сульфида серебра [11, 19, 32]. По дан-

ным работы [11] Р. П. Рафальским [17] была выполнена оценка констант устойчивости гидросульфидных комплексов серебра при повышенных температурах, а константы его хлорокомплексов в широком интервале условий определены в [7] и [31]. Однако и сейчас целостная термодинамическая картина для равновесий сульфида серебра с гидротермальными растворами отсутствует, о чем свидетельствуют сведения, приведенные в недавнем обзоре Х. Барнса [25].

В галенитах природных месторождений довольно часто содержится серебро, которое во многих случаях извлекается при технологической переработке руд. Существует точка зрения, что серебро, заключенное в галенитах, может являться важным источником этого металла в рудах поздних серебряных и золото-серебряных стадий рудообразования. В то же время экспериментальные исследования, посвященные изучению и моделированию совместных процессов перераспределения серебра из серебросодержащих галенитов в гидротермальных условиях, нам неизвестны. Целью настоящей работы прежде всего являлась постановка таких экспериментов.

При обсуждении результатов этих экспериментов были не только проведены термодинамические расчеты растворимости  $PbS$  и  $Ag_2S$ , но и использован теоретический подход к проблеме равновесия раствора с минералами переменного состава, разработанный и осуществленный Л. В. Чернышевым [24], В. Ф. Гелетием и др. [5]. Отличительная особенность нашей системы — гораздо меньшее химическое и кристаллохимическое сходство между  $Pb$  и  $Ag$ , нежели между  $Pb$  и  $Cd$ . Предполагалось, что часть серебра в галените содержится в форме изоморфной примеси в его кристаллической структуре, другая часть — в виде гетерогенных вростков сульфидных минералов (аргентита, матильдита  $AgBiS_2$ , мнрагирита  $AgSbS_2$ , иных сульфосолей серебра) и самородного серебра. Основаниями для таких предположений служат экспериментально установленная способность галенита включать в свою структуру  $Ag$  в качестве изоморфной примеси [13, 27] и многочисленные минералогические и геохимические данные о присутствии в галените самостоятельных минералов серебра [6, 14, 16 и др.]. При изучении использовавшегося в экспериментах в качестве шихты галенита одного из месторождений Северо-Востока СССР, содержащего сотни г/т  $Ag$ , выяснено, что примерно треть его находится в изоморфной форме, а две трети — в виде микровключений собственных минералов серебра [1].

Сущность методики проведения экспериментов уже сообщалась нами [9]. Напомним, что для опытов применялись титановые автоклавы, футерованные фторопластом. После их закалки в воде раствор, полученный при взаимодействии с серебросодержащим галенитом или синтетическим сульфидом серебра, анализировался на содержание  $Ag$  и  $Pb$  (атомно-абсорбционным методом на приборе «Перкин-Эльмер-400»), а также на сульфидную серу.

Перед загрузкой в автоклавы шихта истиралась в яшмовой ступке. Величина навески — 150 мг. Учитывая количество растворителя ( $30 \pm 2$  мл) и полученные концентрации серебра, степень извлечения серебра в раствор обычно составляла  $0,1 + 10\%$  от его исходного количества и лишь в некоторых опытах в аргоновой среде достигала  $\sim 20\%$ .

В табл. 1 приведены результаты экспериментов с галенитом при заполнении автоклавов в атмосфере аргона, в табл. 2 — при работе с исходными растворами, содержавшими сероводород. В табл. 3 представлены данные по растворимости синтетического сульфида серебра, полученного методом пиросинтеза из особо чистых серебра и серы. Они иллюстрируются также рис. 1—3, на которых помимо экспериментальных данных нанесены и результаты термодинамических расчетов растворимости перечисленных минералов.

В процессе термодинамических расчетов концентрации металлов в растворе воспринимались как результат совокупности происходящих в нем процессов комплексообразования и выражались через функцию за-

коплексованности  $\Phi_M$  [10, 24]. Для раствора с несколькими лигандами ее можно представить как

$$\Phi_M = \sum_{L=A}^L \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i [A]^i. \quad (1)$$

В этой формуле  $\beta_i$  обозначает концентрационные константы устойчивости ступенчатых комплексов металла с конкретным типом лигандов вплоть до комплекса  $\beta_n$  с максимально возможным координационным числом  $n$ , тогда как  $[A]$  — свободная концентрация одного из типов лигандов. Совокупность потенциальных лигандов А, В, С и т. д., находящихся в растворе, образует множество L, по которому ведется второе суммирование.

Теперь запишем равновесие простого сульфида с раствором в виде базисного уравнения



При подавляющем преобладании «свободной» сульфидной серы над той ее частью, которая связана в комплексы с металлом М, в уравнении закона действия масс для реакции (2) можно выразить концентрацию незакомплексованного (акватированного) иона металла  $c_{M^{2+}}$  через его общую (валовую) концентрацию  $c_M$  и функцию закомплексованности

$$c_{M^{2+}} = \frac{c_M}{\Phi_M}. \quad (3)$$

Аналогичным образом концентрацию сульфид-иона  $c_{S^{2-}}$  выразим через общую концентрацию серы  $c_S$  и концентрацию иона водорода [23]:

$$c_{S^{2-}} = \frac{K_1 K_2 c_S}{K_1 K_2 + K_1 c_{H^+} + c_{H^+}^2}, \quad (4)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — первая и вторая константы диссоциации  $H_2S$ .

Таблица 1

Условия и результаты опытов с серебродержащим галенитом в 1-молярном растворе NaCl с добавками HCl и NaOH (заполнение автоклавов в аргонной атмосфере)

Дополнительные компоненты, мол/л	рН, до/после	Состав раствора после опыта, мол/л			$\frac{c_{Ag}/c_{Pb}^{(P-P)}}{lg \frac{N_{Ag_2S}}{N_{PbS}}^{(ТВ)}}$	
		$c_{H_2S}$	$lg c_{Pb}$	$lg c_{Ag}$		
200°C						
$10^{-3} HCl$	3,36/3,41	0,001	-2,8	-5,7	0,2	
	3,36/3,02	0,001	-2,8	-5,8	0,1	
	$5 \cdot 10^{-5} HCl$	5,07/5,53	0,001	-5,0	-7,4	0,7
		6,83/6,37	0,002	-5,5	-6,4	2,2
$10^{-4} NaOH$	6,83/6,13	0,001	-6,2	-6,1	3,2	
	9,87/9,24	0,001	-6,0	-5,7	3,4	
$2 \cdot 10^{-3} NaOH$	11,04/10,88	0,002	-5,9	-7,4	1,6	
300°C						
$10^{-3} HCl$	3,21/3,12	0,002	-2,5	-5,4	0,2	
	3,21/5,36	0,002	-2,8	-5,1	0,8	
$5 \cdot 10^{-5} HCl$	5,54/5,52	0,001	-3,0	-5,8	0,3	
	6,87/5,63	0,002	-2,9	-4,8	1,2	
	6,87/5,96	0,002	-3,1	-4,9	1,3	
	6,87/7,12	0,001	-5,5	-5,4	3,2	
$10^{-4} NaOH$	10,40/9,10	0,001	-5,3	-5,7	2,7	
	9,97/9,82	0,003	-4,9	-5,7	2,3	
$2 \cdot 10^{-3} NaOH$	11,37/11,31	0,002	-4,3	-6,9	0,5	

Условия и результаты опытов с серебросодержащим галенитом в 1-молярном растворе NaCl с добавками  $H_2S$  ( $n \cdot 10^{-2}$  мол/кг  $H_2O$ ), HCl, NaOH

Дополнительные компоненты мол/л	рН, до/после	Состав раствора после опыта, мол/л			$\frac{c_{Ag}}{N_{Ag_2S}} / \frac{c_{Pb}}{N_{PbS}}$ (р-р)
		$c_{H_2S}$	$Igc_{Pb}$	$Igc_{Ag}$	
200°C					
—	4,53/2,38	0,015	-4,0	-7,6	-0,5
	4,53/2,58	0,030	-3,9	-7,6	-0,6
$10^{-3}NaOH$	6,47/6,27	0,022	-6,5	-7,0	2,6
$10^{-2}NaOH$	7,81/8,20	0,035	-7,3	-6,6	3,8
$5 \cdot 10^{-2}NaOH$	10,6/10,06	0,034	-7,9	-7,7	3,3
	10,6/10,28	0,048	-6,6	-7,6	2,1
$10^{-1} NaOH$	11,67/11,14	0,085	-6,1	-7,6	1,6
300°C					
$10^{-5} HCl$	3,46/2,34	0,004	-3,1	-7,7	-1,5
	3,46/2,36	0,005	-3,3	-7,6	-1,2
$10^{-3} NaOH$	5,20/5,52	0,020	-5,9	-6,8	2,2
$10^{-2} NaOH$	6,81/7,74	0,020	-6,1	-6,2	3,0
$5 \cdot 10^{-2} NaOH$	7,82/8,35	0,026	-7,0	-6,2	3,9
$10^{-1} NaOH$	10,3/9,41	He опр.	-6,4	-6,7	2,8
	11,54/11,66	0,033	-6,3	-6,8	2,6
	11,54/11,65	0,033	-6,4	-6,8	2,7

Теперь, учитывая возможность нахождения закомплексованности металла  $F_M$  по уравнению (1), мы приходим к удобному способу расчета общей концентрации металла в растворе в равновесии с его сульфидом по совокупности констант комплексообразования [8]. Попутно заметим, что в этой работе используется более сложная форма уравнения (1), предусматривающая образование комплексов со смешанными лигандами.

Подчеркнем, что применение в расчетах всех приводимых здесь и далее уравнений требует соблюдения одного из двух условий: 1) общая концентрация сульфидной серы в растворе много выше общей концентрации металла; 2) комплексообразования данного металла с серой не происходит. Другими словами, в растворе должны выполняться условия «сложного растворителя» [4, 24], ибо в противном случае концентрация серы становится функцией концентрации металла и вид формул резко осложняется.

Использованные константы устойчивости комплексов Pb и Ag сведены в табл. 4. Остальные величины взяты из справочника [12]. Проведенная оценка возможного вклада гидрокомплексов серебра в общую концентрацию металла показала, что при имевших место концентрациях сульфидной серы ими можно пренебречь во всем интервале рН.

Переход от термодинамических констант к концентрационным, соответствующим одномолярному раствору NaCl, выполнен по уравнению Дебая — Хюккеля (по его расширенной формуле с тремя параметрами). Ионная сила раствора для повышенных температур рассчитывалась с учетом ассоциации части ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  в нейтральные молекулы NaCl на основании данных, имеющихся в работе [28], и составляла 0,86 при 200 и 0,50 при 300°C.

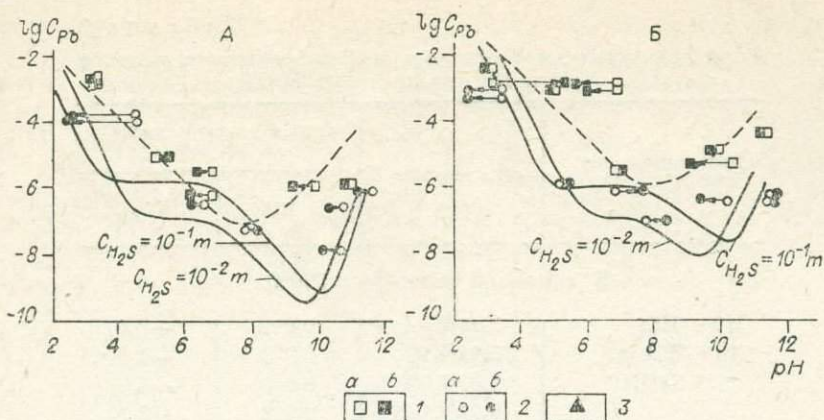


Рис. 1. Зависимости концентраций свинца в растворах от pH при взаимодействии Ag-галенита с одномолярным NaCl при температурах 200° (А) и 300°С (Б) по экспериментальным и расчетным данным для концентраций H<sub>2</sub>S 10<sup>-2</sup> и 10<sup>-1</sup> мол/кг H<sub>2</sub>O, а также для стехиометрического растворения (штриховая линия).

1 — экспериментальные данные для опытов в аргоновой атмосфере относительно измеренных при комнатной температуре начальных (α) и конечных (β) значений pH растворов; 2 — то же в сероводородных растворах при интервале C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> = (0,5 ÷ 5) × 10<sup>-2</sup> мол/кг H<sub>2</sub>O; 3 — опыты при заполнении автоклавов на воздухе и без введения сероводорода.

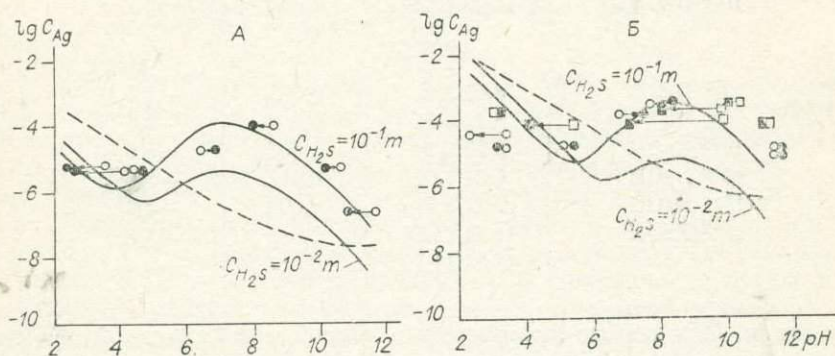


Рис. 2. Зависимости концентраций серебра в растворах от pH при взаимодействии сульфида серебра с одномолярным NaCl при температурах 200 (А) и 300°С (Б) по экспериментальным и расчетным данным для концентраций H<sub>2</sub>S 10<sup>-2</sup> и 10<sup>-1</sup> мол/кг H<sub>2</sub>O, а также стехиометрического растворения (штриховая линия).

Усл. обозн. см. на рис. 1.

В соответствии с двумя типами экспериментов (в аргоновой атмосфере без введения сероводорода и в присутствии его избытка) результаты расчетов представлены также в двух вариантах. В первом из них концентрации металлов вычислены при условии стехиометрического (конгруэнтного) растворения сульфидов. Контрольные расчеты показали, что из-за низкой концентрации сульфидной серы связывания ее в комплексы не происходит. Во втором случае задавалась избыточная концентрация сульфидной серы, равная 10<sup>-2</sup> или 10<sup>-1</sup> г·ат/кг H<sub>2</sub>O, т. е. считалось, что концентрации металла и серы являются функциями, не зависимыми друг от друга.

Для получения возможности сопоставления экспериментальных и расчетных данных концентрации свинца и серебра при измеренных значениях pH были условно нанесены на шкалу высокотемпературных pH. Это является определенным упрощением, поскольку необходимы пересчеты pH, измеренных при комнатных температурах, на высокотемператур-

Условия и результаты опытов с  $\text{Ag}_2\text{S}$  в 1-молярном растворе  $\text{NaCl}$  с добавками  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ 

Дополнительные компоненты, мол/л	рН, до/после	Состав раствора после опыта, мол/л	
		$\text{H}_2\text{S}$	$\lg c_{\text{Ag}}$
В аргонной атмосфере, 300°C			
$10^{-3} \text{ HCl}$	3,21/3,24	0,002	-3,6
$10^{-5} \text{ HCl}$	5,54/4,19	0,003	-4,1
$10^{-4} \text{ NaOH}$	9,97/7,08	0,002	-4,0
	9,97/8,10	0,002	-3,7
$5 \cdot 10^{-4} \text{ NaOH}$	10,40/10,03	0,003	-3,6
$2 \cdot 10^{-3} \text{ NaOH}$	11,37/11,29	0,006	-4,2
С введением в раствор $\text{H}_2\text{S}$ ( $n \cdot 10^{-2}$ мол/кг $\text{H}_2\text{O}$ ) 200°C			
$10^{-5} \text{ HCl}$	3,60/2,50	0,017	-5,3
—	4,53/2,52	0,009	-5,3
	4,53/4,57	0,008	-5,3
$10^{-2} \text{ NaOH}$	6,47/6,75	0,011	-4,8
$2 \cdot 10^{-2} \text{ NaOH}$	8,60/8,05	0,016	-4,0
$5 \cdot 10^{-2} \text{ NaOH}$	10,6/10,22	0,013	-5,3
$10^{-1} \text{ NaOH}$	11,67/10,83	0,020	-6,7
300°C			
$10^{-5} \text{ HCl}$	3,46/2,42	0,003	-4,4
	3,46/3,34	0,002	-4,8
$10^{-3} \text{ NaOH}$	5,20/5,50	0,007	-4,8
$10^{-2} \text{ NaOH}$	6,81/7,61	0,012	-3,9
$2 \cdot 10^{-2} \text{ NaOH}$	7,81/8,51	0,009	-3,6
$10^{-1} \text{ NaOH}$	11,54/11,74	0,018	-5,0
	11,54/11,79	0,017	-5,0

ные условия. Ожидаемые отклонения в кислой и нейтральной области не выходят за пределы единицы шкалы рН, но должны проявляться более сильно в щелочных растворах, где рН в значительной степени определяется ионным произведением воды, которое при переходе к температурам 200 и 300°C увеличивается на три порядка.

Данные для свинца позволяют сделать следующие основные выводы (см. рис. 1).

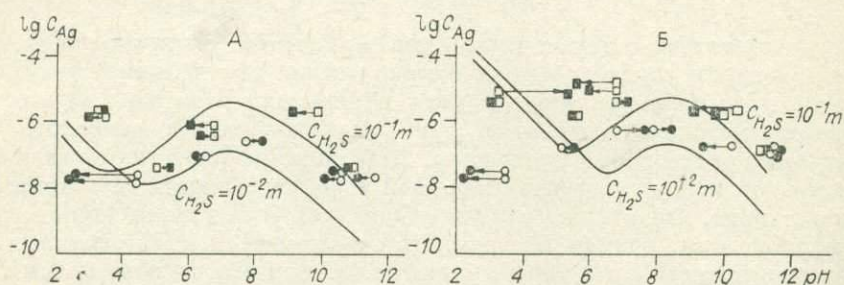


Рис. 3. Зависимости концентраций серебра в растворах от рН при взаимодействии  $\text{Ag}$ -галенита с одномолярным  $\text{NaCl}$  при температурах 200 (А) и 300°C (Б). Расчетные кривые построены для  $N_{\text{Ag}_2\text{S}} = 10^{-3,1}$  и концентраций  $\text{H}_2\text{S} = 10^{-2}$  и  $10^{-1}$  мол/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Усл. обозн. см. на рис. 1.

Таблица 4

Логарифмы термодинамических констант устойчивости комплексов Pb(II) и Ag(I), использованные при расчетах

Состав комплекса	T°, C		Источник
	200	300	
PbCl <sup>+</sup>	2,14	3,90	[18]
PbCl <sub>2</sub> <sup>°</sup>	4,07	5,76	
PbCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,49	6,74	
PbOH <sup>+</sup>	7,58	8,31	
Pb(OH) <sub>2</sub> <sup>°</sup>	10,95	12,68	[21]
Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13,33	13,90	
Pb(HS) <sub>2</sub> <sup>°</sup>	12,94	(13,76)	
Pb(HS) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S <sup>°</sup>	12,91	14,30	Рассчитано по [26]
AgCl <sup>°</sup>	2,87	3,50	
AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,60	5,40	[31]
AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,70	—	
Ag(HS) <sup>°</sup>	9,0	(6,9)	
Ag(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12,2	(11,6)	[17]

Примечание. В скобках отмечены значения констант, полученные нами путем экстраполяции.

1. Как по экспериментальным, так и по расчетным данным кривые изменения концентрации Pb в растворах в зависимости от pH имеют минимум в щелочных растворах, который при избытке сероводорода смещается в более щелочную область и становится более глубоким.

2. На кривых стехиометрического растворения и в опытах в аргоновой среде концентрации Pb при 300°C, как правило, примерно на порядок выше, чем при 200°C. Для растворов с избытком сероводорода температурные различия в области близонейтральных pH практически отсутствуют.

3. Экспериментальные точки для опытов в аргоновой атмосфере соответствуют расчетным кривым для случая стехиометрического растворения.

4. В сероводородных растворах экспериментальные концентрации Pb в кислых и щелочных условиях обычно более чем на порядок ниже полученных в опытах в аргоновой атмосфере\*. В околонеutralных же растворах подобные различия невелики, что связано с существенным вкладом гидросульфидных комплексов в общую растворимость PbS для сероводородных растворов в этих условиях.

5. В целом полученные экспериментальные данные соответствуют результатам наших термодинамических расчетов, которые, в свою очередь, для кислых растворов хорошо согласуются с данными Р. П. Рафальского и А. М. Масаловича. Для близонейтральных и щелочных растворов подобное сопоставление проведено нами впервые. Особое значение, с нашей точки зрения, имеет прямое экспериментальное подтверждение отрицательного влияния сульфидной серы на концентрацию Pb в кислых и щелочных растворах; подобный вывод для кислых растворов был сделан также и в работе [18].

\* При заполнении автоклавов в воздушной среде в близонейтральных — слабощелочных растворах концентрации Pb примерно на 2 порядка выше, за счет чего исчезает минимум на кривой и зависимость  $c_{Pb}$  от pH приобретает линейный характер [9]. Мы склонны объяснить это доминированием в присутствии кислорода вместо реакции (2) процесса растворения с окислением сульфидной серы в сульфатную. Дополнительные данные в пользу подобной точки зрения представлены нами в работе [29].

Теперь рассмотрим результаты сопоставления экспериментальных и расчетных данных для синтетического сульфида серебра (см. рис. 2).

1. При избытке в растворе сульфидной серы как расчетные, так и экспериментальные кривые имеют отчетливый максимум концентрации серебра в умеренно щелочных растворах, что (наряду с весьма высокими концентрациями Ag в близнеутральных — щелочных растворах с избытком серы) однозначно указывает на преобладание в этих условиях его гидросульфидных комплексов.

2. Переход от 200 к 300°C характеризуется не столько повышением концентрации Ag, сколько смещением рассчитанного максимума к более щелочным растворам.

3. Экспериментальные точки для сульфидных растворов достаточно хорошо повторяют конфигурацию расчетных кривых, хотя и оказываются лежащими в среднем на 1 лог. единицу выше значений, вычисленных для аналогичных концентраций  $H_2S$ , хорошо соответствуя кривой для  $c_{H_2S} = 10^{-1}$  мол/кг  $H_2O$ . Исключение составляют лишь точки для 300°C в кислой области растворов, которые располагаются ниже расчетной кривой.

4. Концентрации Ag в растворах после экспериментов в аргоновой атмосфере незначительны и не во всех случаях превышают таковые для опытов при избытке сероводорода. Кроме того, в отличие от Pb они совершенно не описываются теоретической кривой для случая стехиометрического растворения, что при фиксирующемся в растворах избытке сульфидной серы может указывать на частичное преобразование сульфида в металлическое серебро.

Экспериментальные данные (см. рис. 3) по содержанию Ag в растворах после экспериментов с серебросодержащим галенитом сравниваются с расчетными кривыми для идеального твердого раствора  $Ag_2S$  в  $PbS$ , в котором молярная доля  $Ag_2S$  составляет  $10^{-3,1}$ . Это соответствует допущению о нахождении всего серебра в качестве изоморфной примеси в кристаллической решетке использовавшегося минерала, в то время как экспериментальные данные для синтетического сульфида серебра (см. рис. 2) сопоставлялись с расчетами для чистого сульфида, т. е. для  $N_{Ag_2S} = 1$ . Расчетные кривые на рис. 2 и 3 совершенно одинаковы по конфигурации и только смещены относительно друг друга на соответствующую величину (1,5 лог. ед.) по оси ординат. Экспериментальные точки для Ag-галенита в условиях введения избыточного сероводорода, за исключением сильно-кислых и сильнощелочных растворов, лежат близко именно к расчетным кривым для  $c_{H_2S} = 10^{-2}$  мол/кг  $H_2O$ , достаточно хорошо представляющим концентрацию сульфидной серы в этих экспериментах (см. табл. 2). Тем самым их относительное положение весьма существенно отличается от положения обсуждавшихся выше точек для чистого  $Ag_2S$ , которые лучше соответствовали расчетной кривой для  $c_{H_2S} = 10^{-1}$  мол/кг  $H_2O$ .

Постоянно заниженные экспериментальные концентрации серебра (и свинца) в кислых растворах мы склонны объяснять частичным выпадением из них металлов в виде закалочных фаз. Подобные факты были обнаружены при гидротермальных экспериментах с сульфидами  $Bi$  и  $Cu$  [15]. С другой стороны, регулярно завышенные относительно расчетных кривых концентрации серебра в щелочных растворах, как и более высокое положение всех точек для опытов в аргоновой среде, можно объяснить предполагаемым образованием в шихте более растворимого в определенных условиях металлического серебра, являющегося продуктом нестехиометрического растворения сульфида серебра или серебряной компоненты галенита.

Сопоставление между собой расчетных данных для случаев нестехиометрического (при  $c_{H_2S} = 10^{-1}$  или  $10^{-2}$  мол/кг  $H_2O$ ) и стехиометрического (штриховые линии) растворения  $PbS$  (см. рис. 1) и  $Ag_2S$  (см. рис. 2) указывает на более высокую растворимость галенита практически во всем

интервале рН. Это обеспечит преобладание в растворах сульфидной серы над серебром, позволит использовать уравнения (1)—(4) в тех опытах с Ag-галенитом, в которых первоначально отсутствовал избыток  $H_2S$ .

Составы растворов, экспериментально полученных после их взаимодействия с Ag-галенитом, можно попытаться рассмотреть в качестве носителей информации о характере нахождения серебра в твердой фазе и о степени идеальности предполагаемого твердого раствора  $Ag_2S$  в  $PbS$ . Для этого удобно и целесообразно использовать теоретический подход, разработанный Л. В. Чернышевым [24] и осуществленный В. Ф. Гелетием и др. [5]. Допустив, что все количество серебра в изучавшемся минерале находится в виде твердого раствора, мы получаем возможность связать соотношение общих (валовых) концентраций серебра и свинца в водном растворе с их мольными долями в твердой фазе следующим уравнением:

$$\frac{c_{Ag}^2}{c_{Pb}} D_{Pb/Ag}^{вал} = \frac{N_{Ag_2S}}{N_{PbS}}, \quad (5)$$

в котором  $D_{Pb/Ag}^{вал}$  — валовый коэффициент сокристаллизации (разделения)\*. Соотношение между этим коэффициентом и «идеализированным валовым коэффициентом сокристаллизации»  $D_{Pb/Ag,a}^{вал}$  (в дальнейшем индекс  $Pb/Ag$  для краткости опускается) определяется как

$$D^{вал} = D_a^{вал} \frac{f_{PbS}}{f_{Ag_2S}}, \quad (6)$$

где через  $f$  обозначены коэффициенты активности сульфидов свинца и серебра в твердом растворе. Поскольку можно принять, что в Ag-галените  $N_{PbS}$  и  $f_{PbS} = 1$ , приходим к уравнению

$$f_{Ag_2S} = \frac{D_a^{вал}}{D^{вал}}. \quad (7)$$

При известных из эксперимента концентрациях свинца и серебра в растворе и сделанном допущении о том, что все серебро в использованном галените изоморфно, т. е.  $\lg N_{Ag_2S} = -3,1$ , по уравнению (5) нетрудно вычислить  $D^{вал}$ . Таким образом, остается еще найти способ определить величину  $D_a^{вал}$ , т. е. валовый коэффициент сокристаллизации для гипотетической твердой фазы, в которой концентрации компонентов твердого раствора равны активностям, что возможно при условии  $f_{PbS} = f_{Ag_2S} = 1$ . Выход из положения — проведение экспериментов с синтетическим сульфидом серебра (для которого  $f_{Ag_2S} = 1$ ) и Ag-галенитом (где  $f_{PbS} \approx 1$ ) в идентичных условиях. Действительно, если физико-химические условия проведения параллельных опытов с твердым раствором и механической смесью чистых сульфидов  $Pb$  и  $Ag$  были бы тождественны, коэффициент  $D_a^{вал}$  можно заменить на следующее соотношение:

$$D_a^{вал} = \frac{a_{Ag_2S} \cdot c_{Pb}}{a_{PbS} \cdot c_{Ag}^2} = \frac{c_{Pb}^*}{c_{Ag}^{*2}}, \quad (8)$$

где  $c_{Pb}^*$  и  $c_{Ag}^*$  — концентрации свинца и серебра в растворе, равновесном с чистым галенитом и сульфидом серебра.

Предположив близость концентраций  $Pb$  в растворах, равновесных с чистым  $PbS$  и с использованным природным галенитом ( $c_{Pb} \approx c_{Pb}^*$ ), можем вывести более простое уравнение для практических расчетов. Действительно, переписав (7) как

$$\lg f_{Ag_2S} = \lg c_{Pb}^* - 2 \lg c_{Ag}^* - (\lg c_{Pb} - 2 \lg c_{Ag}) - \lg N_{Ag_2S} \quad (9)$$

\* Термины и условные обозначения соответствуют принятым Л. В. Чернышевым [24].

Экспериментальные данные и коэффициенты активности  $\text{Ag}_2\text{S}$  в серебросодержащем галените при  $\lg N_{\text{Ag}_2\text{S}} = -3,1$ .  $T = 300^\circ$ , 1-молярной раствор,  $\text{NaCl}$  (с заполнением автоклава в аргонной атмосфере)

Дополнительные компоненты, мол/л	pH, до/после	$c_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 10^3$ мол/л	$\lg c_{\text{Ag}}$	$\lg c_{\text{Ag}}^*$	$\lg f_{\text{Ag}_2\text{S}}$	$\lg D_{\text{Pb/Ag}}^{\text{вал}}$
$10^{-3}$ HCl	3,21/3,12	2	-5,4	—	-0,5	5,2
	3,21/3,24	2	—	-3,6		
$5 \cdot 10^{-5}$ HCl	5,54/5,52	1	-5,8	—	-0,3	5,5
	$10^{-5}$ HCl	3	—	-4,1		
$10^{-4}$ NaOH	10,40/9,10	1	-5,7	—	-0,3	3,0
	9,97/7,08	2	—	-4,0		
$10^{-4}$ NaOH	9,97/9,82	3	-5,7	—	-0,9	3,4
	9,97/8,10	2	—	-3,7		
$2 \cdot 10^{-3}$ NaOH	11,37/11,31	2	-6,9	—	-2,3	6,4
	11,37/11,29	6	—	-4,2		

и используя принятое допущение, можно записать:

$$\lg f_{\text{Ag}_2\text{S}} \approx 2(\lg c_{\text{Ag}} - \lg c_{\text{Ag}}^*) - \lg N_{\text{Ag}_2\text{S}}. \quad (9a)$$

Результаты расчетов на основании данных табл. 1—3 после разбивки экспериментов на пары, близкие по условиям их проведения, представлены в табл. 5 и 6.

В автоклавах, заполнявшихся в инертной аргонной атмосфере и без избытка сероводорода в растворе, природный серебросодержащий галенит предстает в виде твердого раствора, не слишком отличающегося от идеального. Действительно, уменьшение концентрации серебра в равновесном с ним водном растворе по сравнению с экспериментом с чистым  $\text{Ag}_2\text{S}$  в целом соответствует уменьшению в нем мольной доли  $\text{Ag}_2\text{S}$  (за исключением сильнощелочных условий). Четыре из вычисленных значений  $\lg f_{\text{Ag}_2\text{S}}$  находятся в интервале  $-0,5 \pm 0,4$  (см. табл. 5).

В опытах с сульфидными растворами систематические отрицательные значения коэффициента активности формально свидетельствуют о том, что серебро в природном галените «законсервировано» прочнее, чем в идеальном твердом растворе. В то же время эти отклонения от идеальности в большинстве случаев все-таки находятся в пределах точности проведенных расчетов, которая определяется как сделанными допущениями (например, использованием  $c_{\text{Ag}}^*$ ), так и не всегда удовлетворительной тождественностью условий в сравниваемых парах экспериментов. Последнее связано с тем, что в конечных растворах из параллельных опытов концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  могут различаться в 2—3 раза. Рассматривавшийся выше различный характер взаимодействия  $\text{Ag}$  и  $\text{Pb}$  с сульфидной серой может сильно изменить их соотношение.

Наиболее сомнительным является неучитываемое нами значение  $\lg f_{\text{Ag}_2\text{S}} = -2,3$  (см. табл. 5), поскольку разница концентраций  $\text{H}_2\text{S}$  в сравниваемых экспериментах различается в 3 раза, что могло, например, завязать  $c_{\text{Ag}}^*$ . Для данных, которые относятся к сероводородным растворам при температуре  $200^\circ\text{C}$  (см. табл. 6), при отбрасывании значения  $\lg f_{\text{Ag}_2\text{S}} = +1,3$  как полученного при концентрациях  $\text{H}_2\text{S}$ , различающихся более чем в 4 раза, оставшиеся четыре цифры укладываются в интервал  $\lg f_{\text{Ag}_2\text{S}} = -1,1 \pm 0,6$ . При температуре  $300^\circ\text{C}$  мы вынужденно исключаем два первых слишком низких значения, и искомую величину можно охарактеризовать интервалом  $-1,3 \pm 0,8$ .

Экспериментальные данные и коэффициенты активности  $\text{Ag}_2\text{S}$  в серебросодержащем галените при  $\lg N_{\text{Ag}_2\text{S}} = -3,1$  для 1-молярного раствора  $\text{NaCl}$  с  $\text{H}_2\text{S}$

Дополнительные компоненты, мол/л	pH, до/после	$c_{\text{H}_2\text{S}}, 10^3$ мол/л	$\lg c_{\text{Ag}}$	$\lg c_{\text{Ag}}^*$	$\lg f_{\text{Ag}_2\text{S}}$	$\lg D_{\text{Pb/Ag}}^{\text{вал}}$
200°C						
Нет	4,53/2,38	15	-7,6	—	-1,5	8,1
	4,53/4,57	8	—	-5,3		—
Нет	4,53/2,58	30	7,6	—	-1,5	8,2
	4,53/2,52	9	—	-5,3		—
$10^{-2}$ NaOH	7,81/8,20	35	-6,6	—	-0,5	2,8
	6,47/6,75	11	—	-4,8		—
$5 \cdot 10^{-2}$ NaOH	10,6/10,06	34	-7,7	—	-1,7	4,4
	10,6/10,22	13	—	-5,3		—
$10^{-1}$ NaOH	11,67/11,14	85	-7,6	—	+1,3	6,0
	11,67/10,83	20	—	-6,7		—
300°C						
$10^{-5}$ HCl	3,46/2,34	4	-7,7	—	-2,7	9,2
	3,46/3,34	2	—	-4,8		—
	3,46/2,36	5	-7,6	—	-3,3	8,8
	3,46/2,42	3	—	-4,4		—
$10^{-3}$ NaOH	5,20/5,52	20	-6,8	—	-0,9	4,6
	5,20/5,50	7	—	-4,8		—
$10^{-2}$ NaOH	6,81/7,74	20	-6,2	—	-1,5	3,2
	6,81/7,61	12	—	-3,9		—
$5 \cdot 10^{-2}$ NaOH	7,81/8,35	26	-6,2	—	-2,1	2,3
$2 \cdot 10^{-2}$ NaOH	7,81/8,51	9	—	-3,6		—
$10^{-1}$ NaOH	11,54/11,66	33	6,8	—	-0,5	4,2
	11,54/11,74	18	—	5,0		—
	11,54/11,65	33	6,8	—	-0,5	4,1
	11,54/11,79	17	—	5,0		—

Перейдем теперь к важным в геохимическом отношении выводам, следующим из полученных экспериментальных и расчетных данных. Форма кривых концентрации серебра и свинца в растворах, равновесных с изученными сульфидами, существенно различается для кислой и щелочной области pH. В кислых растворах она определяется доминированием хлорокомплексов и для обоих металлов имеет прямолинейный характер с отрицательным наклоном при повышении pH. Одинаковая в целом зависимость концентраций металлов от физико-химических параметров раствора приводит к близости валовых коэффициентов этих участков кривых в координатах  $\lg c_{\text{Me}} - \text{pH}$ .

В умеренно же щелочных растворах из-за полного преобладания гидросульфидных комплексов в балансе растворенных форм серебра коэффициент сокристаллизации серебра и свинца резко меняется в пользу накопления серебра в растворе. Это особенно хорошо видно на рис. 4, где нанесены приведенные в табл. 1, 2 логарифмы частного от деления отношения концентраций серебра и свинца в растворе на соответствующее отношение их концентраций (мольных долей) в  $\text{Ag}$ -галените. По своему смыслу (см. уравнение (5)) и наблюдаемым закономерностям (ср. табл. 1, 2 с табл. 5, 6) эти величины близки отрицательным логарифмам валовых коэф-

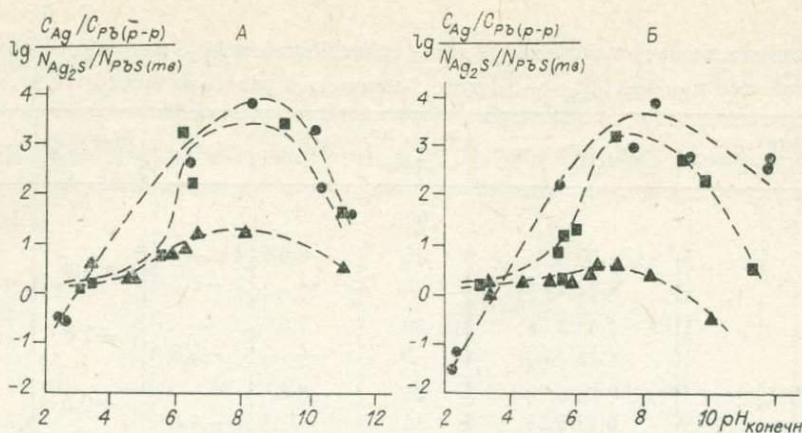


Рис. 4. Зависимости логарифмов коэффициентов извлечения серебра от конечных значений рН для разных серий опытов при 200 (А) и 300°С (Б). Усл. обозн. см. на рис. 1.

фициентов сокристаллизации. Они могут быть названы «коэффициентами извлечения» элемента-примеси, поскольку не осложнены квадратичной зависимостью для серебра и непосредственно указывают на способность раствора извлекать (экстрагировать) подчиненный компонент из твердой фазы. Вполне естественно, что максимум коэффициента извлечения соответствует минимуму коэффициента сокристаллизации.

При заполнении автоклавов в аргоновой атмосфере этот коэффициент в близнеutrальных — умеренно щелочных растворах достигает величин порядка  $10^2$ — $10^3$  (см. рис. 4, табл. 1, 2). Селективность извлечения серебра в целом еще более возрастает в растворах, содержащих избыточный сероводород, что объясняется не увеличением в них концентраций Ag, а уменьшением содержания Pb. В то же время приведенные здесь для сравнения результаты опытов с заполнением автоклавов на воздухе показывают, что для них коэффициенты извлечения близки нулю и практически не зависят от рН исходного раствора. По нашему мнению, это еще раз доказывает, что в присутствии кислорода растворение сульфидных минералов при соизмеримых количествах переходящей в раствор серы идет совсем по другой схеме, с образованием сульфат-иона [29].

Однако в применении к природным процессам высокие значения коэффициента извлечения являются необходимым, но не достаточным условием, обеспечивающим мобилизацию и переотложение значительных количеств рудного вещества. Не менее важен также уровень концентрации, достигаемый данным металлом (в нашем случае серебром). С этой точки зрения (см. табл. 1, 2), Ag-галенит предстает минералом, не очень перспективным на извлечение содержащегося в нем серебра. Действительно, только в опытах с заполнением автоклавов в аргоне концентрация Ag в растворе достигает величин порядка  $10^{-5}$  мол/л, или 0,  $n$  — 1 мг/л (см. табл. 1), которые, по мнению Х. Барнеса [25], являются достаточными, чтобы обеспечить рудоносность растворов в отношении этого металла, и приближаются к реально установленным в газовой-жидких включениях минералам золото-серебряных месторождений [3]. Вычисленный сравнительно высокий (около единицы) коэффициент активности  $Ag_2S$  в галените в этих условиях (см. табл. 5) также не будет препятствовать накоплению серебра в растворе.

В то же время при избыточном сероводороде в растворах (весьма возможная ситуация для природных процессов) даже при 300°С концентрации серебра в них уменьшаются до  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  мол/кг  $H_2O$  (см. табл. 2), что для обеспечения его мобилизации из галенита и переотложения требует уже огромного количества воды. Неблагоприятны также

(см. табл. 6) более низкие значения коэффициента активности  $\text{Ag}_2\text{S}$  в галените, полученные для этих опытов.

Поскольку же в сероводородных растворах, сосуществующих с чистым сульфидом серебра, его концентрации практически не опускались ниже геохимически значимой величины  $10^{-5}$  мол/кг  $\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 3), то именно собственные сульфиды серебра в случае их наличия в ранних минеральных ассоциациях представляются нам перспективным источником этого металла для более поздних стадий процесса рудообразования.

В теоретическом плане обнаруженный случай резкого изменения  $D_{\text{Pb/Ag}}^{\text{вал}}$  между  $\text{Ag}$ -галенитом и раствором в зависимости от их кислотности — щелочности означает, что «вывод об ожидаемой малой изменчивости валовых коэффициентов сокристаллизации в широких диапазонах изменений физико-химических условий» [5] не может распространяться на все гидротермальные системы; он ограничен рамками синхронных изменений растворимости однотипных соединений.

Так же, как и при спектрофотометрических исследованиях [29], в описываемых опытах по растворимости сульфидов условия заполнения автоклавов имеют существенное значение. Казалось бы, это противоречит выводу В. Ф. Гелетия и др. [5], установивших идентичность растворимости  $\text{CdS}$  и  $\text{PbS}$  при заполнении автоклавов на воздухе и в аргоновой атмосфере. Однако следует учитывать, что они работали с раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , получая растворимость порядка  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мол/л. Мы же столкнулись с соответствующим влиянием остаточного кислорода при растворимостях, составляющих величины  $< 10^{-3}$  мол/л, когда поправка на окисление сульфидной серы [18] начинает играть заметную или даже решающую роль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Артеменко О. В. Изучение процессов перегруппировки серебра и их роли в гидротермальном минералообразовании. Автореф. канд. дис. М., 1982. 24 с.
2. Баранова Н. Н. Физико-химические условия переноса свинца в гидротермальном процессе.— В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971, с. 173—196.
3. Баранова Н. Н., Козеренко С. В., Григорян С. С. и др. Экспериментальные данные о концентрации золота и серебра в гидротермальных растворах (по результатам анализа газово-жидких включений).— Геохимия, 1980, № 8, с. 1146—1157.
4. Белеванцев В. И., Пещевский Б. И. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука, 1978. 256 с.
5. Гелетий В. Ф., Чернышев Л. В., Пастушкова Т. М. Исследование равновесных твердых фаз системы  $\text{PbS}$ — $\text{CdS}$  с водно-солевыми растворами при повышенных температурах и давлениях.— Геохимия, 1981, № 10, с. 1463—1481.
6. Годовиков А. А. Минералы ряда висмутинов — галенит. Новосибирск: Наука, 1965. 188 с.
7. Иваненко В. В., Памфилова Л. А. Определение констант устойчивости хлоридных комплексов серебра методом растворимости при 60—160°.— Геохимия, 1975, № 4, с. 566—575.
8. Колонин Г. Р. О комплексных соединениях серебра, висмута и свинца со смешанными лигандами и возможностях учета их роли в гидротермальном рудообразовании.— В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1978, с. 178—180.
9. Колонин Г. Р., Артеменко О. В., Лаптев Ю. В., Сахарова М. С. Условия извлечения серебра в раствор из серебросодержащего галенита.— В кн.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1982, с. 49—55.
10. Колонин Г. Р., Птицын А. Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск: Наука, 1974. 103 с.
11. Мелентьев Б. Н., Иваненко В. В., Памфилова Л. А. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1968. 102 с.
12. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
13. Ненашева С. Н. Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. Новосибирск: Наука, 1975. 123 с.
14. Онтгов Д. О., Ниссенбаум П. Н., Органова Н. И. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букуинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе  $\text{PbS}$ — $\text{Ag}_2\text{S}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .— Геохимия, 1960, № 5, с. 414—426.
15. Птицын А. Б., Колонин Г. Р. Об условиях образования висмутовых сульфосолей

- меди.— В кн.: Сульфосоли и платиновые минералы. Труды XI съезда Международной минерал. ассоциации. М.: Наука, 1980, с. 90—99.
16. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: ИЛ, 1962. 1136 с.
  17. Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
  18. Рафальский Р. П., Масалович А. М. Экспериментальное определение констант нестойкости хлоридных комплексов свинца при повышенных температурах.— Геохимия, 1981, № 12, с. 1868—1885.
  19. Тредвелл В. Д., Гипенетрик Г. О растворимости сульфида серебра.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: ИЛ, 1954, с. 519—527.
  20. Тугаринов И. А. Экспериментальное изучение роли процесса гидролиза в гидротермальных системах, содержащих свинец и бериллий. Автореф. канд. дис. М., 1976. 26 с.
  21. Тугаринов И. А., Ганеев И. Г., Ходаковский И. Л. Экспериментальное определение констант гидролиза ионов свинца в водных растворах при температурах до 300°C.— Геохимия, 1975, № 9, с. 1345—1354.
  22. Хелгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: Мир, 1967. 184 с.
  23. Хемли Дж. Исследование растворимости сульфида свинца и ее связь с отложением руд.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: ИЛ, 1954, с. 490—518.
  24. Чернышев Л. В. К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава.— Геохимия, 1980, № 8, с. 787—797.
  25. Barnes H. L. Solubilities of ore minerals.— In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits.— 2 ed. New York — London, Holt R. and Winster I., 1979, p.404—460.
  26. Giordano T. H., Barnes H. L. Ore solution chemistry. VI. PbS solubility in bisulfide solutions to 300°C.— Econ. Geol., 1979, v. 74, N 7, p. 1637—1646.
  27. Graig T. R. A systematic study of phase equilibria in the Ag—Bi—S system and exploration of the geologically significant Ag—Bi—Pb—S system: Ph. D Thesis Lehigh University, 1965. 202 p.
  28. Helgeson H. S. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.— Am. J. Sci., 1969, v. 267, N 7, p. 729—804.
  29. Kolonin G. R., Laptov Ju. V., Stepanchikova S. A., Shironova G. P. Application of high-temperature spectrophotometry to hydrothermal reaction study.— In: Proceeding of International Symposium on Hydrothermal Reactions, Japan, 1983.
  30. Nriagu J. S. Experimental investigation of a portion of the system PbS—NaCl—HCl—H<sub>2</sub>O at elevated temperatures.— Am. J. Sci., 1971, v. 271, N 2, p. 157—169.
  31. Seward T. M. The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, N 11, p. 1329—1341.
  32. Swarzenbach J., Widmer M. Die Löslichkeit von Metallsulfiden. II. Silversulfide (1).— Helvetica Chim. Acta, 1966, v. 49, p. 111—123.

◆

Г. Ф. Иванова, В. С. Урусов

### СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ Fe<sup>2+</sup> И Mn<sup>2+</sup> В МИНЕРАЛАХ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Предпринятое Л. В. Чернышевым [12—16] экспериментальное изучение железо- и марганецсодержащих систем: вольфраматы — сульфиды — водный раствор — при параметрах, близких к природным гидротермальным условиям, а также теоретический анализ процессов сокристаллизации изоморфных компонентов позволили получить количественную информацию о характере распределения элементов (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) в рудных минералах и равновесных с ними растворах. В результате предложено объяснение соотношений этих элементов в природных твердых фазах различного состава и дан подход к оценке концентраций рудных элементов в гидротермальных растворах.

Согласно уровням содержания Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в минералах вольфрамитовых месторождений, среди них можно выделить три группы. В первую входят минералы переменного состава, содержащие Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в виде макрокомпонентов с максимальными вариациями концентраций. Наиболее распространены минералы группы вольфрамита: ферберит (0—30% MnWO<sub>4</sub>), вольфрамит (30—70% MnWO<sub>4</sub>) и гюбнерит (70—100%

MnWO<sub>4</sub>). К более редким минералам относятся железо-марганцевые карбонат и фосфат: родохрозит и триплит. Другая группа минералов, содержащих незначительные количества Mn<sup>2+</sup>, но чрезвычайно изменчивую концентрацию Fe<sup>2+</sup>, включает, например, сфалерит, слюды. К третьей группе относятся минералы, в состав которых и Fe<sup>2+</sup>, и Mn<sup>2+</sup> входят в виде микрокомпонентов: касситерит, флюорит, апатит, шеелит и др.

Анализ парагенетических ассоциаций вольфрамита различного состава и данных по температуре гомогенизации флюидных включений позволил определить место минералов в общей последовательности процессов минералообразования на вольфрамитовых месторождениях, а также выделить минералы, содержащие резко различные уровни концентрации Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, но близкие по времени и условиям образования к вольфрамиту [4—7].

В некоторых вольфрамитовых месторождениях, отличающихся наибольшей полнотой проявления минеральных ассоциаций, нами проанализированы химические составы сосуществующих минералов, отвечающих каждой из выделенных групп: вольфрамит, родохрозит, сфалерит (табл. 1), флюорит [3].

На основе данных табл. 1 были рассчитаны коэффициенты распределения Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в различных парах минералов: вольфрамит — родохрозит, вольфрамит — сфалерит, родохрозит — сфалерит. Наряду с этим выполнен термодинамический расчет констант распределения Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в твердых фазах того же состава.

Проведенное ранее [14, 15] исследование распределения Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> при гидротермальной кристаллизации вольфрамита и сфалерита как в экспериментальных, так и в природных условиях позволило объяснить специфику химических составов указанных минералов. Составы вольфрамита и сфалерита, сосуществующих локально, обнаруживают закономерную связь: коэффициент распределения марганца и железа между этими минералами приблизительно постоянен (в среднем 0,04±0,02) и не зависит от типа месторождения (вольфрамовые, олово-вольфрамовые, молибден-вольфрамовые) и от абсолютных содержаний указанных элементов в минералах.

Экспериментальное изучение системы коэффициентов, описывающих распределение Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> между сфалеритом, водно-солевым раствором и вольфрамитом при повышенных температурах и давлениях, показало, что коэффициент сокристаллизации Mn и Fe со сфалеритом (*S<sub>p</sub>*)

$$D_1 = (\text{Mn/Fe})_{S_p} : (\text{Mn/Fe})_{aq} \quad (1)$$

остается постоянным (0,03—0,05) при весьма существенных концентрационных изменениях в растворе, а также при изменениях *T* и *P*. В случае вольфрамита (*W<sub>t</sub>*) коэффициент сокристаллизации

$$D_2 = (\text{Mn/Fe})_{W_t} : (\text{Mn/Fe})_{aq} \quad (2)$$

близок единице. Отсюда следует, что необходимым признаком кристаллизации вольфрамита и сфалерита из одного раствора является величина коэффициента сокристаллизации

$$D_3 = D_1/D_2 = (\text{Mn/Fe})_{S_p} : (\text{Mn/Fe})_{W_t}, \quad (3)$$

равная 0,03—0,05, что было подтверждено прямыми экспериментами. В них осуществлялась совместная гидротермальная кристаллизация сфалерита и вольфрамита.

Сопоставление коэффициента распределения Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> между природными сосуществующими вольфрамитами и сфалеритами с его экспериментальным значением, отвечающим равновесным условиям кристаллизации минералов, указывает на их практически полное совпадение. Из этого впервые обнаруженного факта вытекает ряд важных следствий: 1) кристаллизация вольфрамита и сфалерита в вольфрамитовых место-

Распределение  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  в вольфрамитах, родохрозитах, сфалеритах вольфрамитовых месторождений

Месторождение	Вольфрамит		Родохрозит			Сфалерит			$K_D^{Sp-Wt}$	$K_D^{rd-Wt}$	$K_D^{Sp-rd}$
	$MnWO_4$ , мол. %	Mn/Fe	ат. %		Mn/Fe	мол. %		Mn/Fe			
			$Fe^{2+}$	$Mn^{2+}$		FeS	MnS				
Монголия											
Тумэн-Цогто	45	0,82	—	—	—	18,3	0,67	0,036	0,042	—	—
Бурон-Цогто											
Жила 3	49	0,96	—	—	—	17,67	0,71	0,040	0,042	—	—
Жила 22	48	0,92	—	—	—	17,51	0,61	0,034	0,038	—	—
Югодзыр	64	1,78	15,77	44,58	2,8	19,21	1,33	0,070	0,037	1,57	0,02
Онгон-Хайрхан	66	1,94	—	—	—	12,14	0,49	0,040	0,021	—	—
Западное	77	3,35	—	—	—	2,63	0,29	0,111	0,033	—	—
Их-Хайрхан	86	6,1	—	—	—	2,97	0,64	2,105	0,035	—	—
Западное Забайкалье											
Первомайка	90	9,0	0,69	45,92	66,5	0,34	0,03	0,09	0,010	7,4	0,001
Холтосон											
Жила 184	98	49	1,16	43,62	37,6	—	—	—	—	0,76	—
Жила 207	82	4,5	3,59	41,11	11,4	0,56	0,01	0,02	0,004	2,5	0,001

рождениях происходит в условиях, близких к равновесным; 2) концентрации  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  в минералообразующих растворах являются величинами одного порядка; 3) на рубеже вольфрамитовой и сульфидной стадий отсутствует скачок отношения  $Mn/Fe$  в рудообразующем растворе, что свидетельствует в пользу эволюционного характера процесса рудообразования.

Известно, что константы распределения могут быть определены экспериментально, в результате проведения анализа сосуществующих природных фаз, а также путем термодинамических расчетов. В случае одновременной кристаллизации двух твердых растворов сокристаллизация двух компонентов (1, 2) в первом (I) твердом растворе такова:

$$\lg D_I = \lg D_{0(I)} + \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \frac{x_{2(I)}^2 Q_{1(I)} \left(1 - \frac{T}{t}\right) - x_{1(II)}^2 Q_{2(II)} \left(1 - \frac{T}{t}\right)}{2,303RT}. \quad (4)$$

Сокристаллизация тех же двух компонентов (1, 2) во втором (II) твердом растворе, из той же водно-солевой фазы и при той же  $T$  следующая:

$$\lg D_{II} = \lg D_{0(II)} + \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \frac{x_{2(II)}^2 Q_{1(II)} \left(1 - \frac{T}{t}\right) - x_{1(II)}^2 Q_{2(II)} \left(1 - \frac{T}{t}\right)}{2,303RT}. \quad (5)$$

Тогда в распределении компонентов (1, 2) между твердыми фазами (I и II) исключается активность компонентов в водно-солевом (гидротермальном) растворе:

$$\lg K_D = \lg D_I - \lg D_{II} = pL_{2(I)} - pL_{1(I)} - pL_{2(II)} + pL_{1(II)} + \Delta \lg K_D, \quad (6)$$

где  $\lg K_D$  — поправка на неидеальность твердых растворов.

При термодинамической оценке константы распределения  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  между вольфрамитом и сфалеритом необходимо учитывать, что последний представляет собой существенно неидеальную изоморфную смесь  $(Zn, Fe, Mn)S$ , в которой активности компонентов  $FeS$ , и  $MnS$  связаны прежде всего с полиморфным превращением структуры пирротина  $FeS \rightarrow$  сфалерит и структуры алабандина  $MnS$  (типа  $NaCl$ )  $\rightarrow$  структура сфалерита. Однако энергии предпочтения октаэдрической координации  $Fe$  и  $Mn$  в сульфидах близки:  $-3,0$  и  $2,8$  ккал/моль соответственно. Неидеальность, обусловленная различием размеров, невелика ( $R_{Zn-S} = 2,34$ ,  $R_{Fe-S} = 2,36$  и  $R_{Mn-S} = 2,42 \text{ \AA}$ ) [10]. С этими характеристиками связана и близость пределов растворимости  $FeS$  и  $MnS$  в  $ZnS$  [9]. Поэтому расчет  $K_D$  снова может быть сделан в том же приближении, как и ранее.

Твердые растворы  $ZnS - FeS$  почти идеальны  $\Delta R/R = 0,01$  [8]. Однако неидеальность в системе  $ZnS - MnS$  довольно велика, что обусловлено гораздо большей разницей межатомных расстояний ( $\Delta R/R = 0,034$ ) и различием в характерах химической связи ( $\Delta \epsilon = 0,07$ ). Из-за этих различий в системах  $\alpha - ZnS$  (сфалерит) —  $\rho - MnS$  и  $\alpha - ZnS - \gamma - MnS$  существует разрыв смесимости с критической температурой около  $120^\circ C$  [11]. Это соответствует параметру взаимодействия  $Q$ , равному примерно  $1,6$  ккал/моль. В приближении бесконечного разбавления поправочный член в уравнении (6) становится

$$\Delta \lg K_D = - \frac{Q \left(1 - \frac{T}{t}\right)}{2,303RT} = - 350 \left(\frac{1}{T} - 0,00036\right). \quad (7)$$

Рассчитанные величины  $K_D$  (табл. 2) отвечают температурному интервалу  $25 - 200^\circ C$ . К сожалению, отсутствие надежных значений термодинамических функций для  $FeWO_4$  и  $MnWO_4$  при  $300^\circ C$  не позволило рассчитать  $K_D$  при этой температуре, максимально близкой к природным условиям. Согласно данным табл. 2, при  $300^\circ C$  это значение должно превышать  $0,4$ ,

Распределение  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  между вольфрамитом и сфалеритом (термодинамический расчет)

$T, ^\circ C$	$pL_{FeWO_4}$	$pL_{MnWO_4}$	$pL_{FeS}$	$pL_{MnS}$	$lgK_D$	$\Delta lgK_{D_0}$	$K_D^{Sp-Wt}$
25	14,32	11,76	16,47	12,45	-0,96	-1,03	0,010
50	14,14	11,52	15,75	12,54	-0,54	-0,94	0,033
100	14,09	11,42	15,17	12,40	-0,10	-0,81	0,123
150	14,34	11,68	15,30	12,80	-0,16	-0,69	0,300
200	14,78	12,18	15,90	13,50	-0,20	-0,60	0,400

Примечание. Значения  $pL_{FeWO_4}$  и  $pL_{MnWO_4}$  взяты из статьи А. П. Жидиковой и И. Л. Ходаковского,  $pL_{FeS}$ ,  $pL_{MnS}$  из [4].

что на порядок выше рассмотренных ранее величин  $K_D$ , полученных для экспериментальных и природных условий. Такое расхождение скорее всего обусловлено недостаточной точностью  $pL_{MnWO_4}^0$ .

На ряде вольфрамитовых месторождений встречается железо-марганцевый карбонат—родохрозит. Согласно данным изучения флюидных включений, родохрозит характеризуется температурами гомогенизации, близкими к таковым для вольфрамита. Так, на месторождении Холтосон Джидинского рудного района (Западное Забайкалье) эти величины для гюбнерита соответствуют 290—215°C, для родохрозита — 285—265°C [17]. Родохрозиты из вольфрамитовых месторождений других регионов также имеют близкие значения: 320—290°C на олово-вольфрамовом месторождении Такатори в Японии [19]; 276—240°C на молибден-вольфрамовом месторождении Югодзыр в Монголии [2]; 240—238°C на вольфрамовом месторождении Пасто Буэно в Перу [18].

В двух из перечисленных выше месторождений (Холтосон, Югодзыр) нами был проанализирован химический состав сосуществующих родохрозита, вольфрамита и сфалерита. На месторождении Югодзыр каждый из минералов отвечает железистому члену изоморфных серий  $(Fe, Mn)WO_4$ ,  $(Zn, Fe, Mn)S$ ,  $(Fe, Mn, Ca)CO_3$  (см. табл. 1). На месторождениях Джидинского рудного поля (Первомайка, Холтосон) все три указанных минерала представлены крайним марганцовистым составом.

Таким образом, родохрозит, подобно рассмотренной ранее [14] паре вольфрамит — сфалерит, также демонстрирует сопряженное изменение состава: с гюбнеритом (82—98%  $MnWO_4$ ) ассоциирует родохрозит, содержащий минимальные концентрации железа (до 0,69% Fe); в парагенезисе с вольфрамитом (64%  $MnWO_4$ ) находится родохрозит, имеющий в составе 15,77% Fe.

Эти данные использованы для ориентировочной оценки констант распределения  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  между вольфрамитом и родохрозитом указанных выше месторождений (см. табл. 1). Кроме того, выполнен термодинамический расчет константы распределения  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  между рассматриваемыми твердыми фазами по уравнению (7), который базируется на предположении одинаковых величин отклонения от идеальности для обоих твердых растворов. Последнее следует из близости термохимических радиусов  $(WO_4)^{2-}$  и  $(CO_3)^{2-}$ , что позволяет полагать, что в первом приближении распределение  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  между двумя фазами управляется только произведениями растворимости. В табл. 3 приведены рассчитанные значения коэффициентов распределения

$$K_D = \frac{Mn^{rd} \cdot Fe^{wt}}{Fe^{rd} \cdot Mn^{wt}} \quad (8)$$

при одновременной кристаллизации вольфрамита и родохрозита из одного гидротермального раствора при температурах 25—200°C. Как уже от-

Распределение  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  между вольфрамитом и родохрозитом (термодинамический расчет)

$T, ^\circ C$	$pL_{FeWO_4}$	$pL_{MnWO_4}$	$pL_{FeCO_3}$	$pL_{MnCO_3}$	$lgK_D$	$lgK_D^{rd-Wt}$
25	14,32	11,76	10,54	10,31	2,33	213
50	14,14	11,52	10,78	10,43	2,27	186
100	14,09	11,42	11,48	10,84	2,03	107
150	14,34	11,68	12,28	11,48	1,86	72
200	14,78	12,18	13,22	12,27	1,65	45

мечалось, сейчас получить достоверные значения  $K_D$  расчетным путем до  $300^\circ C$ , к сожалению, не представляется возможным.

Сопоставление рассчитанных величин  $K_D$  и полученных из анализа состава природных минералов указывает скорее всего на завышение значений, оцененных из термодинамических данных (с учетом ориентировочных величин  $K_D$  для  $300^\circ C$ , полученных экстраполяцией), что так же, как и в случае пары вольфрамит — сфалерит, может быть обусловлено недостаточной точностью определения  $pL_{MnWO_4}$ , судя по данным А. П. Жидиковой и И. Л. Ходаковского (см. статью в настоящем сборнике). С другой стороны, значения  $K$  для природной пары вольфрамит — родохрозит, соответствующие интервалу 0,76—7,4, также требуют уточнения, возможного после детального микрорентгеноспектрального исследования минералов из большего числа месторождений.

Имеется возможность для оценки распределения  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  между родохрозитом и сфалеритом, выполненной нами как на основе составов природных минералов (см. табл. 1), так и расчетным путем по уравнению (9) (табл. 4).

$$K_D^{Sp-rd} = \frac{Mn^{Sp} \cdot Fe^{rd}}{Fe^{Sp} \cdot Mn^{rd}} \quad (9)$$

Величины  $K_D^{Sp-rd}$  для родохрозита и сфалерита из месторождений Югодзыр, Первомайка и Холтосон, укладываемые в интервале 0,001—0,02, относительно близки значению  $K_D^{Sp-rd}$ , качественно оцененному расчетным методом для  $300^\circ C$  (не более 0,0 *n*). Уточнение значений  $pL_{FeCO_3}$  и  $pL_{MnCO_3}$  при  $300^\circ C$  позволит проводить достоверный расчет при температурах, близких к природному минералообразованию.

Изучение химического состава совместно кристаллизующихся твердых фаз переменного состава, типичных для вольфрамитовых месторождений, приводит к важным выводам.

1. Обнаружена сопряженность изменения состава в ряду минералов вольфрамит — родохрозит — сфалерит.

2. Показана принципиальная возможность оценки равновесности процесса гидротермальной кристаллизации минералов не только для пары вольфрамит — сфалерит, но и для пар вольфрамит — родохрозит, родохрозит — сфалерит.

Таблица 4

Распределение  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  между родохрозитом и сфалеритом (термодинамический расчет)

$T, ^\circ C$	$pL_{FeCO_3}$	$pL_{MnCO_3}$	$pL_{FeS}$	$pL_{MnS}$	$lgK_{D_0}$	$\Delta lgK_D$	$K_D^{Sp-rd}$
25	10,54	10,31	16,47	12,95	-3,29	-1,03	0,00005
50	10,78	10,43	15,75	12,59	-2,81	-0,94	0,0002
100	11,48	10,84	15,17	12,40	-2,13	-0,81	0,001
150	12,28	11,48	15,30	12,80	-1,70	-0,69	0,004
200	13,22	12,27	15,90	13,50	-1,45	-0,60	0,009

3. На основе значений  $K_D^{Sp-Wt}$ ,  $K_D^{rd-Wt}$  и  $K_D^{Sp-rd}$  можно предположить, что все минералы, включая сфалерит, кристаллизовались из гидротермальных растворов, содержащих и  $Fe^{2+}$ , и  $Mn^{2+}$  на уровне макрокомпонентов.

4. Сопоставление значений  $K_D$ , полученных на основе расчетного, экспериментального и минералого-геохимического подходов, может быть использовано для выявления надежности исходных термодинамических данных. В частности, показано, что наименее достоверна в ряду  $FeWO_4 \rightarrow MnWO_4 \rightarrow FeCO_3 \rightarrow MnCO_3 \rightarrow FeS \rightarrow MnS$  величина  $pL_{Mn}^{0} wo_4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова Г. Ф. Минералогия и геохимия вольфрамового оруденения Монголии. М.: Наука, 1976. 259 с.
2. Иванова Г. Ф., Моторина З. М., Наумов В. Б. Особенности формирования минеральных ассоциаций молибден-вольфрамового месторождения Югодзыр (МНР).— Геол. рудн. месторожд., 1977, № 3, с. 26—36.
3. Иванова Г. Ф., Маров И. Н., Наумов В. Б., Жуков В. Н., Черногорова С. М. Распределение железа и марганца во флюоритах вольфрамитовых месторождений.— Геохимия, 1982, № 12, с. 1501—1508.
4. Наумов В. Б., Иванова Г. Ф. Баротермометрическая характеристика условий образования вольфрамитовых месторождений.— Геохимия, 1974, № 6, с. 627—644.
5. Наумов В. Б., Иванова Г. Ф. Термобарические условия образования флюорита вольфрамовых месторождений.— Геохимия, 1975, № 3, с. 387—400.
6. Наумов В. Б., Иванова Г. Ф., Моторина З. М. Условия образования вольфрамовых, олово-вольфрамовых и молибден-вольфрамовых месторождений.— В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, с. 53—61.
7. Наумов В. Б., Иванова Г. Ф., Шапенко В. В. Генетические аспекты формирования редкометалльного оруденения.— В кн.: Генетические модели эндогенных рудных формаций. Т. 1. Новосибирск, 1981, с. 107.
8. Сорокин В. И., Осадчий Е. Г. Термодинамика твердых растворов сфалерита и стания  $Cu_2(Zn, Fe)SnS_4$ .— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, с. 192—198.
9. Таусон В. Л., Чернышев Л. В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск: Наука, 1981. 190 с.
10. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
11. Урусов В. С. Фазовое соответствие в сульфидных минеральных системах (теория, учитывающая неидеальность твердых растворов).— Геохимия, 1979, № 11, с. 1616—1629.
12. Чернышев Л. В. К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава.— Геохимия, 1980, № 6, с. 787—797.
13. Чернышев Л. В., Иванова Г. Ф. Произведения растворимости твердых фаз переменного состава и их геохимическое значение.— Геохимия, 1969, № 5, с. 565—570.
14. Чернышев Л. В., Иванова Г. Ф. Распределение железа и марганца между сосуществующими вольфрамитами и сфалеритами вольфрамовых месторождений МНР.— Геохимия, 1979, № 7, с. 1053—1074.
15. Чернышев Л. В., Пастушкова Т. М. Распределение цинка, железа и марганца между вольфрамитом и сфалеритом (экспериментальные данные).— Геохимия, 1977, № 5, с. 669—678.
16. Чернышев Л. В., Иванова Г. Ф., Гелетий В. Ф. К геохимии марганца в гидротермальном процессе.— В кн.: Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982, с. 171—181.
17. Шапенко В. В. Генетические особенности вольфрамовой минерализации Джидинского рудного поля (Юго-Западное Забайкалье).— Геол. рудн. месторожд., 1982, № 5, с. 18—29.
18. Landis G. F., Rye R. O. Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the Pasto Bueno tungsten-base metal ore deposit, Northern Peru.— Econ. Geol., 1974, v. 69, N 7, p. 1025—1059.
19. Takenouchi S., Jtai M. Fluid inclusion study of some tungstenquartz veins in Japan.— Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue, 1971, v. 3, p. 532—541.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СФАЛЕРИТА И АРСЕНОПИРИТА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУР И АКТИВНОСТЕЙ СЕРЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

### ВВЕДЕНИЕ

Попытки использования сульфидных минеральных равновесий для оценки температуры, давления и активностей компонентов при образовании или последующем метаморфизме руд лишь отчасти можно признать успешным. Наиболее важная проблема заключается в изменении составов минералов в процессе их охлаждения. Сульфиды в основном легко подвергаются ретроградным реакциям, и только самые инертные из них могут дать надежные сведения о высоких  $P$  и  $T$ . Среди распространенных сульфидов лучше изучены и наиболее пригодны для таких целей сфалерит и арсенопирит. Составы этих минералов обычно фиксируют условия равновесия при образовании гидротермальных жильных месторождений, охлаждающихся относительно быстро. Когда же речь идет о регионально метаморфизованных сульфидах, охлаждающихся медленно, исходно равновесные составы не всегда могут сохраняться, особенно в случае сфалерита.

В статье приводятся результаты новых экспериментальных исследований, посвященных сфалериту и арсенопириту, и на ряде примеров показывается, как их можно применить в оценках температур и активностей серы ( $a_{S_2}$ ). В качестве примеров приводятся главным образом недавно обнаруженные гидротермальные сульфидные проявления, образовавшиеся в условиях морского дна Восточно-Тихоокеанского Поднятия (ВТП), и гидротермальные жильные месторождения, которые «закаливается» относительно быстро.

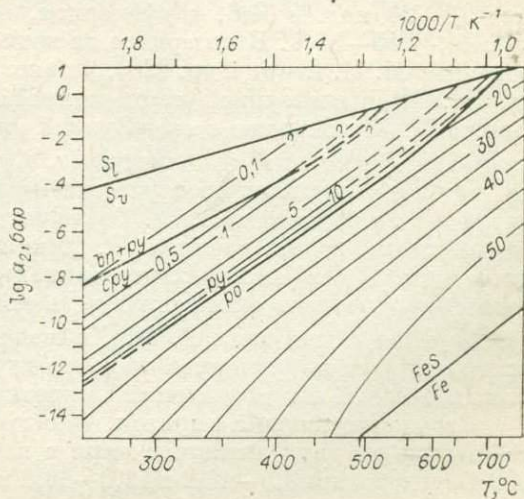
### СИСТЕМА Fe—Zn—S

В условиях, когда общее давление не является существенно важной переменной, сульфидные фазовые отношения удобнее всего представлять на диаграммах типа  $\lg a_{S_2}$  (или  $\lg f_{S_2}$ ) —  $1000/T$  К. Для системы Fe—Zn—S такая диаграмма приведена на рис. 1. Сфалерит характеризуется максимальным содержанием FeS в равновесии с троилитом (буфер Fe—FeS). Концентрация FeS в сфалерите с увеличением  $a_{S_2}$  постепенно понижается в пределах поля устойчивости пирротина до тех пор, пока в условиях пирротин-пиритового буфера она не достигнет 20,6 мол.% ниже  $600^\circ\text{C}$

Рис. 1. Фазовые отношения в системе Fe—Zn—S при давлении 1 бар по данным П. Б. Бартона и П. Тулмина [3], С. Д. Скотта, Х. Л. Барнса [22], Г. К. Чамански [7]. Изоплеты (тонкие линии) соответствуют мол.% FeS в сфалерите, сосуществующем с пирротинитом или пирритом.

*bn* — борнит, *сру* — халькопирит (или промежуточный твердый раствор), *ро* — пирротин, *пи* — пирит,  $S_l$  — жидкая,

$S_v$  — газообразная сера.



или несколько меньшей величины при более высоких температурах. В поле устойчивости пирита содержание FeS в сфалерите уменьшается с ростом  $a_{S_2}$  значительно сильнее, чем в поле пирротина. Это приводит к сгущению изоэлет (линий равных концентраций FeS в сфалерите) вблизи кривой пирит-пирротинового буфера и к очень низким содержаниям FeS в сфалерите при высокой  $a_{S_2}$ . Влияние давления на рассматриваемую диаграмму состоит в смещении всех буферных кривых и изоэлет в сторону более высоких значений  $a_{S_2}$ , что приводит к снижению содержания FeS в сфалерите вдоль буферной кривой пирит — пирротин. При давлениях ниже 1 кбар эффект смещения незначителен и составляет всего лишь несколько сотых долей  $\lg a_{S_2}$  на каждые 100 бар. Сфалериты, образовавшиеся при высоких  $a_{S_2}$  (например, в равновесии с борнитом, пиритом и халькопиритом, см. рис. 1), окрашены в цвета от медово-желтого до светло-коричневого, что согласуется с низкими содержаниями в них FeS. Однако сфалериты, кристаллизовавшиеся в условиях более низкой  $a_{S_2}$  в пределах поля пирита или при любых  $a_{S_2}$  в поле пирротина, характеризуются темно-коричневой или черной окраской.

Ассоциация сфалерит + борнит + пирит + халькопирит, нередко встречающаяся в порфировых медных рудах и в некоторых жильных месторождениях меди, является потенциальным геотермометром. Однако узкая (по концентрации FeS) область пересечения сфалеритовых изоэлет буферной кривой (см. рис. 1) в совокупности с обычной для электронно-зондового микроанализа точностью, составляющей лишь несколько десятых долей мол. % FeS, препятствует точному определению температуры. Изоэлеты, отвечающие высоким содержаниям FeS, при более низких  $a_{S_2}$  могли бы быть полезнее для геотермометрии, если бы имела буферная ассоциация, линия равновесия которой пересекала бы изоэлеты под большим углом. Ассоциация пирит — пирротин не является подходящим буфером, за исключением области температур выше 600°C, поскольку ее линия равновесия параллельна или почти параллельна сфалеритовым изоэлетам.

М. М. Стирт и др. [23] и Р. Хекинян и др. [13] представили данные микрозондовых анализов сульфида цинка (вуртцит и сфалерит) из гидротермальных источников, расположенных вблизи 21° с. ш. на Восточно-Тихоокеанском Поднятии (глубина 2600 м, общее давление 260 бар, максимальная температура на выходе флюидов 350°C). Их состав непостоянен, но если принять во внимание возможные вариации  $a_{S_2}$  (рис. 1), то разброс не покажется неожиданным. Например, Р. Хекинян и др. [13] установили, что сфалериты, сосуществующие с пиритом из недействующих в настоящее время источников (район СУАМЕХ), в основном содержат 14—20 мол. % FeS, а сфалериты, заключенные внутри кристаллов пирита, — 15—25%. В материале из неактивных источников, проанализированном М. М. Стирт и др. [23], установлено от 6 до 21 мол. % FeS в сфалерите. При постоянной температуре осаждения сульфида цинка все анализы [23] попадают в очень узкий интервал  $a_{S_2}$ , составляющий всего лишь один порядок этой величины (т. е. от  $10^{-10}$  до  $10^{-11}$  при 300°C) и находящийся в пределах того участка поля устойчивости пирита, который примыкает к полю пирротина. Более богатые FeS (свыше 21 мол. %) сульфиды цинка, обнаруженные Р. Хекиняном [13] и М. М. Стирт [23] (вплоть до 33% в активных источниках), по-видимому, являются следствием периодических отклонений  $a_{S_2}$  в поле устойчивости пирротина. Они согласуются с выводами Р. М. Хеймона и М. Кастнера [12] о том, что осаждающийся из растворов «черного курильщика» сульфид железа представляет собой гексагональный пирротин.

Сосуществующие с пиритом, баритом и ангидритом образцы вуртцита, взятые из двух активных жерл с измеренными температурами 273 и 295°C, содержали 9,5—16,2 и 12,0—16,8 мол. % FeS соответственно [Мард-

жори Стирт, личное сообщение, 1981 г.]. Если предположить, что данные рис. 1 применимы и к вуртциту, а температура осаждения отвечает измеренной на выходе флюидов, то (несмотря на довольно широкий интервал содержаний FeS) эти образцы указывают на очень близкие значения  $-\lg a_{S_2}$ :  $11,4 \pm 0,3$  и  $10,5 \pm 0,2$  соответственно. Безусловно, причиной относительно небольшого изменения  $a_{S_2}$  в широком ряду составов сфалерита является сгущение сфалеритовых изоплет вблизи поля устойчивости пирротина (см. рис. 1). Именно зональные по составу сфалериты и следует ожидать в гидротермальных рудах, образовавшихся в сопоставимых условиях  $a_{S_2}$  и  $T$  в пределах поля устойчивости пирита, так как едва ли  $a_{S_2}$  буферизуется столь жестко, что может обеспечивать постоянные составы. Впрочем, такое буферирование возможно при длительном термическом отжиге в процессе метаморфизма руд.

#### СИСТЕМА Cu—Fe—Zn—S

Обычно наблюдаемая структура гидротермальных сульфидных медно-цинковых руд представляет собой эмульсию тончайших (от 1 до 20 мкм) включений халькопирита в сфалерите. При описании образцов из жильных месторождений в Криде, Колорадо и из массивных сульфидных руд Куроко П. Б. Бартон [1, 2] назвал эту структуру «халькопиритовой болезнью» (рис. 2). Она наблюдалась также в образцах сульфидов цинка из гидротермальных источников Восточно-Тихоокеанского Поднятия в районе  $21^\circ$  с. ш. [9, 19] и в Гуаймас Безин (данные автора). Рассматриваемую структуру традиционно характеризовали как выделение халькопирита из сфалерита. Однако П. Б. Бартон [1, 2] и С. И. Калогеропулос [15] убедительно доказывают, что «халькопиритовая болезнь» — это «раковое» замещение, вызванное реакцией между находящейся в водном растворе медью и FeS в сфалерите. Их аргументы подтверждаются экспериментами М. Н. Хатчисона и С. Д. Скотта [14], показавшими, что при высоких значениях  $a_{S_2}$ , с которыми мы встречались в предыдущих примерах, растворимость CuS в сфалерите крайне низка, менее 1 мол. % ниже  $600^\circ\text{C}$  (рис. 3). Упомянутые выше примеры сульфидного минералообразования отвечают температурам гораздо ниже  $600^\circ\text{C}$  ( $200\text{—}400^\circ\text{C}$ ), при которых равновесная растворимость меди в сфалерите должна быть порядка нескольких десятых долей процента. В совокупности с быстрой закалкой образцов с Восточно-Тихоокеанского Поднятия в окружающей морской воде с температурой  $3^\circ\text{C}$  это исключает возможность объяснения «халькопиритовой болезни» выделением халькопирита в результате распада исходно гомогенного твердого раствора со сфалеритом. Впрочем, обсуждаемые структуры можно легко спутать со структурами распада,

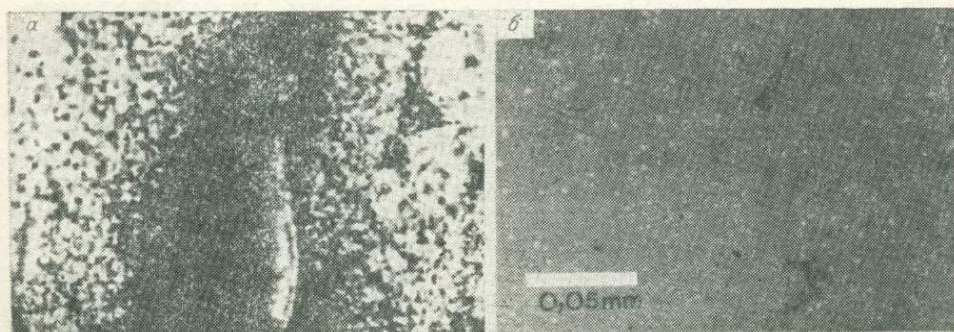


Рис. 2. Микрофотографии «халькопиритовой болезни» в сфалерите из месторождения Увамуки № 2 типа Куроко, рудник Косоко, Япония.  
а — проходящий, б — отраженный свет [8].

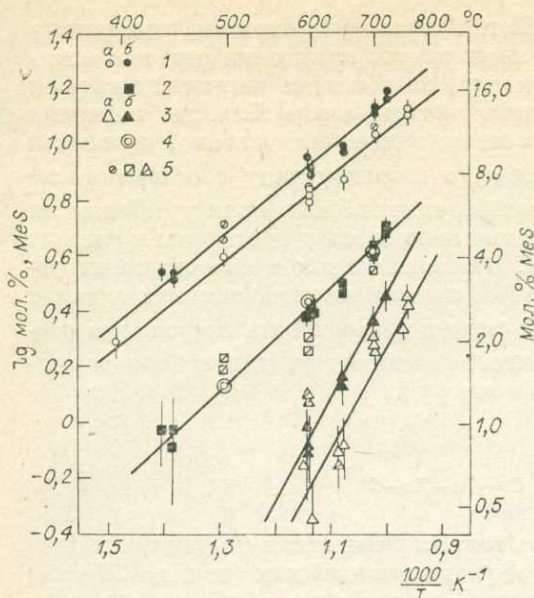


Рис. 3. Состав некоторых твердых растворов в системе Cu—Fe—Zn—S в зависимости от температуры и давления (1 бар, 5 кбар) для ассоциации сфалерит + пирит + пирротин + промежуточный твердый раствор [14].

1 — ZnS в промежуточном твердом растворе (а — давление 5 кбар, б — 1 бар), 2 — CuS в пирротине, 3 — CuS в сфалерите (а — давление 5 кбар, б — 1 бар), 4 — CuS в пирротине (система Cu—Fe—S), 5 — данные Виггинса и Крейга (1980 г.).

и нетрудно представить себе, как образовавшийся в результате реакции замещения халькопирит может перераспределиться в процессе рекристаллизации с образованием структуры, неотличимой от настоящей структуры распада.

Растворимость ZnS в промежуточном твердом растворе (*iss*) Cu—Fe сульфидов является еще одним возможным геотермометром (см. рис. 3), применение которого, однако, ограничено теми редкими в природе случаями, когда *iss* был сохранен и не превратился в другие сульфидные фазы меди и железа. Состав *iss*, сосуществующего со сфалеритом, пиритом и пирротинном, близок к  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  [14]. Это как раз часть обширного поля *iss*, в котором он может закаливаться, и промежуточный твердый раствор действительно был обнаружен в образцах из гидротермальных источников вблизи 21° с. ш. ВТП [9, 12, 19, 23]. Два образца *iss*, проанализированные Е. Один [19], содержали 1,2 и 1,3 мол. % ZnS. По данным рис. 3 можно оценить соответствующие температуры равновесия в 325 и 331°C. Эти значения очень близки к величине 350°C, ожидаемой на основании непосредственного измерения температуры вод источников 21° с. ш. ВТП, и позволяют предполагать, что при осаждении преобладали равновесные условия. Анализы М. М. Стирт и др. [23] определили интервал содержания ZnS в *iss* 1,4—3,2 мол. %, отвечающий температурам от 343 до 440°C.

#### СИСТЕМА Fe—As—S

Фазовые отношения в системе Fe—As—S (рис. 4, 5), установленные У. Кретчмаром и С. Д. Скоттом [18], с определенным успехом использовались для оценки  $a_{\text{S}_2}$  в ходе образования оловянной минерализации Ренизи Белл (Тасмания) [20], а также как геотермометр для массивных метаморфизованных сульфидных месторождений района Скеллефте в Швеции [4], железорудной формации архейского прогиба в Западной Австралии [10] и серебряного месторождения жильного типа в Неваде, США [24]. Впрочем, арсенопиритовый геотермометр полезен только в том случае, если действуют моновариантные буферные ассоциации, показанные на рис. 4 и 5. Арсенопирит может быть распространенным минералом руд, чего нельзя сказать о буферирующих фазах — лёллингите, мышьяке и As—S — жидкости (превращающейся в аурипигмент и реальгар при затвердевании). Для того, чтобы максимально использовать арсенопиритовые изоплеты, необходимо иметь подходящий буфер со скользящей шкалой  $a_{\text{S}_2}$ . Буферная фаза должна встречаться в ассоциации с арсенопиритом, не образовывать с ним твердого раствора, и ее изоплеты должны

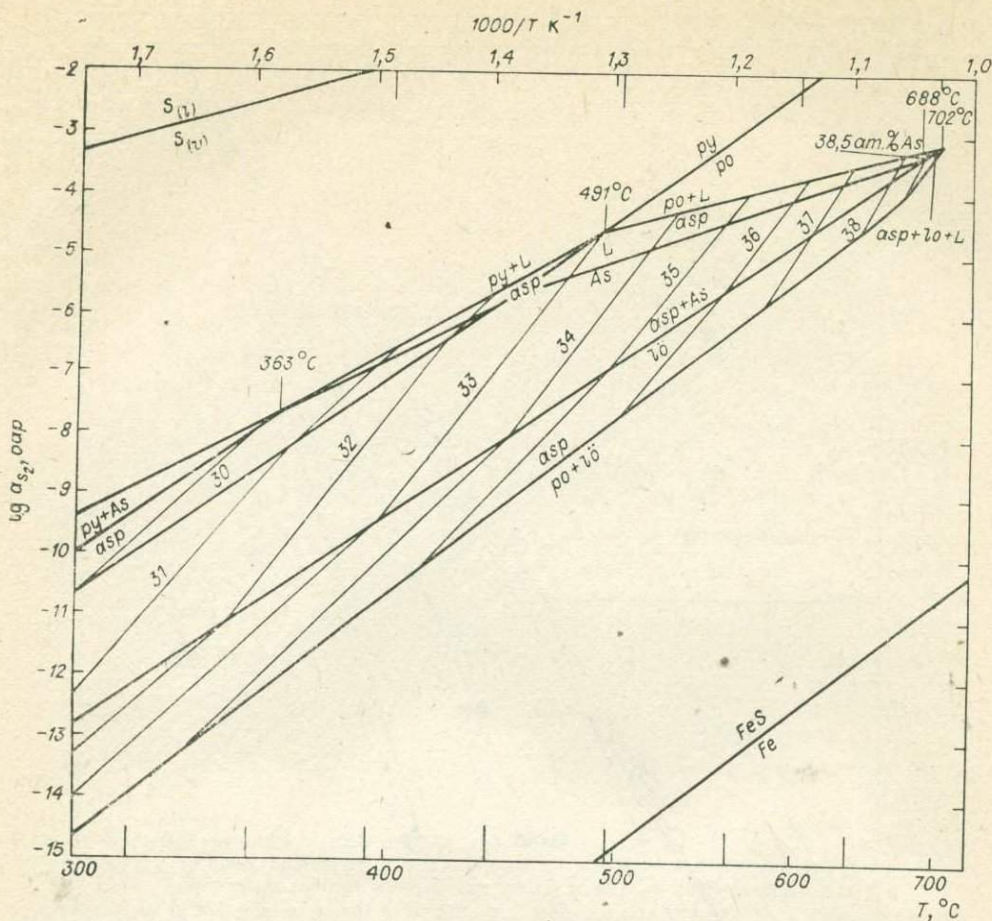


Рис. 4. Фазовые отношения в системе Fe—As—S в равновесии с паром. Изоплеты — ат. % As в арсенопирите.

asp — арсенопирит, L—As—S — жидкость, 18 — лёллингит [18]. Ост. усл. обозн. см. на рис. 1.

пересекать арсенопиритовые под большим углом. Сфалерит, сосуществующий с пиритом или пирротинном (или с обеими фазами сразу), удовлетворяет этим критериям.

### СИСТЕМА Fe—Zn—As—S

Диаграмма фазовых отношений в системе Fe—Zn—As—S (рис. 6) построена с помощью простого объединения рис. 1 и 4. Вторичные реакции, которые могут происходить между сфалеритом и мышьяксодержащими фазами, при этом не учитывали, полагая, что они не играют заметной роли, поскольку трехкомпонентные минералы системы Zn—As—S не обнаружены в рудах, тогда как сосуществующие сфалерит и арсенопирит встречаются повсеместно и в широком диапазоне рТ-условий. Изоплеты сфалерита и арсенопирита в ассоциации с пиритом и (или) пирротинном пересекаются под умеренно острыми углами (см. рис. 6), давая тем самым возможность использовать геотермометр. Поскольку каждая изоплета при заданном давлении моновариантна, то их пересечения невариантны и каждое из них определяет единственное значение  $a_{S_2}$  так же, как и температуры.

Область наложения составов арсенопирита и сфалерита отвечает условиям образования или метаморфизма многих рудных месторождений.

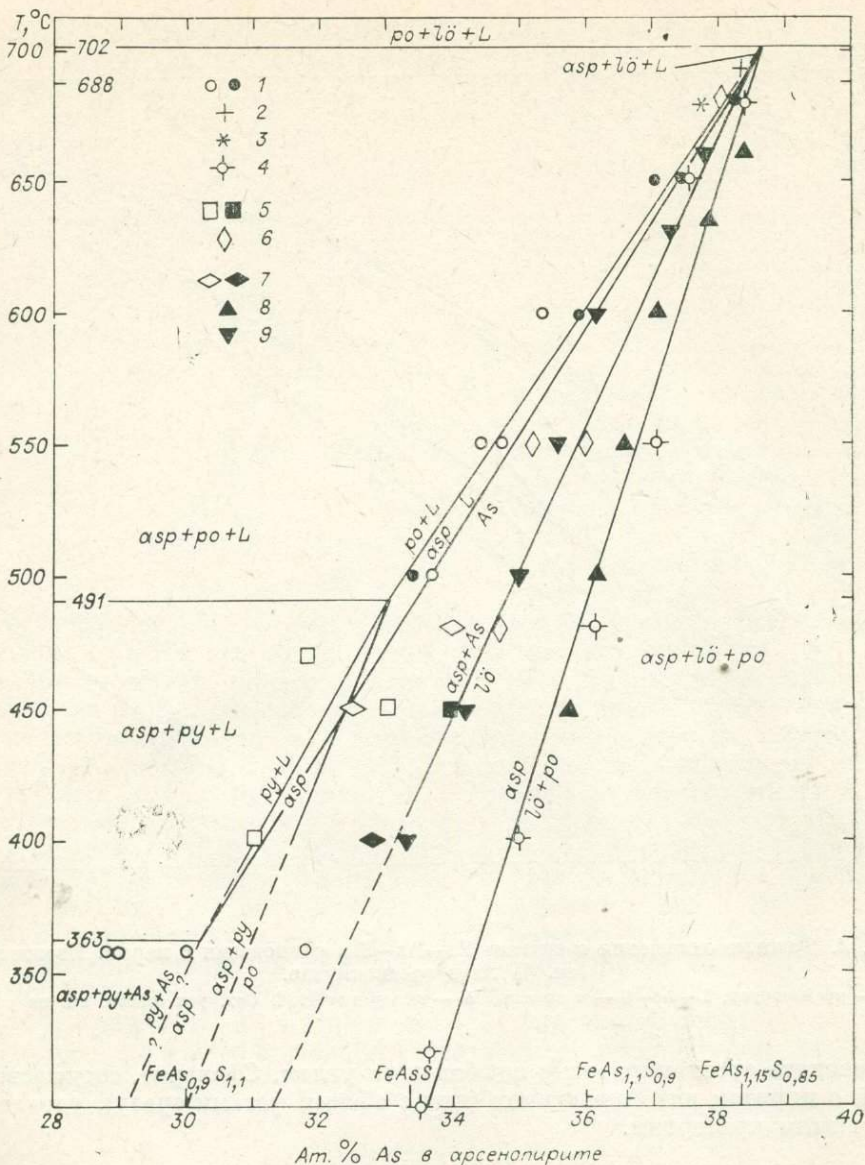


Рис. 5. Псевдобинарное  $T-X$  сечение диаграммы конденсированных фаз системы Fe—As—S вдоль линии пирит — лёллингит [18].

1 — asp + po + L, asp + py + As ниже 360°C и 32 ат.% As; 2 — asp + lö + L; 3 — asp + L; 4 — asp + lö + po; 5 — asp + py + L; 6 — asp + lö + As; 7 — asp + py + po; 8 — asp + lö + As; 9 — asp + po + L, asp + py + L ниже 491°C [6].

Усл. обозн. см. на рис. 1,4.

Но диаграмма на рис. 6 не совсем удобна для применения. В геотермометрических целях те же данные лучше представить в координатах температура — состав (рис. 7). Такая диаграмма построена нами для  $P = 1$  кбар (соответствует давлению при образовании многих гидротермальных жил) путем введения экспериментально найденных поправок на давление для равновесий Zn—Fe—S [21, 14] в предположении, что оно не влияет на равновесия Fe—As—S [18]. Влияние общего давления на оценку температуры по арсенопирит-сфалеритовой паре очень невелико, ориентировочно 4 град/кбар при относительно низких давлениях.

Р. В. Киркхэм [16] и У. Кретчмар [17] проанализировали два образца сосуществующих сфалеритов и арсенопиритов, находящихся вместе с

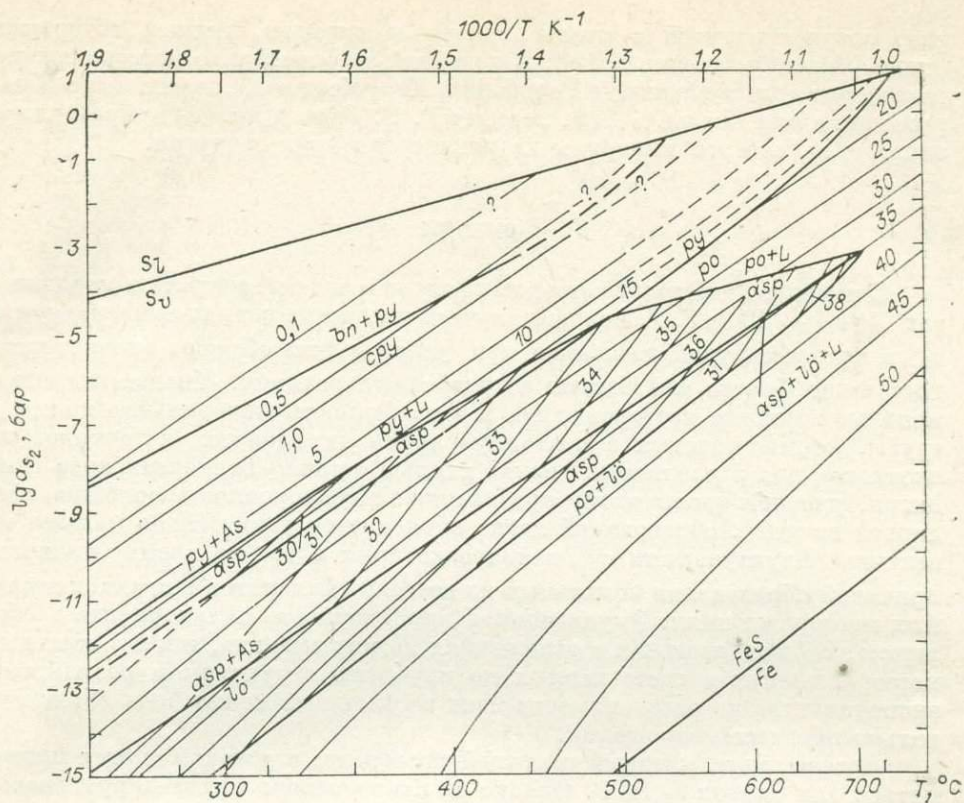


Рис. 6. Фазовые отношения при низком давлении в системе Fe—Zn—As—S, полученные в результате совмещения рис. 1 и 4. Разница в давлениях для двух совмещаемых диаграмм (1 бар вместо давления пара) незначительна.

Изоплеты в мол. % FeS для сфалерита и ат. % As для арсенопирита. Мол. % FeS в сфалерите в поле устойчивости пирита — по Г. К. Чамански [7], в поле пирротина — по С. Д. Скотту и Х. Л. Барису [22]. Ат. % As в арсенопирите — по У. Кретчмару и С. Д. Скотту [18].  
Усл. обозн. см. на рис. 1, 4.

пиритом в полиметаллических жилах, расположенных на периферии порфирового месторождения молибдена Хадсон Бэй Маунтин в Британской Колумбии. Сфалеритовый геобарометр показывает общее давление  $1,5 \pm \pm 0,5$  кбар [14], так что рис. 7 в данном случае применим. Составы сосуществующих арсенопирита и сфалерита (31 ат. % As и 20 мол. % FeS; 31,8 ат. % As и 18 мол. % FeS) позволяют оценить температуры в 360 и 425°C соответственно. Газовождкие включения в образцах из центрального молибденитового месторождения, проанализированные М. С. Бломом [5], гомогенизируются в температурном интервале 300—440°C, но их связь с окружающими полиметаллическими жилами не ясна.

Рис. 7 можно использовать и для установления равновесности или неравновесности между сфалеритом и арсенопиритом. Например, сфале-

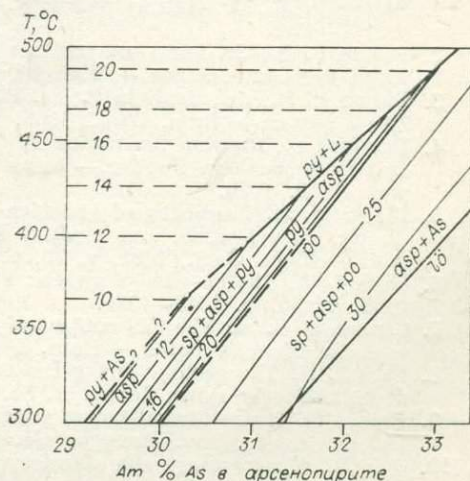


Рис. 7. Составы сфалерита и арсенопирита, сосуществующих с пиритом и (или) пирротинном при 1 кбар общего давления. Тонкие линии — мол. % FeS в сфалерите.  
Усл. обозн. см. на рис. 1, 4.

рит, сосуществующей с арсенопиритом и пиритом, должен содержать около 10 или более мол. % FeS. В подобной ассоциации из месторождения массивных сульфидных руд Роузбери в Тасмании в сфалерите было обнаружено меньше 5 мол. % FeS, поэтому Г. Р. Грин и др. [11] справедливо заключили, что эти минералы не равновесны друг с другом.

## ВЫВОДЫ

С помощью диаграмм составов сфалерита и арсенопирита в координатах  $\lg a_{S_2} - 1000/T$ , К можно получать надежные оценки температуры и  $a_{S_2}$  в процессе рудообразования при условии, что образцы охлаждаются достаточно быстро и избегают ретроградных реакций. Многие гидротермальные жильные месторождения и в особенности минеральные холмы и трубы, формирующиеся в настоящее время из горячих источников на океанском дне в различных точках вдоль Восточно-Тихоокеанского Поднятия, удовлетворяют этому требованию. Неоднородность составов сфалерита из таких образований легко объясняется удивительно малыми по величине флуктуациями  $a_{S_2}$ , наличие которых в то же время является причиной образования зональных по составу сфалеритов в древних жильных месторождениях. Эмульсионная вкрапленность халькопирита в сфалерите, наблюдаемая как в отложениях на морском дне, так и в жильных месторождениях в свете данных по изучению структуры и результатов экспериментов по растворимости меди в сфалерите может быть объяснена только процессом замещения.

Арсенопирит, который инертней сфалерита, с успехом может применяться для оценок  $a_{S_2}$  и  $T$ . Однако за исключением пирит-пирротиновой буферные ассоциации мало распространены. С помощью совмещения на одной диаграмме линий равновесия сфалеритового твердого раствора и составов арсенопирита в присутствии пирита или пирротина могут быть получены единственные для каждой комбинации составов фаз параметры  $a_{S_2}$  и температуры.

Необходимы дальнейшие эксперименты по изучению влияния давления на равновесия арсенопирита для того, чтобы диаграммы объединенных сфалеритовой и арсенопиритовой систем могли строиться в интервале давлений, отвечающем всем возможным условиям рудообразования и метаморфизма.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Barton P. B., Jr. Sulfide petrology.— Mineral. Soc. Amer., Spec. Paper 3, 1970, p. 187—198.
2. Barton P. B., Jr. Some ore textures involving sphalerite from the Furutobe mine, Akita Prefecture, Japan.— Mining Geol., 1978, v. 28, p. 293—300.
3. Barton P. B., Jr., Toulmin P. III. Phase relations involving sphalerite in the Fe—Zn—S system.— Econ. Geol., 1966, v. 61, p. 815—849.
4. Berglund S., Ekstrom T. Arsenopyrite and sphalerite as T and P indicators in sulfide ores from northern Sweden.— Uppsala Univ. Geol. Inst., UUDMP Research Report N 13, 1978.
5. Bloom M. S. Chemistry of inclusion fluids: stockwork molybdenum deposits from Questa, New Mexico, and Hudson Bay Mountain and Endako, British Columbia.— Econ. Geol., 1981, v. 76, p. 1906—1920.
6. Clark L. A. The Fe—As—S system: Phase relations and applications.— Econ. Geol., 1960, v. 55, p. 1345—1381.
7. Czamanske G. K. The FeS content of sphalerite along the chalcopyrite-pyrite-bornite sulfur fugacity buffer.— Econ. Geol., 1974, v. 69, p. 1328—1334.
8. Farr J. E. The geology and geochemistry of the stockwork of The Uwamuki # 2 deposit, Kosaka mine, Japan. B. Sc. thesis, Univ. Toronto, 1980. 83 p.
9. Fevrier M. Hydrothermalisme et mineralisations sur la dorsale Est Pacifique a 21°N. Ph. D. thesis, Univ. Bretagne Occidentale, 1981. 270 p.
10. Gole M. J. Mineralogy and petrology of very-low-metamorphic grade Archaean banded iron-formations, Weld Range, Western Australia.— Am. Mineral., 1980, p. 8—25.

11. Green G. R., Solomon M., Walshe J. L. The formation of the volcanic-hosted massive sulfide ore deposit at Rosebery, Tasmania.— *Econ. Geol.*, 1981, v. 76, p. 304—338.
12. Haymon R. M., Kastner M. Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: preliminary description of mineralogy and genesis.— *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1981, v. 53, p. 363—381.
13. Hekinian R., Fevrier M., Bischoff J. L., Picot P., Shanks W. C. Sulfide deposits from the East Rise Pacific near 21°N.— *Science*, 1980, v. 207, p. 1433—1444.
14. Hutchison M. N., Scott S. D. Sphalerite geobarometry in the Cu—Fe—Zn—S system.— *Econ. Geol.*, 1981, v. 76, p. 143—153.
15. Kalogeropoulos S. I. Chemical sediments in the hanging wall of volcanogenic massive sulfide deposits.— Ph. D. thesis Univ. Toronto, 1982, p. 107.
16. Kirkham R. V. A mineralogical and geochemical study of the zonal distribution of ores in the Hudson Bay Range, British Columbia. Ph. D. thesis, Univ. Wisconsin, 1969. 152 p.
17. Kretschmar U. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe—As—S and their application.— Ph. D. thesis, Univ. Toronto, 1973, p. 146.
18. Kretschmar U., Scott S. D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe—As—S and their application.— *Can. Mineral.*, 1976, v. 14, p. 364—386.
19. Oudin E. Etudes mineralogique et geochemique des depots sulfures sous-marins actuels de la ride Est-Pacifique (21°N). BRGM N. 25, 1981. 241 p.
20. Patterson D. J., Ohmoto H., Solomon M. Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at Renison Bell, Western Tasmania.— *Econ. Geol.*, 1981, v. 76, p. 393—438.
21. Scott S. D. Experimental calibration of the sphalerite geobarometer.— *Econ. Geol.*, 1973, v. 68, p. 466—474.
22. Scott S. D., Barnes H. L. Sphalerite geothermometry and geobarometry.— *Econ. Geol.*, 1971, v. 66, p. 653—669.
23. Styrт M. M., Brackmann A. J., Holland H. D., Clark B. C., Pisutha-Arnond V., Eldridge C. S., Ohmoto H. The mineralogy and isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21°N latitude.— *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1981, v. 53, p. 382—390.
24. Vikre P. G. Silver mineralization in Rochester district, Pershing County, Nevada.— *Econ. Geol.*, 1981, v. 76, p. 580—609.

◆

Н. И. Еремин

### НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОЛЧЕДАННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

Закономерное размещение различных типов руд в контурах неметаморфизованных залежей фанерозойских колчеданных месторождений, широкое развитие в них брекчиевых, прожилковых и других текстур, наличие нескольких генераций главных рудообразующих минералов, различающихся по составу и свойствам, и другие данные свидетельствуют о длительном, стадийном характере рудообразования. Последовательный ряд сульфидных руд, отражающий глубинную дифференциацию вещества и эволюцию состава растворов, в полном виде представлен на месторождениях типа «куроко» и включает серно-колчеданные (пиритовые), медно-колчеданные (пирит-халькопиритовые), медно-колчеданные (пирит-халькопирит-сфалеритовые) и колчеданно-полиметаллические (пирит-халькопирит-сфалерит-галенитовые) образования.

Основанные на краеугольном положении тесной связи колчеданного оруденения с раннегеосинклинальным субмаринным вулканизмом [7, 16, 17], существующие модели отложения руд из восходящих гидротермальных растворов на морском дне и близ него наилучшим образом описываются разнообразными физико-химическими параметрами этих растворов, закономерно изменявшимися во времени и в пространстве. По Х. Барнсу и Г. Куллеруду [2], для серосодержащих водных растворов важнейшими из них являются температура, общее давление, кислотность — щелочность, окисленность и концентрация различных ионов и молекул с серой. Влияние общего давления на ионные равновесия незна-

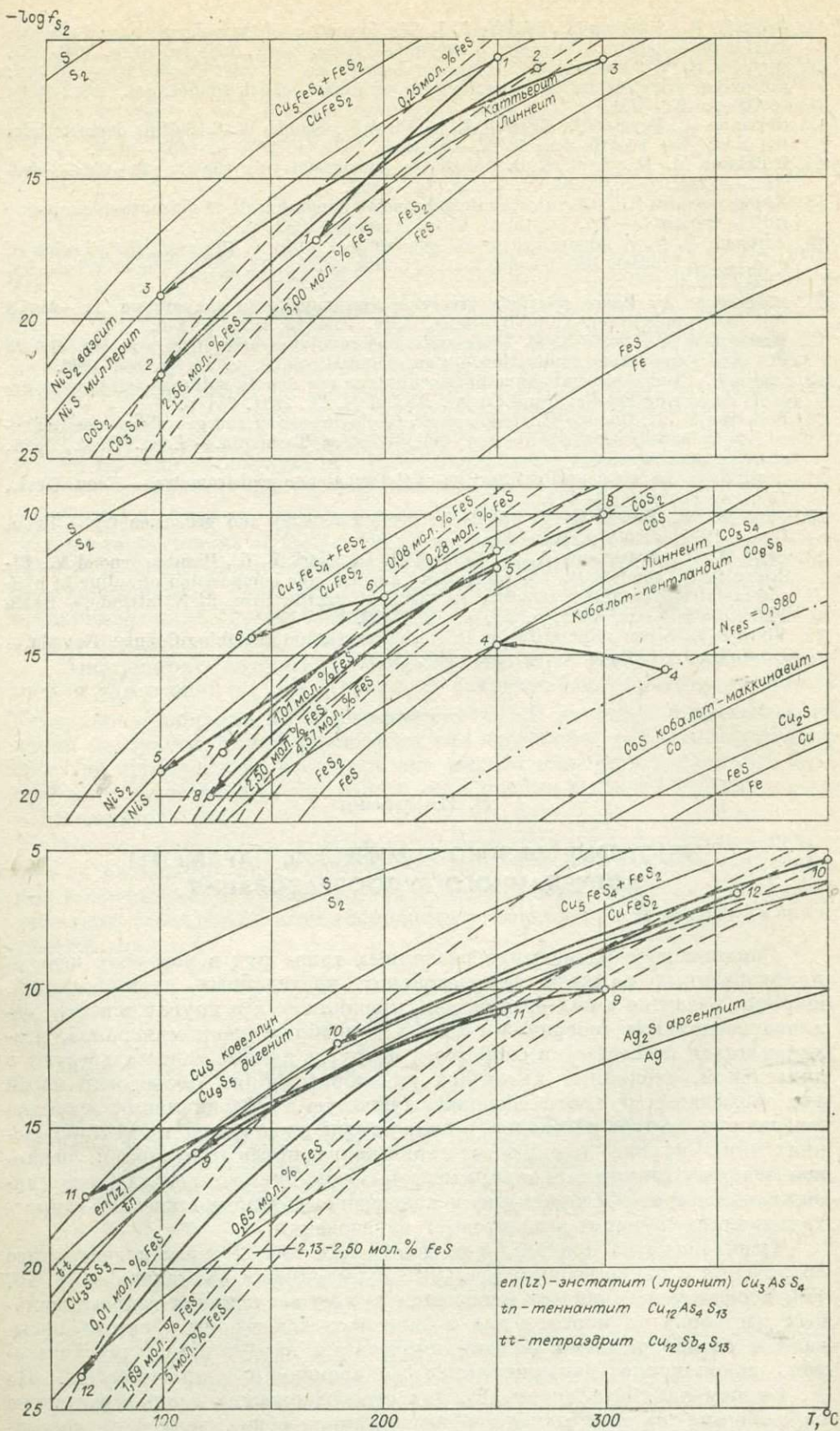


Рис. 1. Диаграмма  $-\log f_{S_2} - T$  (номера векторов см. в табл. 1).

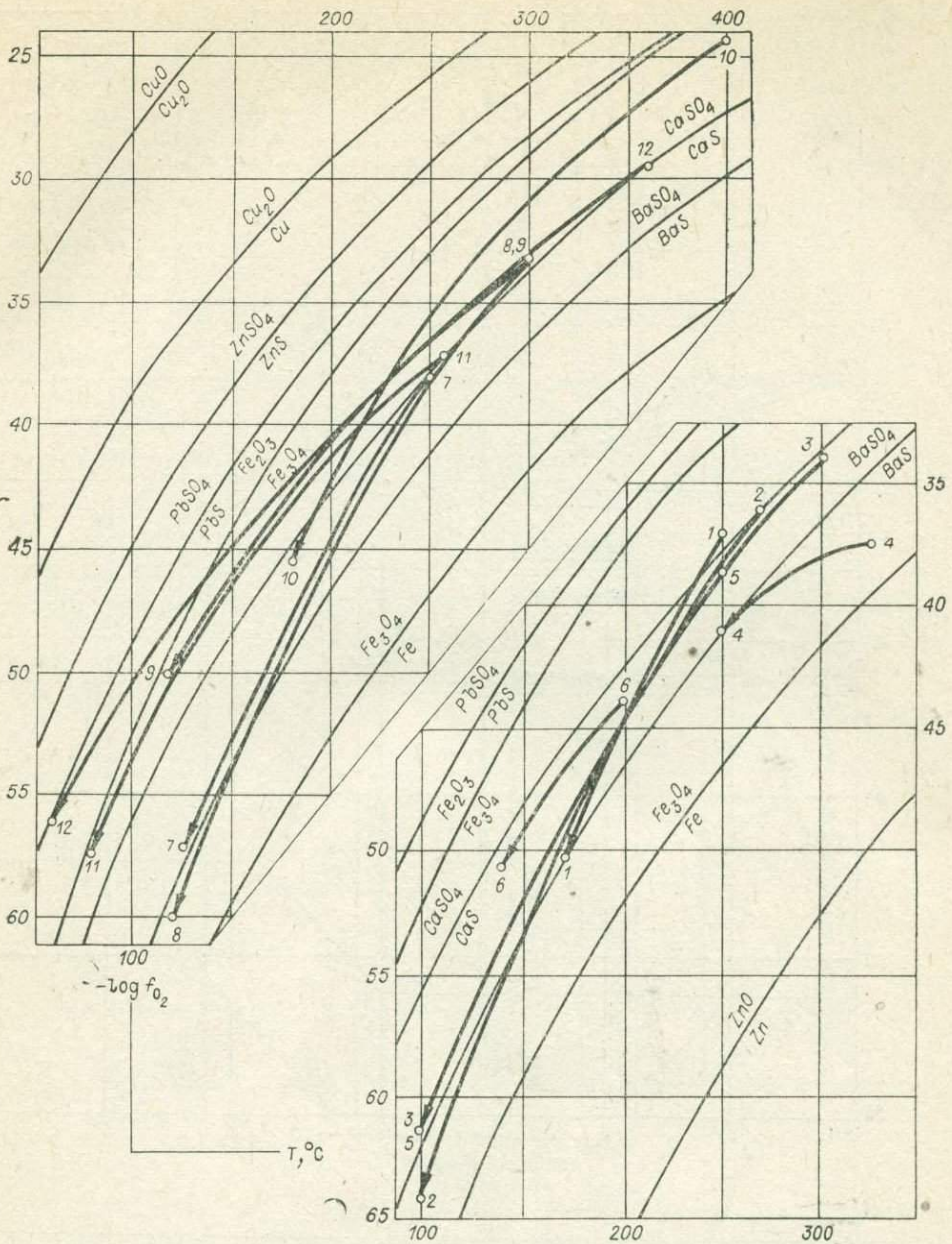


Рис. 2. Диаграмма  $-\log f_{O_2} - T$  (номера векторов см. в табл. 1).

чительно, если его величина не превышает 1000 атм. Окисленность растворов при температурах выше  $100^{\circ}\text{C}$  целесообразно выражать в виде фугитивности, т. е. летучести кислорода ( $f_{O_2}$ ) — величины, численно равной его активности, а при очень низких значениях и парциальному давлению [3]. Летучесть газообразной серы ( $f_{S_2}$ ), по Г. Л. Барису и Г. К. Чаманскому [3], может быть использована в качестве «связующего звена между безводной и водной системами».

Предельные области условий формирования перечисленных типов руд определяются на диаграммах  $\log f_{S_2} - T$  (рис. 1),  $\log f_{O_2} - T$  (рис. 2),  $\log f_{O_2} - \text{pH}$  (рис. 3, 4) и  $\text{pH} - T$  (рис. 5) разнообразными линиями моновариантных равновесий с участием рудообразующих минералов. Исходя из допущения, что образование каждого типа руд происхо-

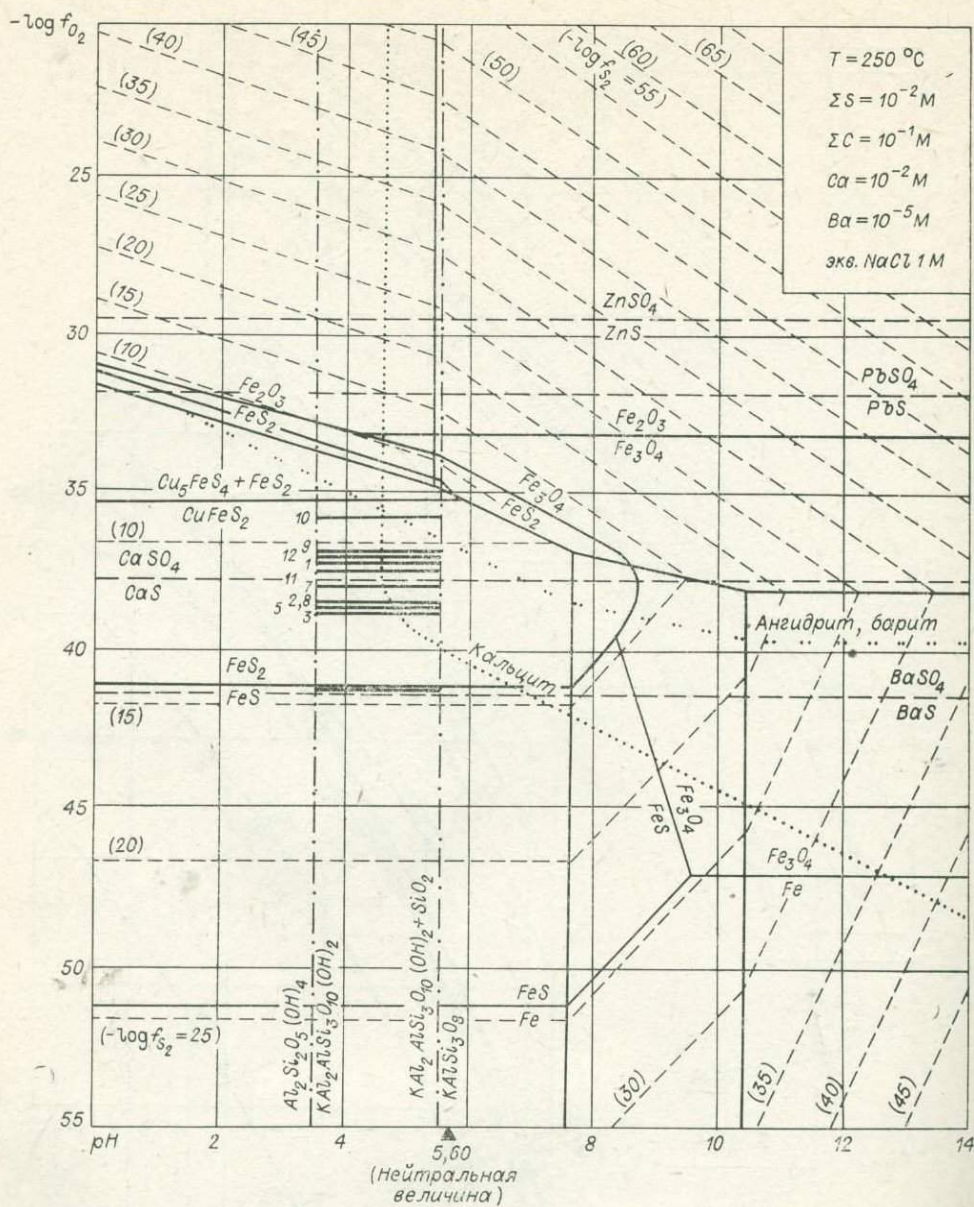


Рис. 3. Диаграмма  $-\log f_{O_2}$  — pH, построенная для температуры 250°C. Принятые активности компонентов раствора указаны в правом верхнем углу диаграммы.

дило в условиях снижения температуры (это следует из модели смешения восходящих флюидов с морской водой), можно сделать следующий вывод: автором прослежен характер изменения важнейших интенсивных параметров растворов — летучести серы и кислорода, а в некоторых случаях и величины pH, так как на указанных диаграммах определены положения начальной

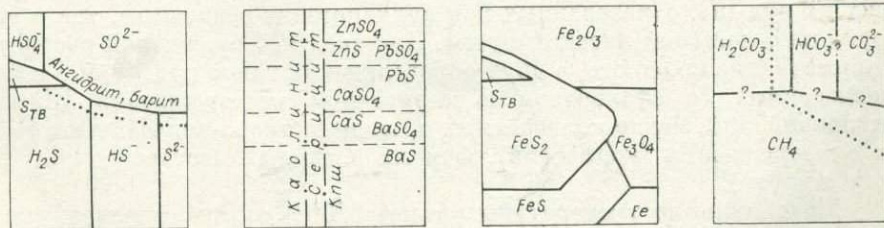
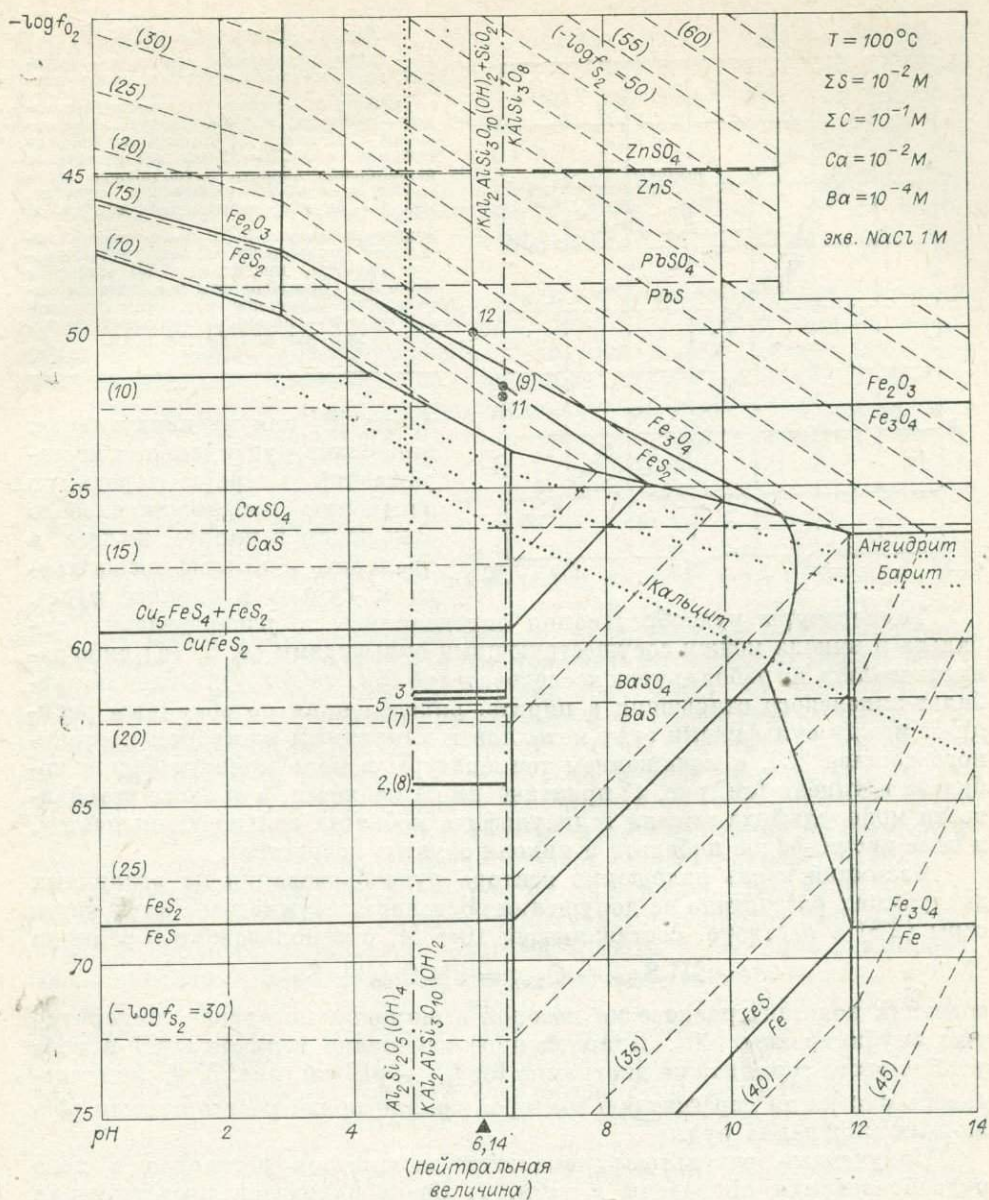


Рис. 4. Диаграмма  $-\log f_{O_2}$  — pH, построенная для температуры 100°C. Принятые активности компонентов раствора указаны в правом верхнем углу диаграммы.

и конечной точек рудообразования, а также соединяющей их линии вектора. Это осуществлялось по имеющимся температурным данным путем анализа минеральных парагенезисов и особенностей состава минералов, включая проявление СМГЗ — скрытой минералого-геохимической зональ-

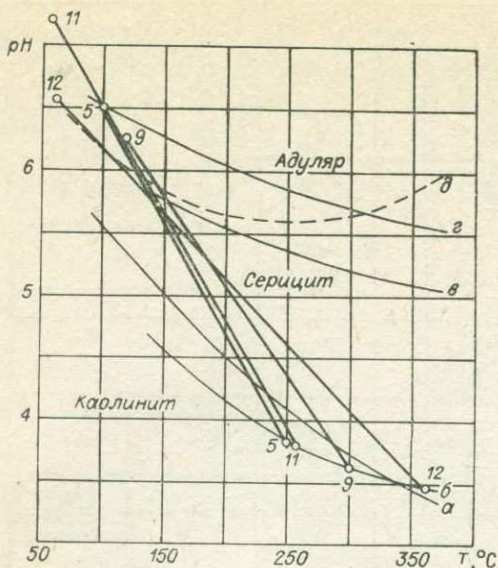


Рис. 5. Диаграмма рН — Т.

а — линия равновесия каолинит — серицит, рассчитанная для 0,1 М водного раствора  $K^+$ ; б — линия равновесия каолинит — серицит, рассчитанная Х. Хальгесоном [20] для 1 М хлоридного водного раствора с  $Na/K=1$  (нижнее предельное ограничение области устойчивости серицита); в — линия равновесия серицит, кварц — адуляр, рассчитанная для 0,05 М водного раствора  $K^+$ ; г — верхнее предельное ограничение области устойчивости серицита, проведенное по линии в +0,5 рН (учет величины погрешности определения величины рН, составляющей 0,5 ед.); ж — линия нейтральных значений рН для чистой воды.

Температуры рудообразования определялись по распределению кобальта и никеля между сосуществующими сульфидами [4, 6, 14] либо заимствовались из работ других исследователей (см. таблицу). Величина кобальт-никелевого отношения в пирите, определенная по обменным реакциям между сульфидами этих металлов и хлоридным раствором постоянного состава [5], с понижением температуры в поле моносульфидов кобальта и никеля (см. рис. 1) практически не меняется, в области устойчивости моносульфида никеля и дисульфида кобальта сильно уменьшается, в поле дисульфидов кобальта и никеля заметно возрастает.

Взаимная связь положения вектора рудообразования на различных диаграммах рассчитана из допущения постоянства суммарной активности серы ( $\Sigma S$ ) в растворе, составляющей  $10^{-2}$  М, с использованием реакции



значения констант равновесия которой в широком интервале температур уже опубликованы [20]. Направленное изменение величины рН в поле устойчивости серицита на диаграмме  $\log f_{O_2} - pH$  (см. рис. 3, 4) фиксировалось иногда по пересечению векторов границ полей растворимости различных минералов руд.

Полученные результаты изменения параметров растворов в ходе рудообразования приведены в табл. 1. Здесь находятся представители главнейших типов фанерозойских колчеданных месторождений и слагающих их руд [9], образованных как вулканогенно-осадочным, так и гидротермально-метасоматическим путем. Для трех месторождений рассмотрено формирование не одного, а двух определяющих типов руд: серно- и медно-колчеданных со сфалеритом и пирротинном месторождения Шимокава (кипрский тип), медно-колчеданных и медно-цинково-колчеданных Гайского месторождения (уральский), желтых и черных месторождения Шаканай (куроко).

Максимальные температуры (свыше  $300^\circ C$ ) отличают начальные точки гидротермально-метасоматического рудообразования, развивавшегося по схеме наложения последующих металлоносных растворов на ранее существовавшие преимущественно серно-колчеданные залежи (векторы 4, 10, 12). Определенно ниже (до  $300^\circ C$ ) начальные температуры формирования вулканогенно-осадочных руд (векторы 1, 2, 3, 5, 6, 9, 11), отлагавшихся на морском дне, а также гидротермально-метасоматических медно-колчеданных образований, слагающих Пятую залежь Гая и залежь Мотояма месторождения Ханавы (векторы 8, 7). Это, по-видимому, связано с их придонной локализацией непосредственно ниже морского дна в жерло-

ности [8] для индивидуальных минералов руд отдельных месторождений (в первую очередь, по изменению кобальт-никелевого отношения в пирите, железа в сфалерите и отношения мышьяка к сурьме в блеклой руде).

вых вулканических структурах. Такое снижение начальной температуры рудоотложения с уменьшением глубины (в данном случае по отношению к уровню морского дна), вероятно, связано с различной степенью минерализации флюидов в свете представлений Дж. Л. Хааса [19] и Дж. Д. Риджа [23] об условиях вскипания подобных флюидов. Характерно, что серно-колчеданное оруденение, образованное (судя по исключительной простоте минерального состава соответствующих массивных руд) слабо минерализованными растворами, практически всегда вулканогенно-осадочное (векторы 1, 2, 3).

Нижние температурные точки рудообразования также обнаруживают достаточно ясную связь со степенью минерализации растворов, повышаясь в наименее минерализованных из них. Самые низкие значения присущи наиболее высокоминерализованным (судя по минеральному составу руд) флюидам вулканогенно-осадочного и гидротермально-метасоматического колчеданно-полиметаллического рудообразования месторождений типа куроко (векторы 11, 12), а наиболее высокие — менее минерализованным флюидам колчеданного рудообразования месторождений уральского и особенно кипрского типов (векторы 1, 4 и 10).

Такая сложная взаимосвязь начальной и конечной температурных точек флюидов с различной соленостью обуславливает широкую вариацию амплитуды рудообразования, наибольшую для гидротермально-метасоматических медно-цинково-колчеданных и колчеданно-полиметаллических образований (векторы 10, 12), а наименьшую для вулканогенно-осадочных серно- и медно-колчеданных образований (векторы 1, 6). Весьма малая температурная амплитуда гидротермально-метасоматического медно-колчеданного рудообразования месторождения Шимокава (вектор 4), вероятнее всего, является следствием аномально низкой минерализации его флюидов ( $\Sigma S$  этих растворов была ниже обычной на 1—1,5 порядка, а минеральные новообразования в рудах возникали в основном за счет мобилизации вещества и переотложения в ранее существовавшей залежи).

Снижение температуры растворов в ходе рудообразования на десятки и первые сотни градусов практически повсеместно сопровождалось исключительно сильным уменьшением летучести серы и особенно кислорода. Зафиксированные максимальные амплитуды этих величин составили 17,5 и 27,6 лог. ед. соответственно (векторы 12 и 3). Исключением оказалось формирование медно-колчеданных руд месторождения Шимокава (вектор 4). Здесь гидротермальные растворы к концу минералообразования характеризовались несколько большей летучестью серы по сравнению с началом, что согласуется с представлением об аномально низкой начальной суммарной активности серы в этих растворах ( $\Sigma S = 10^{-3} - 10^{-3,5} M$ ) с последующим ее повышением в ходе взаимодействия с ранее образованной сульфидной залежью.

На фоне общего снижения абсолютных значений летучести серы и кислорода их относительные величины с понижением температуры в ходе рудоотложения изменялись неоднозначно. Относительная летучесть серы в подавляющем большинстве случаев возрастала, т. е. вектор рудообразования на диаграмме  $\log f_{S_2} - T$  (см. рис. 1) смещался в сторону линий моновариантных равновесий с участием более «сернистых» сульфидов. Такая направленность сульфидного минералообразования, имеющая, по мнению некоторых исследователей [13], общий характер, применительно к колчеданному оруденению, вероятнее всего, отражает закономерное обогащение восходящих растворов серой в результате их смешения с морской водой.

По данным Р. Р. Ларджа [21], суммарная активность серы в современной морской воде составляет  $\Sigma S = 10^{-2,5} M$ , т. е. больше, чем это зафиксировано в газовой-жидких включениях руд месторождений куроко ( $\Sigma S = 10^{-3} - 10^{-2,5} M$ ). Исследованием изотопов водорода и кислорода в этих же включениях Х. Охмото и Р. Рай [22] показали, что в составе

## Изменение величин главнейших параметров

Оруденение	№ вектора на диаграммах	Месторождение	Тип месторождения	Способ рудоотложения	Параметры	
					Т, °С	
					Метод определения (источник)	от—до
Серно-колчеданное	1	Учалы, Южный Урал	ур	во	Гомогенизация включений в кварце [15]	250—170
	2	Тишинское, Рудный Алтай	кк	во	Декрепитация пирита [11], гомогенизация включений в кварце [18]	270—100
	3	Шимокава, о. Хоккайдо	кп	во	Оценка	300—100
Медно-колчеданное	4	Шимокава, о. Хоккайдо	кп	гм	Распределение Со, Ni между пиритом и халькопиритом (пиротином); анализ моновариантных равновесий	325—250
	5	Шаканап, о. Хонсю	кк	во	Распределение Со между пиритом и халькопиритом	250—100
	6	Осеннее, Южный Урал	ур	во	Распределение Со между пиритом и халькопиритом	200—140
	7	Ханава (Мотояма), о. Хонсю	кк	гм	Анализ моновариантных равновесий с учетом диапазона железистости сфалерита	250—100
	8	Гай (Пятая залежь), Южный Урал	ур	гм	Распределение Со между пиритом и халькопиритом	300—120
Медно-цинково-колчеданное	9	Гай (Стержневая линза), Южный Урал	ур	во	Оценка с учетом данных по гомогенизации включений [1]	300—115
	10	Октябрьское, Южный Урал	ур	гм	Оценка по максимальной и минимальной железистости сфалерита с учетом данных декрепитации пирита [12]	400—180
Колчеданно-полиметаллическое	11	Шаканап, о. Хонсю	кк	во	Распределение Со между пиритом и халькопиритом, анализ минеральных парагенезисов	254—65
	12	Гусяковское, Рудный Алтай	кк	гм	Гомогенизация включений в кварце [10]	360—60

Примечание. Тип месторождения: кп — кипрский, ур — уральский, кк — курско;

растворов при рудообразовании

рудообразования

Исходные данные для построения вектора на диаграмме $\log f_{S_2} - T$	$f_{S_2}$ , от—до	$f_{O_2}$ , от—до	pH, от—до	Нейтральное значение pH по линии вектора рудообразования
СМГЗ: снижение Co/Ni в пирите к верхам ритмов	10 <sup>-10,8</sup> —10 <sup>-17,2</sup>	10 <sup>-37,4</sup> —10 <sup>-50,5</sup>	3,8—6,2	
Максимальная железистость сфалерита 2,56 мол. % FeS	10 <sup>-11,0</sup> —10 <sup>-21,9</sup>	10 <sup>-38,4</sup> —10 <sup>-64,2</sup>	3,7—6,5	
СМГЗ: снижение Co/Ni в пирите к кровле пластов за счет увеличения Ni	10 <sup>-10,7</sup> —10 <sup>-19,2</sup>	10 <sup>-33,9</sup> —10 <sup>-61,5</sup>	3,6—6,5	
Активность FeS = 0,98; пересечение линий равновесий пирит-пирротит, линнеит — кобальт — пентландит	10 <sup>-15,6</sup> —10 <sup>-14,5</sup>	10 <sup>-37,5</sup> —10 <sup>-41,1</sup>	3,6—5,8	
СМГЗ: снижение Co/Ni в пирите к верхам ритмов при возрастании содержания металлов; максимальная железистость сфалерита 2,5 мол.% FeS	10 <sup>-12</sup> —10 <sup>-19,2</sup>	10 <sup>-38,6</sup> —10 <sup>-61,5</sup>	3,8—6,5	5,9
СМГЗ: увеличение Co/Ni в пирите к кровле залежи с возрастанием содержания металлов	10 <sup>-12,8</sup> —10 <sup>-14,4</sup>	10 <sup>-43,9</sup> —10 <sup>-50,7</sup>	4,2—6,3	
СМГЗ: снижение Co/Ni в пирите от центра к периферии залежи; диапазон железистости сфалерита 0,08—1,01 мол.% FeS	10 <sup>-11,2</sup> —10 <sup>-18,5</sup>	10 <sup>-37,8</sup> —10 <sup>-51,7</sup>	3,8—6,5	
СМГЗ: снижение Co в пирите от центра залежи; диапазон железистости сфалерита 0,28—4,57 мол.% FeS	10 <sup>-10</sup> —10 <sup>-20,0</sup>	10 <sup>-33,2</sup> —10 <sup>-60,0</sup>	3,6—6,4	
Борнит-халькопиритовая ассоциация; максимальная железистость сфалерита 5 мол.% FeS	10 <sup>-10,0</sup> —10 <sup>-15,8</sup>	10 <sup>-33,2</sup> —10 <sup>-50,0</sup>	3,6—6,3	5,9
Ассоциация борнит-халькопирит; СМГЗ: максимальная железистость сфалерита 2,13 мол.% FeS в центре залежи	10 <sup>-5,3</sup> —10 <sup>-11,9</sup>	10 <sup>-24,2</sup> —10 <sup>-45,3</sup>	3,4—6,1	
СМГЗ: снижение железистости сфалерита к кровле залежи (от 0,65 мол.% FeS); увеличение в этом направлении сурьмянистости блеклых руд	10 <sup>-10,8</sup> —10 <sup>-17,4</sup>	10 <sup>-37,2</sup> —10 <sup>-57,3</sup>	3,8—7,2	5,9
СМГЗ: снижение железистости сфалерита (1,69—0,01 мол.% FeS) и сурьмянистости блеклых руд от центра к периферии залежи	10 <sup>-6,4</sup> —10 <sup>-23,9</sup>	10 <sup>-29,4</sup> —10 <sup>-56,0</sup>	3,5—6,6	6,1

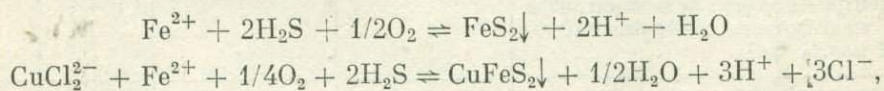
способ рудоотложения: во — вулканогенно-осадочный, гм — гидротермально-метасоматический.

рудобразующих флюидов преобладают воды морского происхождения, а доля магматических и метеорных вод не превышает 25%. Таким образом, при рудоотложении, с одной стороны, из растворов происходило образование сульфидов, а с другой — продолжалось их обогащение серой за счет перемешивания с морской водой. Чаще второй процесс преобладал над первым (векторы 3—6, 9—11), реже наоборот (векторы 7 и 8).

Характерно, что снижение относительной летучести серы фиксируется в случае серно-колчеданного рудообразования, т. е. при наиболее значительном отложении сульфидов в виде сплошных пиритных масс. Казалось бы, противоречащее этому возрастание относительной летучести серы, наблюдаемое при формировании серно-колчеданных руд месторождения Шимокава (вектор 3), связано с исключительно низкой исходной активностью серы в растворе.

В отличие от серы относительная летучесть кислорода, т. е. степень окисления или окисленность растворов, в большинстве случаев снижалась: векторы рудообразования на диаграмме  $\log f_{O_2} - T$  (см. рис. 2) чаще отходят от линии равновесия ангидрит — ольдгамит в сторону ниже расположенной линии барит — сульфид бария, иногда достигая и даже пересекая ее. Такая закономерность отличает серно- и медно-колчеданное оруденения всех типов месторождений (векторы 1—3, 5, 7, 9), в то время как колчеданно-полиметаллическое оруденение и тесно с ним связанное медно-цинково-колчеданное с баритом (векторы 9, 11, 12) характеризуются возрастанием относительной летучести кислорода: на диаграмме  $\log f_{O_2} - T$  (см. рис. 2) векторы 9, 11, 12 отходят от линии равновесия ангидрит — ольдгамит в противоположную сторону, приближаясь к равновесиям магнетит—гематит и англезит — галенит.

Хотя окисленность морской воды, зависящая от глубины моря, степени ее циркуляции и других факторов, не является постоянной, принято считать [21], что смешение с морской водой восходящих гидротермальных растворов в общем случае повышает количество растворенного в них свободного кислорода. Однако, по Х. Хелгесону [20], массовое осаждение из этих растворов пирита и халькопирита сопровождается уменьшением в них свободного кислорода



что, вероятно, и обусловило отмеченное снижение относительной летучести кислорода в ходе серно- и медно-колчеданного оруденения. Аномальное поведение вектора медно-колчеданного оруденения месторождения Шимокава на диаграмме (см. рис. 2, вектор 4) объяснимо, если иметь в виду крайне низкую летучесть кислорода в его начальной точке, близкой к линии равновесия магнетит — самородное железо.

Возрастание относительной летучести кислорода, присущее в основном колчеданно-полиметаллическому оруденению, свидетельствует, по-видимому, об интенсивности обогащения растворов свободным кислородом в результате их смешивания с морской водой в обстановке малых глубин морского бассейна. В этом случае в ходе рудоотложения окисленность растворов возрастала: точки векторов 9, 11, 12 на диаграммах  $\log f_{O_2} - pH$  (см. рис. 3, 4) из нижней их части (поле преобладания  $H_2S$ ) при снижении температуры перемещаются в верхнюю (поле преобладания  $SO_4^{2-}$ ). По мере перехода из одной области диаграмм в другую указанные векторы пересекали также границы растворимости барита, кальцита и ангидрита — минералов, обычно присутствующих в колчеданно-полиметаллических рудах.

Оценка изменения величины pH растворов проведена в основном ориентировочно. Исходя из того, что вода современных морей является слабощелочной [21], можно считать, что при смешении с ней гидротермальных растворов кислотность последних уменьшается. На диаграммах

$\log f_{O_2} - pH$  (см. рис. 3, 4) точки соответствующих векторов локализованы в пределах изображенных горизонтальных отрезков, ограниченных вертикальными линиями равновесий каолинит — серицит и серицит — калиевый полевоый шпат. Лишь в верхней половине диаграммы (см. рис. 4), где изолинии летучести серы и кислорода взаимно пересекаются, точки векторов определены однозначно, фиксируя вполне определенные значения  $pH$  гидротермальных растворов при температуре  $100^\circ C$  во время формирования колчеданно-полиметаллических руд месторождений Шаканаи, Гуслияковского и медно-цинково-колчеданных руд с баритом Стержневой линзы Гайского месторождения (векторы 9, 11, 12).

Наличие среди околорудно-измененных пород месторождения Шаканаи серицит-каолинитового парагенезиса позволяет определить положение вектора рудообразования 11 на диаграмме  $pH - T$  (см. рис. 5), а его близость к начальной точке — на соответствующем горизонтальном отрезке диаграммы  $\log f_{O_2} - pH$  (см. рис. 3). Поскольку состав околорудно-измененных пород близ желтых (медно-колчеданных) и черных (колчеданно-полиметаллических) руд на месторождении Шаканаи идентичен, а начальные температуры их образования близки, на диаграмме  $pH - T$  векторы рудообразования 5 и 11 будут практически перекрываться.

Если допустить, что кислотность гидротермальных растворов в начале колчеданно-полиметаллического оруденения Гуслияковского месторождения и медно-цинково-колчеданного с баритом Гайского месторождения достигала серицит-каолинитового равновесия, то на диаграмме  $pH - T$  (см. рис. 5) возможно определить положение соответствующих векторов 9 и 12. На правомочность такого допущения указывает отсутствие карбоната в центральной наиболее высокотемпературной части рудной зоны Гуслияковского месторождения и в нижней части Стержневой линзы Гая. Это означает, что точки векторов 9 и 12 на диаграмме  $\log f_{O_2} - pH$  (см. рис. 3) при температуре  $250^\circ C$  располагались левее линии растворимости кальцита.

Во всех остальных случаях точное определение координаты  $pH$  точек векторов рудообразования на диаграммах  $\log f_{O_2} - pH$  (см. рис. 3, 4) затруднительно. Пользуясь значениями начальной и конечной температур рудообразования, возможно лишь установление с помощью диаграммы  $pH - T$  (см. рис. 5) максимально допустимых интервалов изменения величины  $pH$ , имея в виду неизменное ее возрастание в процессе оруденения.

Для месторождений Шимокава, Гайского и Шаканаи, представляющих главнейшие типы колчеданных месторождений фанерозоя (кипрский, уральский и куроко), определено изменение параметров растворов, рассчитанных независимо по особенностям состава двух различных типов руд. В этих трех парах векторов (3 и 4, 8 и 9, 5 и 11) не отмечается идентичного изменения всех параметров. Если интервалы температур (и, возможно, значений  $pH$ ) в рассматриваемых парах близки, порой практически идентичны, а относительные летучести серы повсеместно возрастают (хотя и с различными градиентами), то направления изменения относительных летучестей кислорода (степени окисления растворов) противоположные. Такой сложный, различающийся характер эволюции гидротермальных растворов на каждом из этих месторождений является отражением (и подтверждением) стадийности и различных способов рудообразования.

## ВЫВОДЫ

1. Для индивидуальных стадий колчеданного рудообразования характерно направленное изменение важнейших интенсивных параметров гидротермальных растворов в широком интервале температур, летучестей серы и кислорода, величины  $pH$ .

2. Величина температурных интервалов (разница между начальной и конечной температурами рудоотложения) зависит от способа рудоотложения и состава растворов. Она наибольшая при формировании гидротермально-метасоматических медно-цинково-колчеданных и колчеданно-полиметаллических и наименьшая для вулканогенно-осадочных серно- и медно-колчеданных образований.

3. Понижение температуры растворов при рудообразовании обычно сопровождалось исключительно сильным уменьшением летучести серы и особенно кислорода. Относительная летучесть (потенциал) серы снижалась при серно-колчеданном рудообразовании, но возрастала во всех других случаях. Относительная летучесть кислорода (окисленность растворов) снижалась в ходе формирования серно- и медно-колчеданного оруденений, но увеличивалась при колчеданно-полиметаллическом и медно-цинково-колчеданном (с баритом) рудообразованиях.

4. Величина pH растворов, ограниченная диапазоном устойчивости серицита, эволюционировала в сторону повышения щелочности от кислых (слабокислых) до нейтральных (слабощелочных).

5. Образование одноименных руд фанерозойских колчеданных месторождений различных типов (кипрского, уральского, куроко) в основном характеризовалось идентичным направлением изменения основных интенсивных параметров гидротермальных растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианова Н. А., Хайретдинов И. А., Нестеренко Н. И. Р-Т условия формирования медно-колчеданного месторождения. — В кн.: V Всесоюзное совещание по термобарогеохимии (тезисы докладов). Уфа, 1976, с. 93.
2. Барнс Х., Куллеруд Г. Равновесия в системе Fe—S—O в водных растворах, содержащих серу, и их корреляция с рудоотложением. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. 3. М.: Мир, 1966, с. 251—314.
3. Барнс Г. Л., Чаманский Г. К. Растворимость и перенос рудных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 286—324.
4. Безмен Н. И., Тихомирова В. И., Косогорова В. П. Распределение кобальта и никеля между пиритом и пиррогином в интервале температур 300—500°C. — В кн.: IX Всесоюзное совещание по эксперимент. и техн. минералогии и петрографии (тезисы докладов). Иркутск, 1973, с. 258.
5. Безмен Н. И., Тихомирова В. И. Влияние температуры на распределение кобальта и никеля между сульфидами железа и растворами различного состава. — Геохимия, 1975, № 14, с. 1691—1697.
6. Безмен Н. И., Еремин Н. И., Нараязули И. Г., Позднякова Н. В., Сергеева Н. Е. Пирит-халькопиритовый геотермометр: распределение кобальта. — Геохимия, 1978, № 3, с. 384—389.
7. Ватанабе Т. Вулканизм и рудообразование. — В кн.: Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973, с. 9—16.
8. Еремин Н. И. Скрытая минералого-геохимическая зональность колчеданных рудных тел. — Геол. рудн. месторожд., 1977, № 6, с. 39—55.
9. Еремин Н. И. Типизация фанерозойских колчеданных месторождений. — Докл. АН СССР, 1978, 240, № 5, с. 1176—1179.
10. Золотарев В. Г., Еремин Н. И., Дергачев А. Л., Поленков А. И. Соотношение метасоматической, геохимической и температурной зональности рудоотложения на Гуслияковском колчеданно-полиметаллическом месторождении (Рудный Алтай). — В кн.: Метасоматизм и колчеданное оруденение. Ереван, 1975, с. 111—113.
11. Кельх В. Е. Особенности рудообразования Тишинского колчеданно-полиметаллического месторождения на Рудном Алтае. Автореф. канд. дис. М., 1977. 21 с.
12. Клемин В. П. Температуры формирования колчеданных руд Южного Урала. — В кн.: V Всесоюзное совещание по термобарогеохимии (тезисы докладов). Уфа, 1976, с. 87.
13. Маракушев А. А., Безмен Н. И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М.: Наука, 1972. 229 с.
14. Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 287 с.
15. Пшеничный Г. Н., Хайретдинов И. А., Андрианова Н. А. Температуры и глубины рудообразования на месторождениях колчеданной формации Южного Урала. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования (тезисы докладов). Т. 2. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1977, с. 93—94.

16. Смирнов В. И., Дзоценидзе Г. С., Котляр В. Н. Рудоносность вулканогенных формаций и вулканогенные месторождения.— В кн.: Эволюция вулканизма в истории Земли (тезисы докладов). М., 1973, с. 227—228.
17. Татцуми Т., Секине Й., Канехира К. Вулканогенные рудные месторождения и металлогения Японии.— В кн.: Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973, с. 16—52.
18. Чекваидзе В. Б., Псакович И. З. Условия формирования послемагматических формаций Типшинского месторождения.— Сов. геология, 1971, № 6, с. 106—124.
19. Haas J. L., Jr. The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure.— Econ. Geol., 1971, v. 66, p. 940—946.
20. Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.— Am. J. Sci., 1969, v. 267, p. 729—804.
21. Large R. R. Chemical evolution and zonation of massive sulfide deposits in volcanic terrains.— Econ. Geol., 1977, v. 72, p. 549—572.
22. Ohmoto H., Rye R. Hydrogen and oxygen isotopic compositions of fluid inclusions in the Kuroko deposits, Japan.— Econ. Geol., 1974, v. 69, N 6, p. 947—953.
23. Ridge J. D. Note on boiling of ascending ore fluids and the position of volcanic — exhalative deposits in the modified Lindgren classification.— Geology, 1974, N 6, v. 2, p. 287—288.



В. Л. Таусон, М. Г. Абрамович

### О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ В ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Свойства поверхности минералов в полной мере не попали еще в поле зрения геохимиков, хотя эволюция любой природной системы, очевидно, включает этапы, на которых поверхностные явления нельзя не учитывать. Зарождение и последующее развитие кристаллической фазы характеризуются наличием определенного для данных физико-химических условий промежутка времени существования высокодисперсной системы с очень развитой поверхностью раздела фаз. Особые термодинамические свойства малых объектов, которыми в этом случае являются частицы дисперсной фазы, могут заметно исказить традиционные представления о природе данного минерального вещества, сложившиеся на основе знаний о структуре и поведении объемных («массивных») кристаллов. Следует, например, ожидать, что малые частицы минерального вещества будут обнаруживать аномалии в отношении адсорбции содержащихся в дисперсионной среде ионов примеси, что приведет к геохимическим особенностям, не вытекающим из кристаллохимической природы соответствующих массивных минералов. Другой, пожалуй наиболее впечатляющий аспект этой проблемы состоит в возможности смещения линии равновесия дисперсных фаз. В результате появляется фаза со структурой, отличной от той, какую имеют в аналогичных условиях массивные образцы того же самого химического соединения [13]. Понятно, что речь идет об относительной устойчивости фаз в микрокристаллах. Причина этого явления в самом общем виде заключается в том, что система, включающая малый объект, обладает избыточной свободной энергией [18].

В настоящей работе дается термодинамический анализ вопроса о природе смещения температуры фазового перехода (полиморфного превращения) в микрокристаллах и на примере сульфидов цинка, кадмия и ртути рассматривается роль этого эффекта в образовании полиморфных модификаций минеральных веществ.

Двухфазную систему типа твердое тело — газ, твердое тело — жидкость или жидкость — газ можно расчленить на отдельные участки воображаемыми поверхностями раздела фаз. Вместе с тем непрерывный характер изменения свойств вещества вблизи этих поверхностей дает основание рассматривать вместо двумерных границ трехмерные межфазовые области [10], в которых характеристики межатомного взаимодействия существенно отличаются от таковых в достаточно удаленных от поверхности раздела участках системы.

Дж. В. Гиббс [5] ограничивал межфазовую область двумя поверхностями, расположенными достаточно далеко друг от друга, так, чтобы каждая из них проходила внутри объемной фазы — в области, где не действуют потенциальные поля другой объемной фазы. Если воображаемые плоскости, ограничивающие межфазовую область, проведены указанным способом, то уравнения состояния применимы как к объемным частям системы, так и к межфазовой области, а термодинамические потенциалы трех рассматриваемых областей аддитивны.

В межфазовой области находится воображаемая «поверхность натяжения» [5], имеющая площадь  $\Omega$  и обладающая энергетической характеристикой  $\sigma$ . Поверхности натяжения (по Гиббсу) соответствует такое положение разделяющей поверхности, при котором искривление поверхностного слоя при постоянстве внешних параметров не сказывается на поверхностной энергии [5, 10]. Положение поверхности натяжения выбирается так, чтобы полная энергия Гиббса системы  $G$  была равна  $G_1 + G_2 + \sigma\Omega$ , где  $G_1$  и  $G_2$  соответствуют объемным частям свободной энергии системы, а  $\sigma\Omega$  характеризует свободную энергию межфазовой области ( $\sigma$  — удельная свободная поверхностная энергия,  $\Omega$  — площадь поверхности натяжения).

Рассмотрим теперь условия термодинамического равновесия двух полиморфных модификаций, которые могут существовать как в виде макрокристаллов, так и в виде дисперсных кристаллических частиц. При увеличении размеров кристалла вклад поверхности в его свободную энергию уменьшается, так как отношение поверхность/объем для любого тела уменьшается при увеличении его размеров. Будем условно называть бесконечно большим кристаллом тот, у которого относительный энергетический вклад поверхности в полную его энергию пренебрежимо мал. Тогда для бесконечно больших кристаллов однокомпонентных фаз 1 и 2 условие термодинамического равновесия при температуре  $T = T_\infty$  имеет вид:

$$G_1(P_0, T_\infty) = G_2(P_0, T_\infty), \quad (1)$$

где  $G$  — объемный член мольной свободной энергии Гиббса (Дж/моль),  $P_0$  — внешнее давление.

При равновесии фаз 1 и 2 в малых по размеру кристаллических частицах при  $T = T_0$  будем выполняться следующее равенство:

$$G_1(P_1, T_0) + \sigma_1(T_0)\Omega_1(P_1, T_0) = G_2(P_2, T_0) + \sigma_2(T_0)\Omega_2(P_2, T_0). \quad (2)$$

Здесь  $\sigma$  — средняя удельная свободная поверхностная энергия кристаллической частицы (Дж/м<sup>2</sup>) ( $\sigma = \left( \sum_i \sigma_i \Omega_i \right) / \sum_i \Omega_i$ , где  $\sigma_i$  и  $\Omega_i$  — соответственно удельная поверхностная энергия и площадь  $i$ -й грани кристаллита),

$\Omega$  — мольная поверхность частиц (м<sup>2</sup>/моль),  $\left( \Omega = \frac{V}{V_0} \Omega_0 = V \frac{K}{r} \right)$ , где  $\Omega_0$ ,  $V_0$  — площадь и объем одной частицы,  $V$  — мольный объем фазы,  $r$  — характерный размер частиц,  $K = r \frac{\Omega_0}{V_0}$  — фактор формы). Формы частиц

фаз 1 и 2 могут в общем случае не быть идентичными, так же как и их характерные размеры, хотя каждую из фаз будем считать монодисперсной. Фактор формы  $K$ , строго говоря, является функцией температуры и давле-

ния (для анизотропных кристаллических частиц), однако для не слишком большой по величине разности  $|T_\infty - T_0|$  можно считать  $K$  зависящим только от давления. Заметим, что в (2)  $P_1$  и  $P_2$  не равны, так как в общем случае не равны размеры и удельные поверхностные энергии частиц фаз 1 и 2, а следовательно, различны и вклады Лапласова давления в общее давление в рассматриваемых кристаллических фазах. Ограничиваясь исследованием условий равновесия процессов, происходящих при  $P = \text{const}$ , приведем термодинамические функции и мольные поверхности в (2) к одному  $P_0$ , принимая, что изменение давления в кристаллических частицах является следствием только Лапласова давления  $P_L$ , в то время как давление газовой или жидкой фаз, в которой находятся кристаллические частицы, в окрестности точки  $T = T_\infty$  меняется мало. Тогда

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 + P'_L = P_0 + \frac{A_1 \gamma_1}{r_1}, \\ P_2 &= P_0 + P''_L = P_0 + \frac{A_2 \gamma_2}{r_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $A$  — безразмерный коэффициент, зависящий от формы частицы и от выбора характеристического размера для данной формы (если для сферы в качестве  $r$  принять ее радиус, то  $A = 2$ ; для куба с ребром  $r$   $A = 4$ ). Численное значение  $A$  можно определить из уравнения  $P_L dV_L = \gamma dS_L$  [17]. Заметим, что в (3) фигурирует уже не  $\sigma$ , а  $\gamma$  — поверхностное натяжение (Н/м). Дж. В. Гиббс [5] отмечал, что площадь поверхности твердой частицы можно увеличить как путем образования новой поверхности без изменения ее природы, так и путем «растягивания» существующей, сопровождающегося ее деформацией и, следовательно, энергетическими эффектами. Удельная свободная поверхностная энергия характеризует первый способ, поверхностное натяжение — второй. Различие между  $\sigma$  и  $\gamma$  часто не учитывается, хотя  $\sigma$  численно равна  $\gamma$  только для однокомпонентной жидкой фазы. Для условий, когда внешние параметры остаются неизменными, в работе [1] приводится соотношение, которое в наших обозначениях имеет вид

$$\gamma = \sigma + \Omega \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{T, V}. \quad (4)$$

Производную в (4) можно выразить для рассматриваемой системы через  $r$  — характерный размер частиц:

$$\begin{aligned} \gamma &= \sigma + \frac{VK}{r} \left[ \frac{\partial \sigma}{\partial r} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial r} \right)^{-1} \right] = \sigma - \frac{VK}{r} \left( \frac{r^2}{VK} \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right); \\ \gamma_1 &= \sigma_1 - r_1 \frac{\partial \sigma_1}{\partial r}; \\ \gamma_2 &= \sigma_2 - r_2 \frac{\partial \sigma_2}{\partial r}. \end{aligned} \quad (5)$$

Условие термодинамического равновесия (2) при температуре  $T_0$  с учетом соотношений (3) можно записать в виде

$$\begin{aligned} G_1(P_0, T_0) + \frac{\partial G_1}{\partial P} \frac{A_1 \gamma_1}{r_1} + \sigma_1 \left[ \Omega_1(P_0, T_0) + \frac{\partial \Omega_1}{\partial P} \frac{A_1 \gamma_1}{r_1} \right] = \\ = G_2(P_0, T_0) + \frac{\partial G_2}{\partial P} \frac{A_2 \gamma_2}{r_2} + \sigma_2 \left[ \Omega_2(P_0, T_0) + \frac{\partial \Omega_2}{\partial P} \frac{A_2 \gamma_2}{r_2} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Производные в (6) вычисляются при  $P = P_0$ . Введем функцию температуры  $\Phi(T)$ , определенную как

$$\Phi(T) = G_1 - G_2 + \frac{\partial G_1}{\partial P} \frac{A_1 \gamma_1}{r_1} - \frac{\partial G_2}{\partial P} \frac{A_2 \gamma_2}{r_2} +$$

$$+ \sigma_1 \left( \Omega_1 + \frac{\partial \Omega_1}{\partial P} \frac{A_1 \gamma_1}{r_1} \right) - \sigma_2 \left( \Omega_2 + \frac{\partial \Omega_2}{\partial P} \frac{A_2 \gamma_2}{r_2} \right). \quad (7)$$

После преобразования (2) к  $P_0$  рассмотрим процессы, происходящие при  $P = \text{const}$ , причем внешнее давление считается равным давлению в кристаллических частицах.

Разложим функцию  $\Phi(T)$  в ряд Тейлора по температуре в окрестности точки  $T = T_\infty$  (напомним, что  $T_\infty$  — температура равновесия макроскопических кристаллов фаз 1 и 2). Ограничиваясь линейными по  $T$  членами разложения, можно записать ряд Тейлора в следующей форме:

$$\Phi(T) \approx \Phi(T_\infty) + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{T=T_\infty} (T - T_\infty). \quad (8)$$

(В дальнейшем указание на то, что производная берется в точке  $T = T_\infty$ , будет опущено).

Для того, чтобы определить  $\Phi(T_\infty)$ , найдем явный вид производных  $\frac{\partial \Omega_{1,2}}{\partial P}$  в (7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega_1}{\partial P} &= \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{V_1 K_1}{r_1} \right) = - \frac{K_1 V_1 \beta_1}{r_1} + \frac{V_1}{r_1} \frac{\partial K_1}{\partial P} + \frac{K_1 V_1 \eta_1}{r_1}; \\ \frac{\partial \Omega_2}{\partial P} &= \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{V_2 K_2}{r_2} \right) = - \frac{K_2 V_2 \beta_2}{r_2} + \frac{V_2}{r_2} \frac{\partial K_2}{\partial P} + \frac{K_2 V_2 \eta_2}{r_2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь  $V_1, V_2$  — мольные объемы фаз 1 и 2 при температуре  $T_\infty$  и давлении  $P_0$ ,  $\beta_{1,2} = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  — объемные изотермические коэффициенты сжимаемости малых частиц фаз 1 и 2,  $\eta_{1,2} = - \frac{1}{r} \left( \frac{\partial r}{\partial P} \right)_T$  — линейные изотермические коэффициенты сжимаемости дисперсных кристаллитов в направлении, определяемом выбором характеристического размера  $r$ . Следует отметить, что коэффициенты сжимаемости для малых кристаллических частиц зависят от их размера и могут существенно отличаться от соответствующих характеристик макрокристаллов. Связь изотермических коэффициентов сжимаемости с размером и формой кристаллов, а также с поверхностным натяжением  $\gamma$  и его производными по  $r$  может быть в принципе установлена теоретическим путем, но фактически задача все же остается неразрешимой в теории, так как найти зависимости  $\gamma(r)$  и тем более  $\frac{\partial \gamma}{\partial r}(r)$  без привлечения экспериментальных данных в настоящее время, по-видимому, невозможно. Вероятно, наиболее целесообразно использовать результаты прямых экспериментальных определений изотермических коэффициентов сжимаемости в частицах разного размера с целью установления вида зависимостей  $\beta(r)$  и  $\eta(r)$ . Однако такие работы для минеральных веществ нам неизвестны. Подставив (9) в (7) и учитывая, что  $\frac{\partial G}{\partial P} = V$ , получим значение  $\Phi(T)$  в точке  $T = T_\infty$ , для которой  $G_1 - G_2 = 0$  (из уравнения (1)):

$$\Phi(T_\infty) = \frac{V_1}{r_1} (A_1 \gamma_1 + K_1 \sigma_1) - \frac{V_2}{r_2} (A_2 \gamma_2 + K_2 \sigma_2) + N, \quad (10)$$

$$\text{где } N = \frac{V_1 A_1 \sigma_1 \gamma_1}{r_1^2} \left( \frac{\partial K_1}{\partial P} + K_1 \eta_1 - K_1 \beta_1 \right) - \frac{V_2 A_2 \sigma_2 \gamma_2}{r_2^2} \left( \frac{\partial K_2}{\partial P} + K_2 \eta_2 - K_2 \beta_2 \right).$$

Определим теперь вид производной  $\frac{\partial \Phi}{\partial T}$ :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\lambda_\infty}{T} + M_1 - M_2. \quad (11)$$

$$M_1 = \frac{V_1}{r_1} \left[ A_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} + K_1 \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} + (A_1 \gamma_1 + K_1 \sigma_1) (\alpha_1 - \rho_1) + \right. \\ \left. + \frac{A_1}{r_1} \left( \frac{\partial K_1}{\partial P} + K_1 \eta_1 - K_1 \beta_1 \right) \left( \gamma_1 \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} + \sigma_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} \right) \right]; \\ M_2 = \frac{V_2}{r_2} \left[ A_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial T} + K_2 \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} + (A_2 \gamma_2 + K_2 \sigma_2) (\alpha_2 - \rho_2) + \right. \\ \left. + \frac{A_2}{r_2} \left( \frac{\partial K_2}{\partial P} + K_2 \eta_2 - K_2 \beta_2 \right) \left( \gamma_2 \frac{\partial \sigma_2}{\partial T} + \sigma_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial T} \right) \right].$$

Здесь  $\alpha$  и  $\rho$  — коэффициенты объемного и линейного термического расширения малых кристаллических частиц фаз 1 и 2. Следует отметить, что эти коэффициенты, как и коэффициенты сжимаемости, зависят от размера кристаллов, их поверхностного натяжения, а также от  $\frac{\partial \gamma}{\partial r}$  и могут существенно отличаться от соответствующих характеристик макрообразцов. Учитывая anomalно большие значения среднеквадратичных смещений атомов и заметный ангармонизм их колебаний в малых частицах, следует ожидать, что коэффициенты термического расширения дисперсных кристаллов будут больше, чем у макрокристаллов [8]. Однако дать какие-либо количественные оценки для интересующих нас веществ пока не представляется возможным. При выводе уравнения (11) отбрасывались члены второго порядка малости, содержащие произведения коэффициентов  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\beta$  и производные  $\partial \eta / \partial T$ ,  $\partial \beta / \partial T$ . Выражение (8) при  $T = T_0$  определяет значение  $\Phi(T)$  в точке  $T = T_0$ . Подставим в (8) уравнения (10) и (11) и, с учетом (6) и (7), решим его в отношении  $(T_\infty - T_0) / T_\infty$  — относительного изменения температуры термодинамического равновесия дисперсных фаз 1 и 2 с размерами частиц  $r_1$  и  $r_2$ :

$$\frac{T_\infty - T_0}{T_\infty} = \frac{\frac{V_1}{r_1} (A_1 \gamma_1 + K_1 \sigma_1) - \frac{V_2}{r_2} (A_2 \gamma_2 + K_2 \sigma_2) + N}{\lambda_\infty + T_\infty M_1 - T_\infty M_2}, \quad (12)$$

где  $N$ ,  $M_1$  и  $M_2$  — из уравнений (10), (11),  $\lambda_\infty$  — мольная теплота фазового превращения в макрокристалле. Если фаза 2 устойчива в массивном образце при  $T > T_\infty$ , а фаза 1 — при  $T < T_\infty$ , то  $\lambda_\infty$  перехода  $1 \rightarrow 2$  положительна. Все величины в правой части (12) могут быть получены экспериментально или оценены теоретически. Это дает возможность определять смещение температуры равновесия дисперсных фаз 1 и 2 в зависимости от размеров их частиц  $r_1$  и  $r_2$ , удельных свободных поверхностных энергий ( $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ), поверхностного натяжения фаз ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ), а также формы частиц (при изменении  $K_1$  и  $K_2$ ). Уравнение (12) позволяет для системы из двух дисперсных кристаллических фаз построить поля устойчивости каждой из них в обобщенных координатах  $T - r_1 - r_2 - \sigma_1 - \sigma_2 - (K_1 + A_1) - (K_2 + A_2)$  (поверхностное натяжение  $\gamma$  можно выразить через  $\sigma$  и  $\frac{\partial \sigma}{\partial \rho}$  по формулам (5)). К сожалению, необходимые для расчетов данные по зависимостям  $\sigma(r)$ ,  $\gamma(r)$ ,  $\sigma(T)$  и  $\gamma(T)$  получены только для некоторых металлов [6, 9], а экспериментальные работы по определению зависимости коэффициентов изотермической сжимаемости и термического расширения малых кристаллических частиц рассматриваемых сульфидов от их размера, как уже отмечалось, отсутствуют. Поэтому для точных расчетов температур превращений в ZnS, HgS и CdS необходимы дополнительные исследования, направленные на нахождение указанных зависимостей. Тем не менее анализ вопроса даже в существенно упрощенном варианте, предполагающем равенство нулю производных  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ ,  $\frac{\partial \gamma}{\partial T}$  и  $\frac{\partial \sigma}{\partial r}$ , а также использование изотропной модели  $\left( \frac{\partial K_1}{\partial P} = \frac{\partial K_2}{\partial P} = 0 \right)$  и упомяну-

тых выше коэффициентов для макроскопических кристаллов, приводит к нетривиальным результатам, представляющим значительный интерес для термодинамики полиморфных равновесий. Учитывая принятые допущения, уравнение (12) можно записать в виде

$$\frac{T_{\infty} - T_0}{T_{\infty}} = \frac{\frac{V_1 \sigma_1}{r_1} \left[ A_1 + K_1 + \frac{A_1 \sigma_1 K_1}{r_1} (\eta_1 - \beta_1) \right] - \frac{V_2 \sigma_2}{r_2} \left[ A_2 + K_2 + \frac{A_2 \sigma_2 K_2}{r_2} (\eta_2 - \beta_2) \right]}{\lambda_{\infty} + \frac{T_{\infty} V_1 \sigma_1}{r_1} (A_1 + K_1) (\alpha_1 - \rho_1) - \frac{T_{\infty} V_2 \sigma_2}{r_2} (A_2 + K_2) (\alpha_2 - \rho_2)} \quad (13)$$

Напомним, что при выводе уравнения (13) не учитывались нелинейные по  $T$  члены разложения в ряде Тейлора. Не представляет особой трудности учесть и их, что, возможно, оправдано при больших величинах  $(T_{\infty} - T_0)/T_{\infty}$ . Анализ уравнения (13) с учетом реальных морфологических форм кристаллов выполнен нами на основе имеющихся представлений о термодинамических характеристиках полиморфных превращений в массивных фазах соответствующих сульфидов.

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ МИНЕРАЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ

Необходимые для расчетов по (13) величины представлены в таблице. Надежность приведенных данных неодинакова. Если для ZnS и HgS температуры полиморфных превращений достаточно точно определены, то в случае CdS наличие энантиотропного превращения не доказано. Расчеты В. Л. Таусона и Л. В. Чернышева [15] скорее даже указывают на монотропный характер  $\beta - \alpha$  превращения в CdS, а в этом случае уравнение (13) неприменимо. Данные для CdS приведены по результатам расчетов В. С. Урусова [16]. Вычисленные по (13) с использованием этих результатов кривые равновесия (см. рис. 3) следует рассматривать только как иллюстрацию одного из возможных вариантов взаимоотношения полиморфов, когда температура перехода очень низка. Для оценки поверхностных энергий кристаллических граней применяли метод разорванных связей [12]:

$$\sigma_{(hkl)} = \left[ \frac{\Delta f_{(hkl)}}{f_{KV}} \right] n_{(hkl)} L' \quad (14)$$

Здесь  $n_{(hkl)}$  — плотность заселения рассматриваемой плоскости кристалла,  $L'$  — теплота атомизации на одну частицу,  $\Delta f_{(hkl)}$  — количество разорванных связей на атом,  $f_{KV}$  — координационное число в объеме кристалла. В структуре киновари в ближайшем окружении каждого атома серы находится шесть атомов ртути — по два на удалениях 0,371, 0,327 и 0,256 нм. По мере возрастания межатомных расстояний прочность химической связи в кристаллах соединений  $A^2B^6$  падает, поэтому вычисления в этом случае проводили с учетом различий в силах связей, полагая, что их энергии обратно пропорциональны межатомным расстояниям. Оказалось, впрочем, что учет небольших различий в энергиях связей разной длины в первой координации киновари практически не сказывается на результатах расчета  $\sigma_{(hkl)}$ . Результаты расчета удельных свободных поверхностных энергий граней ряда простых форм кристаллов ZnS, HgS и CdS приведены в таблице.

**Сульфид цинка.** На рис. 4 представлены кривые равновесия микрокристаллов сфалерита и вюртцита в координатах характеристических размеров фаз ( $r_1$  и  $r_2$  соответственно) для двух температур  $T_0$  — 300 и 800°C. В качестве размерных параметров приняты длины ребер соответствующих многогранников для кубических и сторона основания призмы для гексагональных кристаллов. Слева от каждой из кривых сфалерит



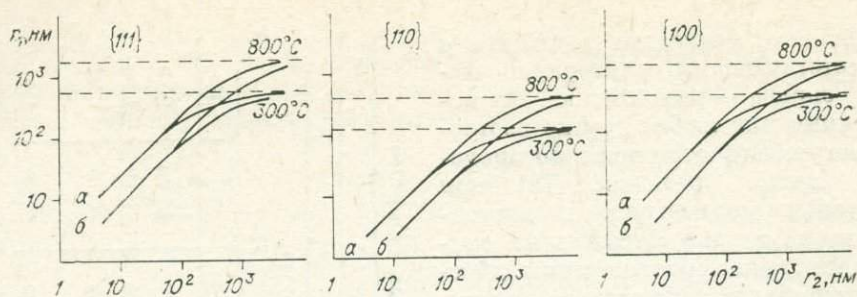


Рис. 1. Линии полиморфного равновесия в микрокристаллах ZnS в координатах характеристических размеров фаз  $r_1$  (сфалерит) и  $r_2$  (вюрцит) для трех простых форм сфалерита и  $T_0 = 300$  и  $800^\circ\text{C}$ . Масштаб осей логарифмический. а, б — форма кристаллов вюрцита — гексагональная призма с соотношением площадей основания и боковой поверхности, равным 0,2 (а) и 5,0 (б).

достаточно высокой дисперсности кристаллитов фазовый размерный эффект (ФРЭ) обязательно будет наблюдаться, что подтверждается экспериментально в широком интервале температур [14].

Наконец, третий момент, на который следует обратить внимание — это асимптотический характер кривых полиморфного равновесия. Он означает, что даже макрокристаллы вюрцита могут быть равновесными с микрокристаллами сфалерита, причем предельный размер последних, т. е. размер, при котором равновесие между модификациями еще может сохраняться, зависит как от температуры, так и от их формы. При  $T_0 = 300^\circ\text{C}$  и тетраэдрической форме кристаллов сфалерита он составляет почти 0,6, а при  $800^\circ\text{C}$  — около 2 мкм (см. рис. 1).

**С у л ь ф и д р т у т и.** Кривые равновесия микрокристаллов киновари и метациннабарита в координатах соответствующих этим фазам размеров  $r_1$  и  $r_2$  при  $T_0 = 25$  и  $300^\circ\text{C}$  приведены на рис. 2 для комбинаций двух простых форм метациннабарита с призмами киновари трех типов, имеющими соотношение площадей основания и боковой поверхности 5, 1 и 0,2 (см. рис. 2, а — в). Слева от каждой из кривых киноварь устойчива относительно метациннабарита с соответствующими размерами частиц, справа — неустойчива. Поскольку при указанных температурах в массиве устойчива киноварь, ее размер при переходе метациннабарита в состояние макрокристалла асимптотически приближается к некоторой величине, зависящей от формы кристаллов киновари и температуры (см. рис. 2). Микрокристаллы метациннабарита достигают наибольших размеров тогда, когда они имеют тетраэдрический габитус и находятся в равновесии с призматическими кристаллами киновари удлиненной формы (рис. 2, в).

**С у л ь ф и д к а д м и я.** Линии равновесия построены для тех же форм и их комбинаций, что и в предыдущем случае. Справа от каждой из

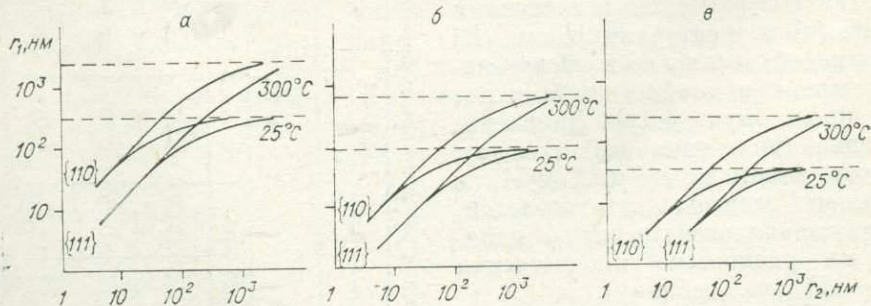


Рис. 2. Линии полиморфного равновесия в микрокристаллах HgS в координатах характеристических размеров фаз  $r_1$  (киноварь) и  $r_2$  (метациннабарит) для двух простых форм метациннабарита и  $T_0 = 25$  и  $300^\circ\text{C}$ . а—в — форма кристаллов киновари — гексагональная призма с соотношением площадей основания и боковой поверхности, равным 5,0 (а), 1,0 (б) и 0,2 (в).

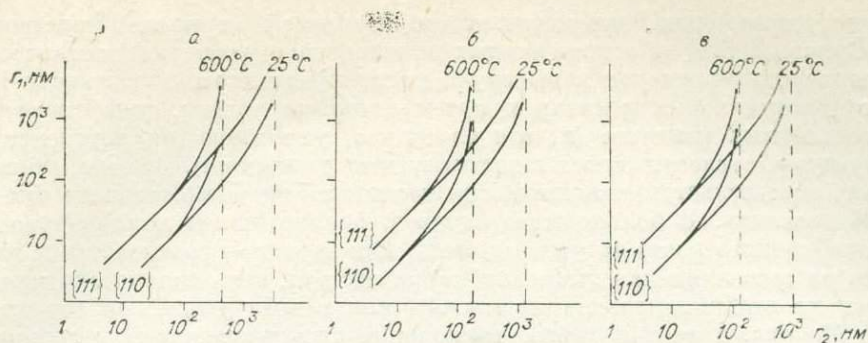


Рис. 3. Линии полиморфного равновесия в микрокристаллах CdS в координатах характеристических размеров фаз  $r_1$  (хоулит) и  $r_2$  (гринокит) для двух простых форм хоулита и  $T_0 = 25$  и  $600^\circ\text{C}$ .

а—в — форма кристаллов гринокита — гексагональная призма с соотношением площадей основания и боковой поверхности, равным 3,0 (а), 1,0 (б) и 0,2 (в).

кривых (рис. 3) гринокит с характеристическим размером кристаллов  $r_2$  устойчив относительно хоулита с соответствующим размером  $r_1$ . С повышением температуры максимальный размер кристаллов гринокита, равновесных с макроскопическими кристаллами хоулита, заметно уменьшается. Хотя, в связи с отмеченными выше неопределенностями в характеристиках превращения в массиве, представленные кривые равновесия имеют условный характер, они приводят к интересному выводу, доступному экспериментальной проверке: если  $T_\infty$  в CdS действительно располагается в области температур ниже комнатной, то максимальный размер кристаллов гринокита, сосуществующих с  $\beta$ -формой CdS, должен уменьшаться с ростом температуры. Практически же подобная проверка должна выполняться с учетом кинетических факторов, что представляет более сложную проблему, количественное рассмотрение которой не входит в задачу настоящей статьи.

#### СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ПРИРОДНЫМИ НАБЛЮДЕНИЯМИ

Возможности для сравнения полученных результатов (см. рис. 1—3) с экспериментальными и природными наблюдениями крайне ограничены, поскольку проблема полиморфных равновесий сульфидов до сих пор не рассматривалась в интересующем нас аспекте. Несмотря на многочисленные случаи совместного обнаружения сфалерита и вюртцита, а также киновари и метациннабарита в естественных условиях, отсутствие данных о размерах и формах частиц делает применение развитой выше теории к реальным объектам пока невозможным в полной мере. Фазовый размерный эффект в сульфиде цинка был недавно обнаружен и исследован авторами в серии гидротермальных и сухих опытов [14]. Температура начала превращения сфалерит — вюртцит фиксировалась как функция дисперсности кристаллитов и менялась в широких пределах. Кроме того, были представлены данные, указывающие на возможность ФРЭ в CdS: отмечена корреляция между содержанием кубической модификации и размером частиц.

В природе ZnS часто образует двухфазные агрегаты коллоидной структуры [2, 3, 19], иногда рассматриваемой в качестве доказательства их коллоидной природы, хотя привлекался и альтернативный способ образования подобных структур [21]. Развитые представления позволяют с достаточной термодинамической строгостью утверждать, что скрытокристаллические или очень мелкозернистые сфалерит-вюртцитовые образования могли на каком-то этапе своей истории кристаллизоваться в условиях равновесия между микрокристаллами  $\alpha$ - и  $\beta$ -ZnS. Весьма вероятно, что они формировались из гетерогенных (коллоидных) или пересыщенных

микрорегетерогенных (промежуточных по своей природе) растворов. И. Сунагава [23] на основе данных по микротопографии кристаллических поверхностей приходит к выводу о росте кристаллов, в частности  $ZnS$ , в гидротермальных растворах путем встройки частиц, уже достигших определенных размеров (и, следовательно, уже имеющих определенную структуру, согласующуюся с достигнутыми размерами). Все это, по-видимому, свидетельствует о сложности механизма гидротермального сульфидообразования. В большинстве случаев, однако, следы коллоидного или микроблочного роста затухиваются, как нередко утрачивается и вюрцитовая составляющая цинковообманковых руд, если только она кинетически не стабилизирована примесями или иными дефектами структуры [7]. Но рис. 1 предсказывает возможный путь развития сфалерит-вюрцитовой системы, при котором размеры частиц меняются по определенному закону, и термодинамическое равновесие между фазами не нарушается (вплоть до достижения кристаллами сфалерита некоторой предельной для данных условий величины), вследствие чего кристаллы вюрцита при благоприятном соотношении скоростей укрупнения обеих фаз) могут достигнуть макроскопического размера. По-видимому, такова история образования вюрцита, например, в подводных гидротермальных источниках Восточно-Тихоокеанского поднятия. Его призматические кристаллы состава  $(Zn, Fe)S$  достигают нескольких десятых долей миллиметра и почти не содержат примеси сфалеритовой формы [22].

В отношении сульфида ртути интересные сведения были получены при изучении современных минералов Апапельских источников (Камчатка) [11]. Установлено совместное присутствие  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций, причем метациннабарит представлен агрегатами сферических частиц, состоящих из микрочастиц размером от 5 до 80 нм, в то время как размеры кристаллических частиц киновари составляли 100—1000 нм. Теоретически возможность равновесия метациннабарита с частицами киновари довольно большого размера допустима в случае определенной комбинации форм кристаллов, сходной, например, со случаем, показанным на рис. 2, а для ромбододекаэдра  $\beta$ - $HgS$ . Не исключено, что метациннабарит, первоначально осаждавшийся в равновесии с микрочастицами киновари, не пришел впоследствии к новому равновесию с ее кристаллами более поздней генерации. В экспериментальных условиях фазовый размерный эффект в  $HgS$ , по-видимому, наблюдал Токио Накада [24] при изучении структурных превращений в тонких пленках.

В литературе по полиморфизму кристаллов укоренилось мнение о том, что продолжительность существования метастабильной фазы определяется только скоростью ее перехода в устойчивое состояние и, если энергетический барьер такого превращения достаточно высок, метастабильная фаза при постоянных  $P$  —  $T$ -условиях может сохраняться неопределенно долго [4]. Это предполагает, что метастабильная фаза вообще появляется первой (как форма, более близкая по величине свободной энергии к исходному состоянию) в соответствии с известным правилом ступеней Оствальда. Однако при осаждении из раствора гораздо чаще обе фазы образуются одновременно и осадки представляют собой смеси в той или иной пропорции стабильной и метастабильной в массиве фаз. Надо полагать, что в этом случае сохранение метастабильной фазы уже не будет следствием только кинетической заторможенности перехода, а определится прежде всего соотношением поверхностных и объемных свободных энергий фаз. Полученные авторами данные показывают, что если  $T_0 < T_\infty$ , то метастабильная в массиве фаза 2 будет сохраняться в тех случаях, когда скорость укрупнения ее частиц превосходит скорость роста кристаллитов стабильной фазы 1, но только до определенного размера последних, зависящего от их формы и температуры образования (см. рис. 1, 2). Если по какой-либо причине этот предел не достигнут (вследствие, например, большей реакционной способности высокодисперсной фазы 1, имеющей избыток поверхностной энергии и поэтому обладающей повышенной растворимостью), то фаза 2 может достичь состояния макрочастицы,

находясь при этом в равновесии с микрокристаллами стабильной в массиве фазы. Только после перехода частицами стабильной фазы упомянутой размерной границы кинетический барьер превращения начнет играть определяющую роль в дальнейшей судьбе метастабильной формы. Полученные данные, таким образом, дополняют существующие представления о механизме метастабильной кристаллизации в той их части, которая касается ограничения действия правила Оствальда.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выведено уравнение, связывающее относительное изменение температуры полиморфного равновесия (по сравнению с таковой в массивном кристалле) с величинами, характеризующими размер и форму микрокристаллов, а также их поверхностные свойства.

2. Полученное уравнение использовано для построения кривых равновесий полиморфных модификаций простых сульфидов ( $ZnS$ ,  $HgS$ ,  $CdS$ ) в координатах характеристических размеров фаз.

3. Анализ кривых равновесий позволил выявить ряд важных закономерностей. В частности, конкретизированы условия, при которых должен наблюдаться фазовый размерный эффект в рассмотренных сульфидах; установлен асимптотический характер кривых равновесий, указывающий на принципиальную возможность термодинамического равновесия между микрокристаллами метастабильной в массиве фазы и микрокристаллами стабильной; установлено влияние геометрической формы частиц на положение этих кривых при различных относительных изменениях температуры равновесия.

4. Полученные данные привлечены к объяснению взаимоотношений полиморфных модификаций в природных и экспериментальных условиях. Показано, что мелкозернистые агрегаты, состоящие из двух полиморфных модификаций вещества, по-видимому, образовывались в условиях равновесия между микрокристаллами этих модификаций, причем их эволюция могла происходить таким образом, что метастабильная в массиве фаза не исчезала при увеличении размера частиц стабильной фазы до некоторого уровня, зависящего от их формы и температуры процесса. Этот вывод следует принять в качестве вероятного объяснения температурных аномалий полиморфизма в кристаллах минеральных веществ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бенсон Г., Юн К. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение кристаллических твердых тел.— В кн.: Межфазовая граница газ — твердое тело. М.: Мир, 1970, с. 172—229.
2. Бродин Б. В. Вюртцит из месторождения Кен-Шанык.— В кн.: Труды Минералогического музея. Вып. 11. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 157—170.
3. Вейц Б. И., Покровская И. В. Вюртцит.— В кн.: Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Т. 1. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1957, с. 193—197.
4. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 51 с.
5. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
6. Дранова Ж. И., Дьяченко А. М., Михайловский И. М. Зависимость свободной поверхностной энергии от размера микрокристаллов.— Украинский физический журнал, 1971, т. 16, № 1, с. 155—157.
7. Максеев А. Б., Таусон В. Л. О возможном генезисе некоторых политипов  $ZnS$  (по данным исследования сфалеритов Пай-Хоя).— В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1979, с. 18—25.
8. Морохов И. Д., Петин В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф. Структура и свойства малых металлических частиц.— Успехи физических наук, 1981, т. 133, вып. 4, с. 653—692.
9. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К. Определение зависимости поверхностного натяжения металлических частиц от их размеров.— Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 6, с. 159—161.

10. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
11. Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972, с. 174—178.
12. Сергеева Л. А., Дудникова Т. А. Прочность химической связи и поверхностная энергия соединений  $A^{IV}B^{VI}$  вюртцитной модификации.— В кн.: Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Т. 2. Минск: Наука и техника, 1976, с. 238—244.
13. Спицин Б. В. Рост кристаллов в условиях термодинамической метастабильности.— В кн.: Рост кристаллов. Т. 13. М.: Наука, 1980, с. 55—62.
14. Таусон В. Л., Абрамович М. Г. О полиморфизме сульфидов цинка и кадмия и фазовом размерном эффекте.— Минерал. журнал, 1982, т. 4, № 3, с. 35—43.
15. Таусон В. Л., Чернышев Л. В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск: Наука, 1981. 147 с.
16. Урусов В. С. Фазовое соответствие в сульфидных минеральных системах (теория, учитывающая неидеальность твердых растворов).— Геохимия, 1979, № 11, с. 1616—1629.
17. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Metallургия, 1968. 288 с.
18. Щербаков Л. М. Статистическая термодинамика микрогетерогенных систем.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Изд. Штиинца, 1974, с. 76—94.
19. Karwowski L., Kowalski W. Sulfide minerals from the barite-fluorite deposit at Stanislawow in the Kaczawa Mts, Lower Silesia.— Acta Geol. Polonica, 1981, v. 31, N1—2, p. 49—58.
20. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides.— Butterworths a Co., Ltd, London, 1974. 854 p.
21. Roedder E. The noncolloidal origin of «colloform» textures in sphalerite ores.— Econ. Geol., 1968, v. 63, N 5, p. 451—471.
22. Styrт M. M., Brackmann A. J., Holland H. D., Clark B. C., Pisutha-Arnond V., Eldridge C. S., Ohmoto H. The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21°N latitude.— Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 53, N 3, p. 382—390.
23. Sunagawa I. Natural crystallization.— J. Crystal Growth, 1977, v. 42, p. 214—223.
24. Tokio Nakada. Growth and structure of rf-sputtered HgS films on NaCl.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, N 8, p. 3405—3409.

—◆—

В. Д. Пампура

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОРОД В ОБЛАСТЯХ СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА

Минеральная зональность гидротермально измененных пород в недрах современных гидротермальных систем формируется в условиях активно протекающего конвективного тепло-массопереноса при взаимодействии в основном хлоридно-углекислых гидротерм с вулканитами.

Условия, в которых осуществляется процесс гидротермального минералообразования, отвечают неравновесному стационарному состоянию. Причиной такого состояния служит наличие в недрах гидротермальных систем градиентов интенсивных параметров: температуры и химических потенциалов компонентов. Возникающие при этом потоки теплоносителя или гидротермального флюида обуславливают пространственно-временные соотношения вода — порода в широких пределах. Объемные или весовые соотношения вода — порода определяются прежде всего динамикой и типом механизма тепло-массопереноса, а также физико-механическими и массо-физическими свойствами пород. В данном контексте понимаются соотношения реакционных или реагируемых масс в системе вода — порода. Их можно назвать эффективными.

При достаточном сечении порового пространства и величине потока массопереноса соотношение валового количества фильтрующегося водного

раствора и породы может быть большой величиной, особенно в начальный момент времени, когда все реакции осуществляются в тонком поверхностном слое зерен минералов. Затем это соотношение уменьшается в пользу массы породы, по мере углубления реакционного фронта.

Оценка минимальных эффективных величин соотношений масс вода — порода отчасти получена при исследовании вариаций изотопного состава кислорода и водорода современных и палеогидротермальных систем [7, 12]. В частности, Х. П. Тейлором показано, что эти соотношения колеблются от 0,1 до 3,7, однако средние значения не превышают 1. Аналогичные оценки содержатся в работе Дж. Р. О'Нила и М. Л. Зильбермана [8], рассматривающих соотношения стабильных изотопов в газовой-жидких включениях минералов золото-серебряных месторождений США. На основании изотопных данных [16] для гидротермальной системы Бродлендс (Новая Зеландия) нами рассчитаны соотношения масс вода — порода, равные 0,85—0,9.

Опубликованные автором [9] результаты моделирования тепло-массопереноса в системе капиллярнопористые породы — гидротермальный раствор дают возможность на основании количественных оценок величин потоков массопереноса поровых растворов вычислить один из возможных пределов колебаний соотношений масс вода — порода. Вариации этих соотношений, а также динамика тепло-массопереноса открывают возможности для реализации условий частичного равновесия при взаимодействии минералообразующих гидротермальных растворов с породами.

Физико-химическое моделирование природных систем, находящихся в состоянии частичного равновесия, было предпринято с помощью программного комплекса «Селектор» И. К. Карповым и С. А. Кашиком на примере зональности кор выветривания. Сам принцип частичного равновесия был впервые строго сформулирован и получил физико-химическое описание в работах де Донде. Химические системы в состоянии частичного равновесия рассмотрены в работах И. Пригожина и Р. Дефэя [22]. Приложение принципа частичного равновесия к геохимическим системам впервые было показано П. Бартоном и Х. К. Хелгесоном [14, 19].

Важнейшим условием реализации частичного равновесия в гетерогенных геохимических системах является существенное различие в скорости протекания химических реакций или процессов распределения вещества, с одной стороны, в растворе, а с другой — в твердой фазе. Полагая, что равновесное состояние в водном растворе устанавливается быстрее, чем в твердой фазе (осадке, породе), введем понятие степени протекания процесса —  $\nu$  по аналогии с понятием степень полноты реакции —  $\xi$  (по де Донде [17]) в химической термодинамике. Физико-химическое содержание степени протекания процесса или реакции не отличается от ранее принятых [17, 22] и характеризует изменение масс компонентов в соответствующей реакции во времени. Так, если в системе вода — порода имеют место необратимые реакции, то возрастание масс или числа молей компонентов  $j, i, c$  будет пропорционально их молекулярным весам и стехиометрическим коэффициентам в данных реакциях. Не повторяя здесь общего принципа алгоритма [2], укажем, что для рассматриваемой нами конкретной геохимической модели взаимодействия в системе гидротермальный раствор — породы важен способ получения последовательно-временного изменения векторов  $b$ .

Первый способ состоит в том, что на каждом шаге степени протекания реакции  $\nu$  (или процесса в целом) с постоянным объемом  $v_e$  и массой  $m_e$  гидротермального раствора взаимодействуют различная, прогрессивно меняющаяся масса  $m_s$  и объем  $v_s$  твердой фазы — породы или минерала. Второй способ заключается в том, что моделируется взаимодействие одновременно нескольких фаз с различной растворимостью, имеющих массы  $m'_s, m''_s, m'''_s$ , с тем же постоянным объемом раствора (или газовой фазы + раствор). При этом степень протекания  $\nu$  изменяется от 0 до 1. На каждом шаге  $r$  степени протекания  $\nu$  вводится новое значение вектора

$b$  (отражающего величину изменения  $m_3$ ), изменяющееся на шаге  $r + 1$  в зависимости от вариаций величины [2].

Таким образом, в соответствии с теорией алгоритма на каждом шаге  $\Delta v$  решается задача выпуклого программирования, что характеризует условие локального равновесия для необратимого процесса в целом, но в то же время совокупность таких решений представляет пространственно-временную последовательность изменений, происходящих во всем объеме системы при изменении степени протекания  $v$  от 0 до 1. Принятые способы моделирования учитывают при этом отмеченную выше особенность природных гидротермальных систем, состоящую в существенных пространственно-временных вариациях соотношений масс вода — порода.

В качестве первого приближения рассматривается простейший случай одноактного процесса взаимодействия, когда сквозь толщу пород от одной температурной ступени к другой просачивается с постоянной скоростью быстро обновляющийся гидротермальный раствор при изменении соотношения вода — порода.

Устойчивые минеральные ассоциации, равновесный компонентный состав растворов и газовой фазы моделировались на ЭВМ методом минимизации изобарно-изотермического потенциала по программе «Селектор». В качестве исходных пород для моделирования были выбраны дацит и базальт как типичные в качестве вмещающей среды современных гидротермальных систем Курило-Камчатской зоны, Новой Зеландии, Исландии и Японии. Водные растворы в модельных системах представлены высоко- и низкочлоридными гидротермами с переменным количеством  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , отвечающими реальному химическому составу природных термальных вод геотермальных месторождений Паужетка (Камчатка) и Бродлендс (Новая Зеландия).

Таким образом, использовавшиеся данные позволили составить большую систему из следующих независимых компонентов: Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, Al, Cl, F, S, C, H и O. Были введены и исследованы равновесные соотношения в ансамбле из 37 минералов и минеральных групп, представляющих основные типы минеральных ассоциаций в гидротермально измененных породах современных гидротермальных систем: флюорит,  $\alpha$ -кристобалит, гематит, магнетит, пирит, кальцит, сидерит, магнезит, ангидрит, алунит, диаспор, пирофиллит, каолинит, мусковит, K-Mg-иллит, Al-Fe-иллит, Mg-селадонит, Al-селадонит, Fe-селадонит, Fe-Al-селадонит, K-Na-Mg-Ca-монтмориллониты (изобарные потенциалы рассчитаны Л. А. Казьминим), пеннин, амезит, дафнит, ломонтит, гейландит, вайрацит, анальцит, эпидот, микроклин, альбит (низкий), пренит.

В составе жидкой фазы системы присутствуют 54 иона и комплекса:  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{FeCl}^-$ ,  $\text{FeCl}_3^-$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeHS}^+$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{MgCO}_3^0$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{KCl}^0$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaCl}^0$ ,  $\text{NaOH}^0$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3^0$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCl}^0$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HF}^0$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^{+2}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ ; газы:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ . Подробное изложение вычислительных процедур, составление и расчеты векторов для подобных систем приведены в более ранних работах [1, 2, 3, 10]. Итак, целью наших исследований являются построение и реализация физико-химической модели необратимого процесса минералообразования в ходе гидротермальных изменений пород в закрытых условиях и неоднородном температурном поле при взаимодействии раствора постоянного состава с породами и поступательном изменении степени протекания реакции  $v$  от 0 до 1.

Процесс гидротермальных изменений рассматривался для двух случаев взаимодействий: 1) с растворами существенно гидрокарбонатного состава, имитируя процессы вовлечения и нагрева метеорных вод, и 2) с растворами существенно хлоридного состава, обогащенными  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , в пластовых условиях.

Результаты численного моделирования на каждом шаге изменения степени протекания реакции показывают, что в условиях повышенных температур от 250 до 150°C и общем давлении 100 бар процесс гидролитического разложения базальтов под воздействием гидрокарбонатных растворов с различным парциальным давлением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  приводит к формированию строгой последовательности минералообразования. В начальную стадию взаимодействия при  $-\log \xi = 4-5$  от 150 до 250°C и изменении парциального давления  $\text{CO}_2$  от 0,07 до 21 бар первыми новообразованными фазами являются Mg-хлорит, кальцит и пирит (рис. 1—3).

В растворах с высоким давлением  $\text{CO}_2$  («Метео-4» — 21 бар) к ним добавляется каолинит, ассоциирующий с пиритом при 150°C. При дальнейшем углублении процесса гидролиза последовательно образуются эпидот, селадониты,  $\alpha$ -кристобалит (при 250°C), гематит (250°C) и гейландит. В группе селадонитов вначале образуются Fe- и Fe-Al-селадониты, сменяющиеся затем Mg-Fe и Mg-Al-миналами.

Вариации химического состава воздействующих растворов приводят к некоторым перестановкам в порядке отложения фаз стартовой группы минералов. Рассмотрим этот вопрос в связи с общими причинами отложения минералов.

Кривые изменения количества фаз имеют обычно три характерные точки на оси  $-\log \xi$  (см. рис. 1—3): появление твердой фазы, образование ее максимального количества и исчезновение (растворение) фазы. Появление или исчезновение каждой из твердых фаз связано с перестройкой компонентного состава порового раствора при данном значении степени протекания реакции. В первую очередь это обусловлено достижением произведения растворимости или константы равновесия данной фазы.

Рассмотрим конкретные случаи реализации физико-химических условий отложения стартовых фаз, таких как кальцит, ангидрит, Mg-хлорит и каолинит. Прежде всего отметим, что расчетные величины произведения активности кальцита и ангидрита хорошо согласуются с экспериментальными данными [4, 26], что свидетельствует об удовлетворительной внутренней согласованности используемой термодинамической информации (рис. 4). Осаждение кальцита в условиях модели начинается при значении  $-\log \xi = 3,14$  для 200°C и  $-\log \xi = 2,85$  для 150°C по мере достижения произведения активности  $pL_{\text{CaCO}_3}$ . В ходе взаимодействия все возрастающего объема породы с постоянным количеством раствора (см. рис. 1—3) происходит изменение компонентного состава раствора и рост его ионной силы  $I$ . При этом активность карбонат-иона  $a_{\text{CO}_3^{2-}}$  определяется ионной силой, снижаясь с ее ростом и увеличением парциального давления  $\text{CO}_2$  от 0,07 до 21 бар в различных вариантах модели. С другой стороны, активность иона  $\text{Ca}^{+2}$  зависит главным образом от количества вещества (породы), поступившего в раствор, возрастающей в ходе увеличения степени протекания. Таким образом, влияние одной из этих противоположных тенденций сдвигает точку начала образования твердой фазы вдоль координаты  $-\log \xi$ . Эти зависимости наглядно демонстрируются на рис. 3, где заметно смещение точки выпадения кальцита вдоль координаты  $-\log \xi$  по мере возрастания парциального давления  $\text{CO}_2$ , ионной силы  $I$  и рН при переходе от варианта «Метео-1» к варианту «Метео-4». При этом физико-химические условия отложения кальцита существенно меняются. Снижение температуры системы в закрытых условиях от 250 до 150°C вызывает аналогичный ход смещения точки начала отложения кальцита вдоль координаты  $-\log \xi$  (см. рис. 3).

Подобные закономерности обнаруживаются при анализе вариаций произведения активности ангидрита, образующегося при взаимодействии плагиоклазов с хлоридно-натриевыми растворами (рис. 5). Здесь активность сульфат-иона контролируется ионной силой, рН и парциальным давлением  $\text{H}_2\text{S}$ .

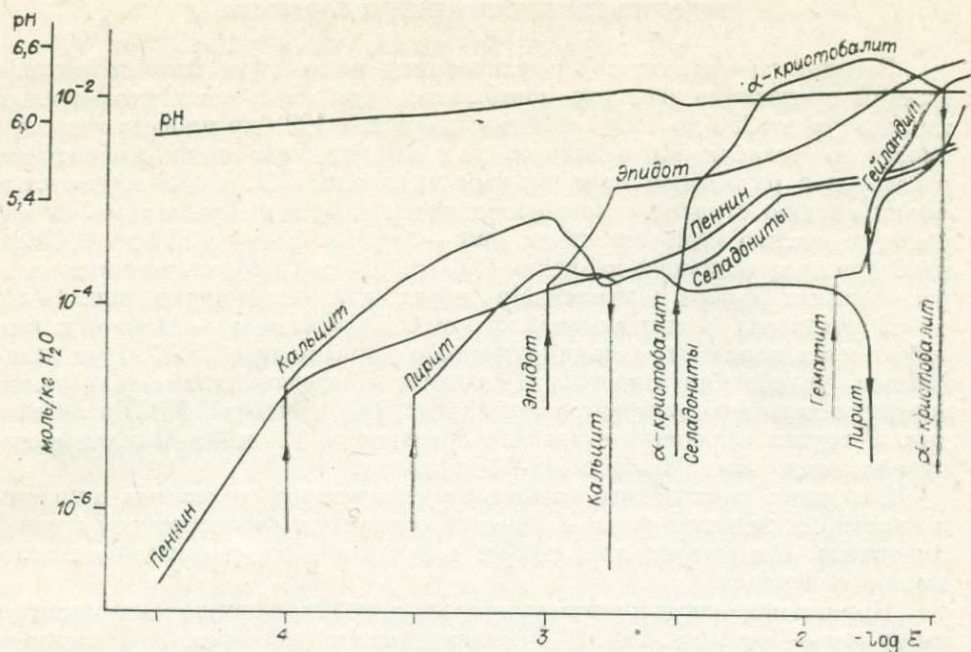


Рис. 1. Диаграмма изменения количеств и последовательности образования минералов в процессе гидротермальных изменений базальтов под воздействием углекислых низкоминерализованных вод типа «Метео-3» при температуре 250°C и давлении 100 бар.

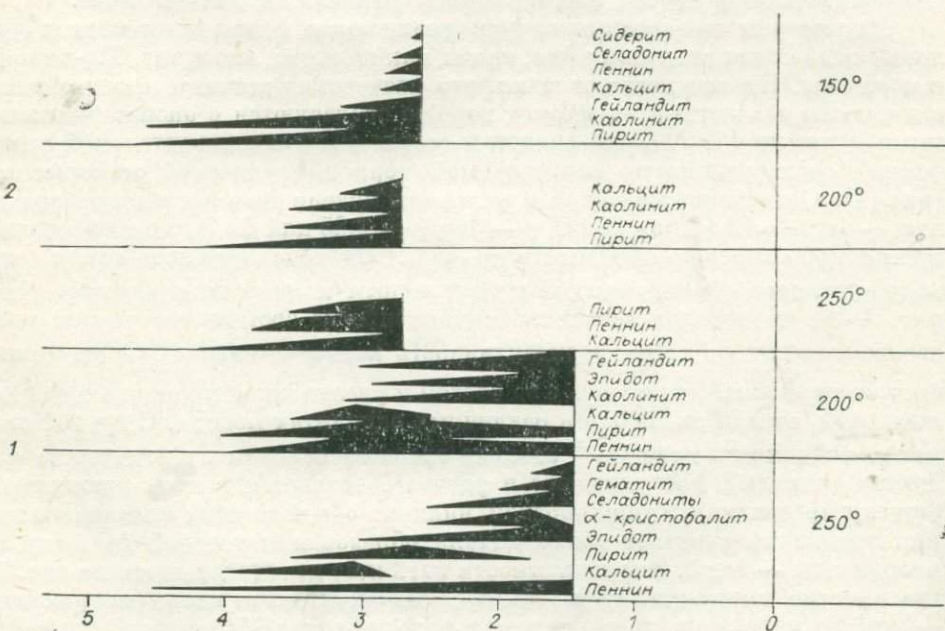


Рис. 2. Сопоставление последовательности отложения минералов при гидротермальном изменении базальтов в зависимости от температуры.

1 — «Метео-4», 2 — «Метео-3».

Взаимодействие базальтов с хлоридно-углекислыми растворами приводит к образованию сходной последовательности и ассоциаций минералов: α-кристобалит — ангидрит, Mg-хлорит — кальцит — гейландит (рис. 6). Характерное отличие — начало отложения α-кристобалита задолго до выпадания первой группы минералов: ангидрита, Mg-хлорита и кальцита. Присутствие в растворах хлора приводит к росту их ионной

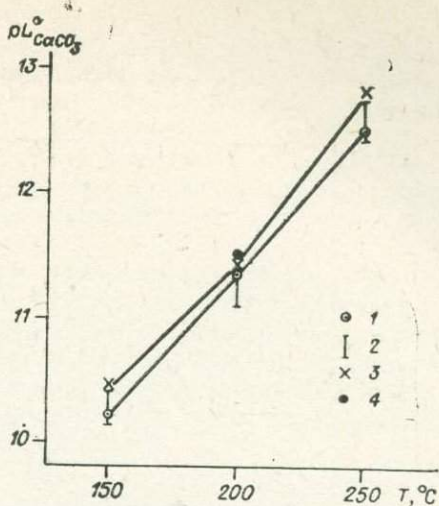
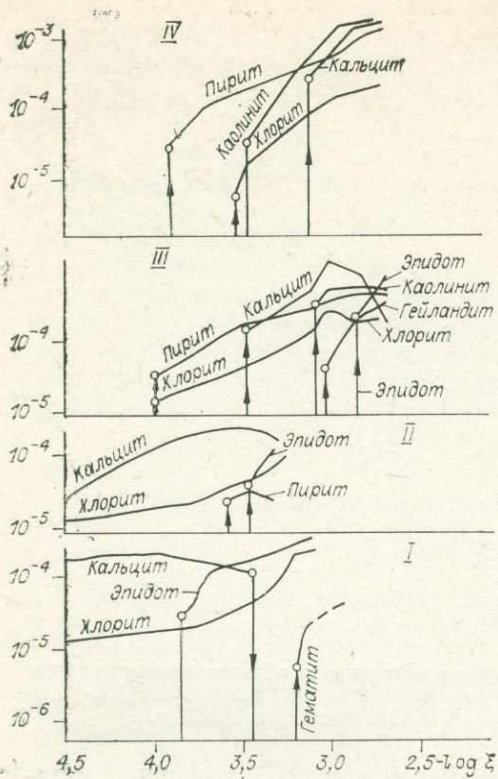


Рис. 4. Температурная зависимость произведения активности  $\text{CaCO}_3$ .  
 1 — расчет по эмпирическому уравнению [4], 2 — экспериментальные данные [4]; 3 — данные автора по результатам моделирования, 4 — по данным экстраполяции [4].

Рис. 3. Диаграмма изменения минерального состава при гидротермальном изменении базальтов гидрокарбонатными растворами с переменным количеством  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  при  $200^\circ\text{C}$ .  
 I — «Метео-1», II — «Метео-2», III — «Метео-3», IV — «Метео-4».

силы и, как следствие этого, к смещению точек начала осаждения кальцита, ангидрита и Mg-хлорита в сторону меньших значений —  $\log \xi$  (см. рис. 3).

Влияние состава исходных минеральных сред иллюстрируется на примере взаимодействия плагиоклазов различной основности с хлоридно-углекислым раствором при  $250^\circ\text{C}$ . Сравнение продуктов гидролиза показывает, что различия в исходном химическом составе плагиоклазов отра-

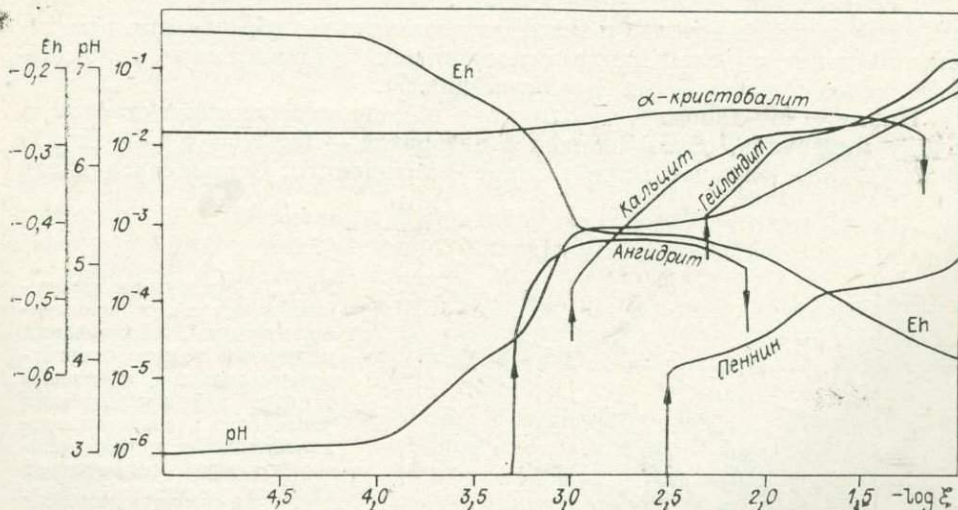


Рис. 5. Диаграмма изменения количеств и последовательности образования минералов в процессе гидролиза лабрадора под воздействием хлоридно-углекислых растворов при температуре  $250^\circ\text{C}$  и давлении 100 бар.

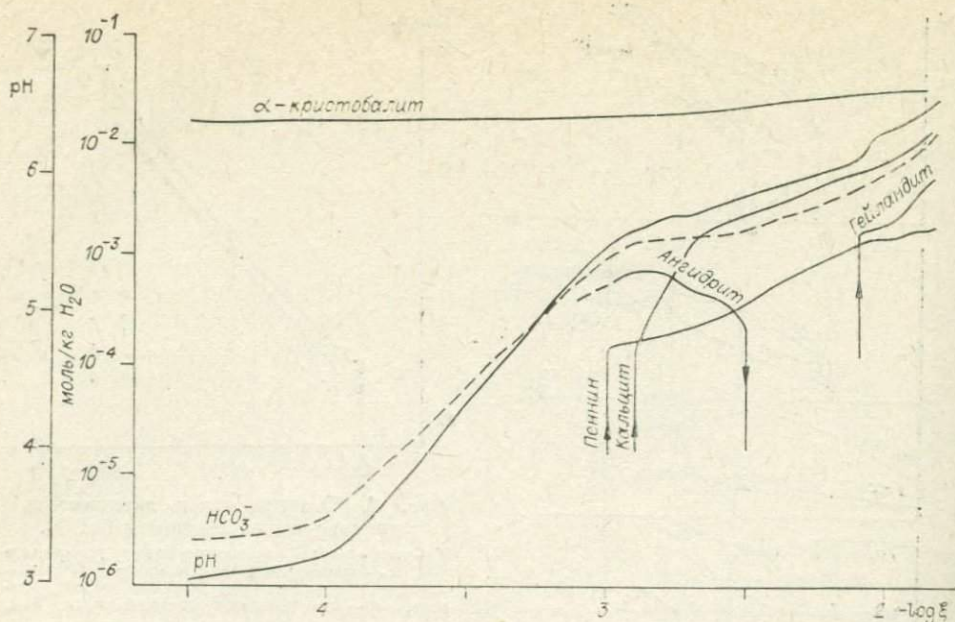


Рис. 6. Диаграмма изменения количества и последовательности образования минералов в процессе гидротермальных изменений базальтов под воздействием хлоридно-углекислых растворов при температуре 250°C и давлении 100 бар.

жаются в качественном и количественном составе новообразованных минеральных фаз. Прежде всего существенно различно количество  $\alpha$ -кристобалита. Преобладание кристобалита при замещении андезина препятствует образованию высококремнистого цеолита — пренита с отношением  $Si/Al = 1,5$ . Здесь его место занимает гейландит ( $Si/Al = 3,5$ ), ассоциирующий с  $\alpha$ -кристобалитом. Образование группы монтмориллонитов связано с присутствием в «модельном» андезине повышенных количеств железа и калия по отношению к составу лабрадора.

### ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДАЦИТОВ

Ассоциация минералов и последовательность их образования при изменении дацитов слабоминерализационными углекислыми гидротермами сходна с изменениями базальтов (рис. 7).

Пирит + Mg-хлорит + каолинит + гейландит составляют стартовую группу минералов, образующихся в интервале  $-\log \xi = 4,5-3$  от 150 до 200°C, далее следуют  $\alpha$ -кристобалит + селадониты. Состав селадонитов

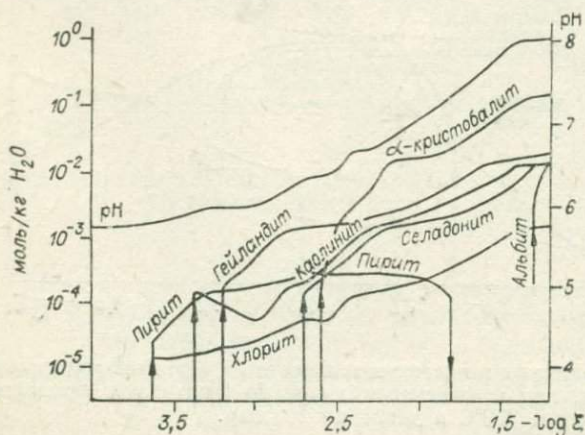


Рис. 7. Диаграмма изменения количества и последовательности образования минералов в процессе гидротермальных изменений дацитов под воздействием углекислых низкоминерализованных вод типа «Метео-3» при температуре 250°C и давлении 100 бар.

отвечает K-Fe и Fe-Al-миналам в противоположность основным породам, где доминируют магнезиальные миналы Mg-Fe и Mg-Al. Формирование ассоциации завершается образованием альбита при значениях  $-\log \xi = 1,3$ .

Основное отличие образующихся групп минералов по отношению к гидротермально измененным базальтам — отсутствие кальцита и эпидота при температурах ниже  $250^{\circ}\text{C}$ , а также образование альбита в интервале  $pH = 8,02-8,05$  при  $200^{\circ}\text{C}$ .

Формирование последовательности минералообразования в кислых породах характеризуется также увеличением количества  $\alpha$ -кристобалита к конечным стадиям процесса, что связано с высокой кремнекислотностью исходных пород. В то же время в основных породах при подобном составе растворов весь кристобалит образуется до завершения процесса, а оставшийся кремнезем используется в реакциях синтеза гейландита и пренита.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ

Пространственно-временные вариации химического состава поровых растворов рассматриваются нами как функции степени протекания реакции  $v$  в рамках конкретных  $T$  и  $P$ .

Валовая концентрация поровых растворов определяется рядом факторов: а) концентрацией и химическим составом исходных «модельных» растворов, б) химическим составом пород и в) температурой на каждом шаге степени протекания. В начальной стадии процесса валовая концентрация поровых растворов снижается на 15—20% относительно исходной, и формирование твердых фаз происходит за счет вещества наименее концентрированных (0,1—1 г/л) исходных растворов. В конечной стадии процесса при  $-\log \xi = 0,5-0,1$  наблюдается существенный рост валовой концентрации до 15—20 и даже 350 г/л. Ионная сила изменяется в зависимости от состава исходных растворов и степени концентрирования от 0,0007 до 1,2 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

В ходе взаимодействий происходит перестройка химического состава поровых растворов, зависящая от валового состава исходных (взятых для моделирования), воздействующих на породу растворов и температуры.

**Низкоминерализованные растворы с переменным содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .** В этих случаях формируются карбонатные щелочнометалльные или алюминий-щелочнометалльные воды, обогащенные кремнекислотой, при возрастании степени протекания процесса в различных по составу породах (рис. 8). Сначала при  $-\log \xi = 4-3,5$  поровые растворы кальций-натриевые, затем кальций и магний уступают место натрию и алюминию, доля которых достигает 99 и 63 экв. % соответственно (рис. 8, А и В). Среди анионов в соответствии с унаследованием исходного состава преобладает углекислота с подчиненным количеством серы и хлора. В процессе гидролиза основных и кислых пород изменяется соотношение  $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$  от 0,8 до 200 и более.

В кислых породах это отношение при одинаковом значении  $-\log \xi$  и температуры выше, чем в основных породах, в то же время отношения  $\text{Na}/\text{K}$  близки. С увеличением температуры отношение  $\text{Na} + \text{K}/\text{Ca} + \text{Mg}$  в целом возрастает.

Натрий и калий представлены в основном простыми ионами в широком диапазоне температур. Кальций и магний имеют различные доли вкладов простых и комплексных ионов в зависимости от температуры и  $-\log \xi$ . С ростом температуры и степени протекания доля комплексных ионов  $\text{CaHCO}_3^+$  и  $\text{MgHCO}_3^+$  возрастает до 30%.

Одной из закономерностей химизма рассматриваемых процессов является унаследование поровыми растворами соотношений элементов в составе исходных по-

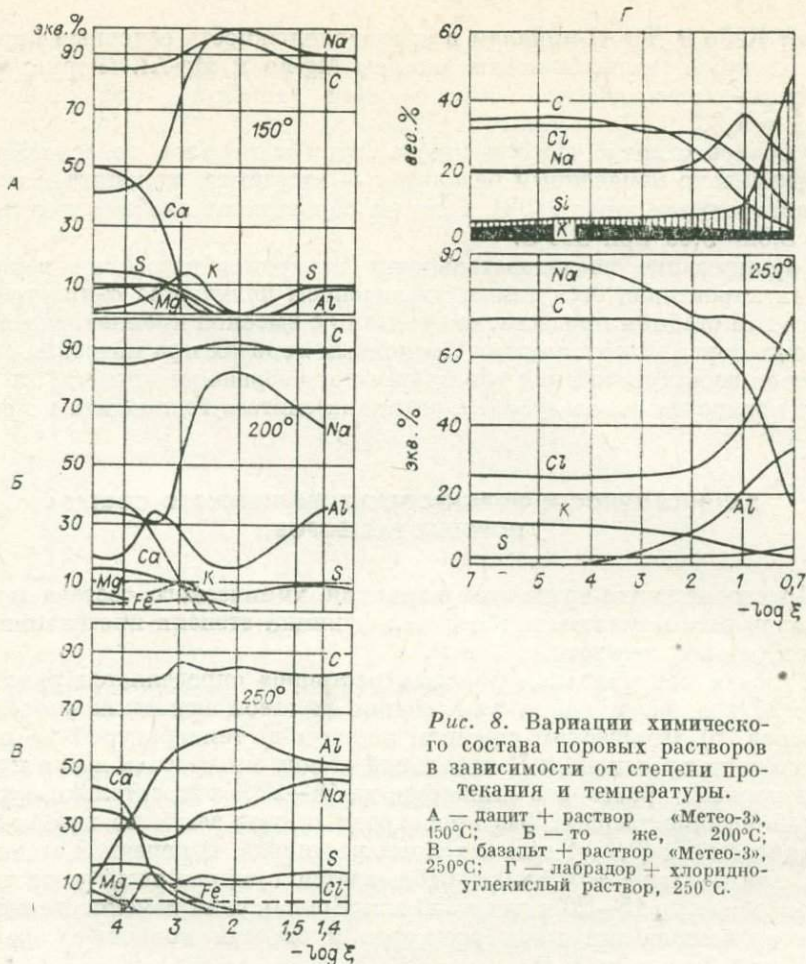


Рис. 8. Вариации химического состава поровых растворов в зависимости от степени протекания и температуры.

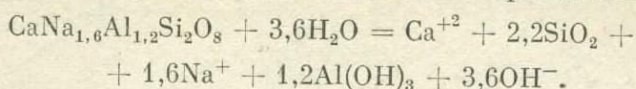
А — дацит + раствор «Метео-3», 150°C; Б — то же, 200°C; В — базальт + раствор «Метео-3», 250°C; Г — лабрадор + хлоридно-углекислый раствор, 250°C.

р о д. Наилучшая корреляция сохраняется для атомных отношений  $\text{Na}/\text{K}$ , мало зависящих от вариаций кислотности — щелочности при изменении степени протекания. Важную роль приобретает алюминий, в особенности с ростом температуры до 250–300°C, когда его валовые концентрации возрастают до 0,01–0,03 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  за счет растворенных комплексов  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ .

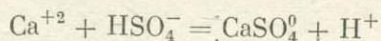
Хлоридно-углекислые растворы дают начало щелочнометалльным (натриевым) бикарбонатно-хлоридным и существенно хлоридным поровым растворам (см. рис. 8). При изменении степени протекания существенно карбонатные растворы сменяются хлоридными за счет удаления из растворов углекислоты и осаждения карбонатов. Увеличение степени протекания приводит к обогащению катионной группы алюминием.

Характерная черта взаимодействия гидротерм с алюмосиликатными породами — прогрессивное возрастание относительной щелочности поровых растворов в процессе гидролиза и формирования минеральной зональности. При этом рН изменяется от 3–5 в начале процесса ( $-\log \xi = 5-7$ ) до 8–8,5 ( $-\log \xi = 1-0,5$ ) в конце. Подобное изменение рН в основе своей происходит вследствие реакций гидролиза алюмосиликатов, как солей сильных или слабых оснований и слабых кислот. Кроме этого, градиент рН в моделях определяется исходным составом воздействующих растворов, протеканием буферных реакций и режимом углекислоты. Рассмотрим все эти факторы на примере модели гидролиза основного плагиоклаза — лабрадора в хлоридно-натриевом растворе, богатом углекислотой, при 250°C и общем давлении 100 бар. В начальную стадию ( $-\log \xi = 5-4$ )

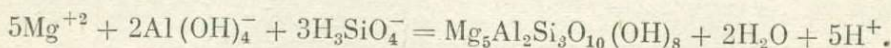
процесса гидролиз лабрадора в слабокислой среде способствует росту щелочности порового раствора, равновесного с  $\alpha$ -кристобалитом:



При дальнейшем возрастании степени протекания, после начала прогрессивного образования кальцита, происходит удаление  $\text{CO}_2$  из раствора в твердую фазу и соответственное изменение парциального давления углекислоты, что также приводит к дальнейшему возрастанию щелочности раствора на фоне реакций гидролиза. Количество щелочных и щелочноземельных металлов в составе порового раствора возрастает, при этом одновременно протекает ряд химических реакций, буферирующих возрастание щелочности на отдельных интервалах степени протекания процесса. Примерами таких реакций служат синтез ангидрита:



и синтез Mg-хлорита:



В результате этих реакций создается повышенная кислотность среды, что выражается в виде горизонтального участка на кривой pH при  $-\log \xi = 3-2,4$  (см. рис. 5).

Увеличение щелочности поровых растворов и концентраций щелочных металлов способствует переходу Al из шестерной в четверную координацию и образованию при малых значениях  $-\log \xi$  каркасных силикатов. Процесс и степень перехода Al из шестерной в четверную координацию ступенчаты и во многом определяются соотношением кислотности — щелочности поровых растворов и, кроме того, содержанием щелочных и щелочноземельных металлов. Возрастание содержания Na и K способствует переходу Al в четверную координацию, однако низкие уровни активностей натрия и калия ( $\sim 10^{-3}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ), как это показано на моделях типа «Метео-1—4», способствуют устойчивости каолинита в ассоциации с селадонитами и гейландитом при  $200^\circ\text{C}$ . Напротив, богатые щелочными катионами хлоридно-углекислые растворы способствуют синтезу трехслойных минералов (типа селадонитов), цеолитов и щелочных полевых шпатов.

Экспериментальные данные [5, 13] указывают на то, что щелочность среды контролирует координационное положение Al, определяя через него вхождение щелочных металлов в структуру новообразованных фаз.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ имеющихся данных о минеральной зональности гидротермально измененных пород [6, 9, 11, 15, 20, 21, 23 — 25] крупнейших геотермальных месторождений современных вулканических областей указывает на ее однотипность в различных геологических обстановках (рис. 9). В рамках зональности нами выделяются шесть зон, характеризующихся устойчивым минеральным составом: I — каолинит-алунитовая, II — монтмориллонитовая — зона бентонитовых глин с сульфидами, III — пиррофиллитовая, IV — монтмориллонит-цеолитовая, V — цеолит-полевошпатовая и VI — эпидот-хлорит-пренитовая. Положение зон в разрезах гидротермальных систем контролируется, по данным многочисленных скважин глубокого бурения [6, 9, 11, 15, 18, 23], рядом геолого-физических факторов. Важное значение имеет положение водоносных структур или гидрогеологических резервуаров относительно земной поверхности, а также направление движения аномального теплового потока. Эти факторы способствуют организации процесса тепло-массопереноса таким образом, что в пределах контура аномального теплового потока изменяется соотношение вода — порода и, как следствие этого, возникают условия частичного равновесия. Протекающие при этом гидротермаль-

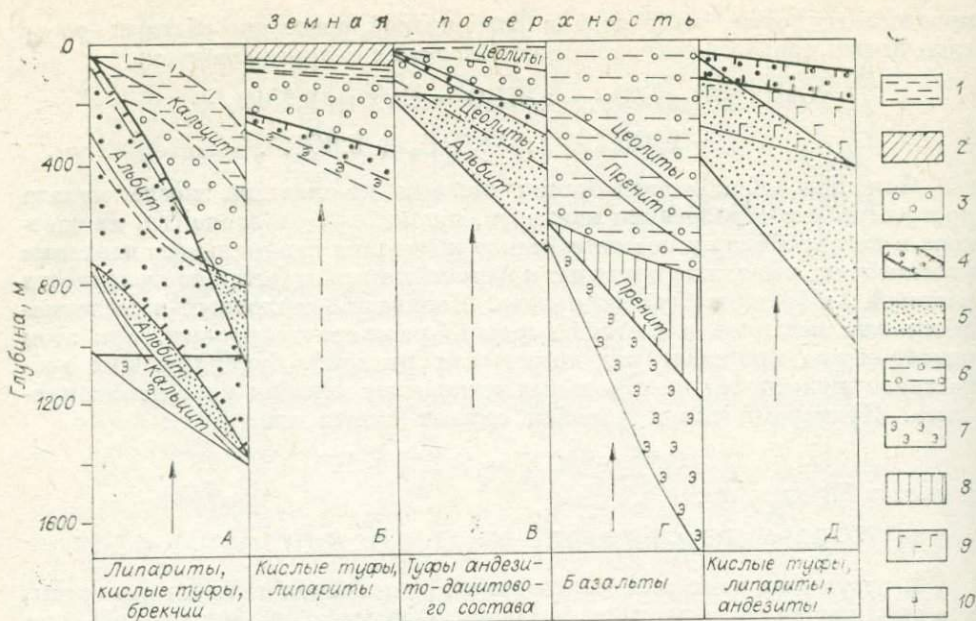


Рис. 9. Схема зональности, размеры и взаимоотношения отдельных зон гидротермально измененных эффузивов ряда гидротермальных систем по данным [18, 21, 23, 24, 25; Паужетка — по данным автора].

А—Д — преобладающие типы пород. А — Бродленде, Нов. Зеландия; Б — Вайракей, Нов. Зеландия; В — Паужетка, Камчатка; Г — Рейкьянес, Исландия; Д — Вайотапу, Нов. Зеландия. 1—10 — зоны развития минералов-новообразований: 1 — монтмориллонит + гидрослюда + смешанослойный минерал; 2 — каолинит + опал + монтмориллонит + алузит +  $\alpha$ -кристобалит; 3 — пtilолит + вайрацит + лимонит +  $\alpha$ -кристобалит; 4 — калиевый полевой шпат +  $\alpha$ -кристобалит + пренит; 5 — альбит + кальцит; 6 — эпидот + кальцит + хлорит; 7 — монтмориллонит + кальцит + цеолиты; 8 — смешанослойные + пренит; 9 — гидрослюда; 10 — направление теплового потока.

ные изменения пород приводят к формированию крайне различных по степени метасоматоза пород. Уменьшение степени гидротермальных изменений направлено в сторону роста температурного градиента (но не связано с его величиной), от глубинных зон к земной поверхности. Это выражается в уменьшении количества новообразованных минералов, а также в появлении пор, полостей растворения во вкрапленниках. Степень замещения вкрапленников плагиоклазов возрастает с глубиной, ростом температуры и по мере приближения к осевой части водоносного горизонта или резервуара. На примере месторождений Бродленде (Новая Зеландия) [21] и Паужетка отчетливо прослеживается закономерность уменьшения количеств реликтовых минералов эффузивов с глубиной и ростом температуры. Так, на Паужетке степень гидротермальных изменений в пачке спекшихся туфов ниже водоносного горизонта составляет лишь несколько процентов.

Результаты моделирования обобщены нами в виде изобарических диаграмм в координатах —  $\log \xi$  —  $T$ . Пример такой диаграммы для кислых эффузивов изображен на рис. 10. Диаграмма демонстрирует зональное расположение образующихся минеральных фаз как функцию координат степени протекания и температуры. Здесь сохраняются все те же закономерности, которые установлены для отдельных изотермических диаграмм. Используем этот вид диаграмм для сравнения с природной зональностью, рассматривая степень протекания в качестве пространственно-временной координаты.

Сопоставление полученных физико-химических моделей с природной зональностью гидротермально измененных пород современных гидротермальных систем (см. рис. 9) свидетельствует об их заметном качественном сходстве:

а) в направлении от высоких температур к низким при возрастании отношений вода — порода имеет место однотипный последовательный

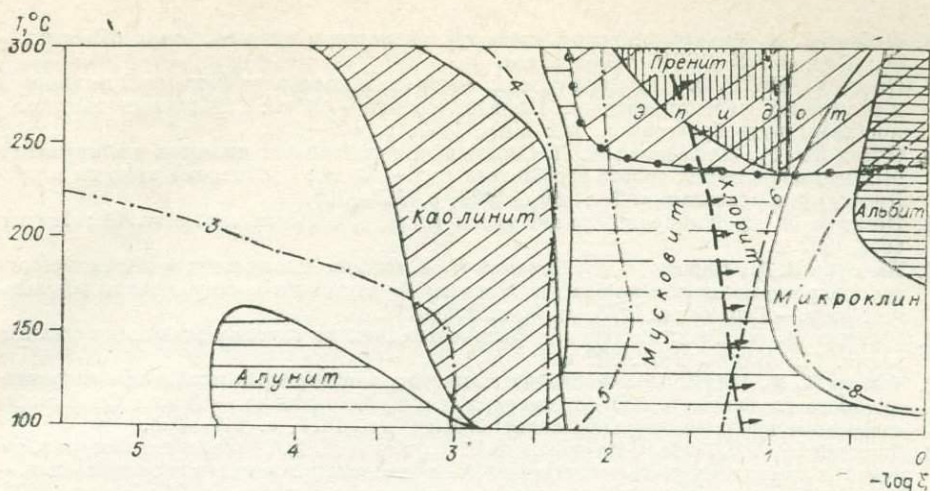


Рис. 10. Обобщенная изобарическая диаграмма областей возникновения и устойчивости минеральных фаз при взаимодействии хлоридно-углекислых растворов с кислыми эффузивами, общее давление 100 бар.  
3—6, 8 — значение рН.

переход от ассоциаций каркасных алюмосиликатов щелочей к слоистым силикатам — слюдам и далее к минералам глин. Ассоциация эпидот + пренит + хлорит занимает наиболее высокотемпературную область;

б) смена химического состава пород в рамках моделей и в конкретных геологических разрезах не оказывает решающего влияния на последовательность минералообразования;

в) как в условиях моделей, так и в природных ситуациях наблюдается перекрытие температурных интервалов существования и устойчивости рассматриваемых минеральных ассоциаций. Изменение величины степени протекания реакции в целом более жестко, чем температура, контролирует положение границ существования минералов на изобарических диаграммах  $-\log \xi - T$  (см. рис. 10).

Таким образом, результаты физико-химического моделирования гидротермальных взаимодействий в системе вода — порода позволяют считать степень протекания реакции (наряду с  $T$  и  $P$ ) одним из факторов образования полного ряда единой метасоматической зональности минералообразования при отсутствии какой-либо стадийности процесса.

Установлено, что при изменении степени протекания от 0 до 1 в неоднородном температурном поле формируется единый ряд метасоматической зональности, соответствующий в высокотемпературной области (230—300°C) пропилитам эпидот-пренитового состава, в среднетемпературной (150—250°C) — цеолит-полевошпатовым и монтмориллонит-цеолитовым породам, а в низкотемпературной (100—150°C) — кварц-алузитовым породам и аргиллизитам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Справочник. Иркутск, 1971. 385 с.
2. Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976. 250 с.
3. Кашик С. А., Карпов И. К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 151 с.
4. Малинин С. Д. Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. 115 с.
5. Милло Ж. Геология глин. Л.: Недра, 1968. 358 с.

6. Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях.— М.: Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.
7. Омото Х., Рай Р. О. Изотопный состав водорода и кислорода флюидных включений в минералах из месторождений Куроко, Япония.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 449—463.
8. О'Нил Дж. Р., Зильберман М. Л. Соотношения стабильных изотопов в эпitherмальных месторождениях золото-серебряных руд.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 337—357.
9. Пампура В. Д. Минералообразование в гидротермальных системах. М.: Наука, 1977. 202 с.
10. Пампура В. Д., Карпов И. К., Казьмин Л. А. Физико-химическая модель современной гидротермальной системы (на примере Паужетского месторождения термальных вод).— Геохимия, 1976, № 3, с. 347—359.
11. Руснов В. Л. Геохимические и физико-химические закономерности пропилитизации. М.: Наука, 1972. 202 с.
12. Тейлор Х. П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 213—298.
13. Томащенко А. Н., Франк-Каменецкий В. А., Котов П. В. Эпигенетическая зональность и координационное положение Al в диоктаэдрических минералах глини.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975, с. 161—164.
14. Barton P. B., Bethke P. M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits.— Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper., 1963, v. 1, p. 171—185.
15. Browne P. R. L., Ellis A. J. The Ohaki-Broadlands hydrothermal area, New Zealand. Mineralogy and related Geochemistry.— Am. J. Sci., 1970, v. 269, N 2, p. 97—131.
16. Eislinger E. V., Savin S. M. Mineralogy and oxygen isotope geochemistry of the hydrothermally altered rocks of the Ohaki-Broadlands, New Zealand Geothermal area.— Am. J. Sci., 1973, v. 273, N 3, p. 240—267.
17. De Donder Th. Lecons de Thermodynamique et de Chimie physique. Paris, 1920.
18. Grindley G. W., Browne P. R. L. Subsurface Geology of the Broadlands Geothermal field.— N. Z. Geol. Surv. Rep., 1968, v. 34, p. 41.
19. Helgeson H. C. Evolution of irreversible reactions in Geochemical processes involving minerals and aqueous Solutions.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1968, v. 32, p. 853—877.
20. Kristmannsdottir H. Hydrothermal alteration of basaltic rocks in Icelandic geothermal areas.— Proc. Sec. Unit. Nat. Sympos. Dev. and Use of Geotherm. Resources, 1976, v. 1, p. 441—445.
21. Machon W. A. J., Finlayson J. B. The chemistry of the Broadlands Geothermal area. New Zealand.— Am. J. Sci., 1972, v. 272, N 1, p. 48—66.
22. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. London—New York—Toronto, 1954. 400 p.
23. Steiner A. Hydrothermal rock alteration at Wairakei.— Econ. Geol., 1953, v. 48, N 1, p. 1—13.
24. Tomassen J., Kristmannsdottir H. High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1972, v. 36, p. 123—134.
25. Waiotapu Geothermal field.— N. Z. Dep. of Sci. Ind. Res. Bull., 1963, v. 155, p. 140.
26. Yettis L. B., Marshall W. Apparent invariance of activity coefficients of Calcium Sulfate at constant ionic strength and temperature in the System  $\text{CaSO}_4\text{—NaSO}_4\text{—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$  to the critical temperature of water.— J. Phys. Chem., 1964, v. 73, N 1, p. 81—90.

◆

Ф. А. Летников, Н. С. Жатнуев

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЛЮИДНО-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ В ТЕРМОГРАДИЕНТНЫХ УСЛОВИЯХ

Эндогенные процессы протекают в основном в термоградиентных условиях, когда величина термического градиента зависит от режима термостатирования системы в целом [6]. По мнению многих исследователей, наличие температурного градиента является одной из главных причин зонального отложения минерального вещества в жильных телах. Наряду с широким развитием экспериментальных исследований в изотермических

условиях термоградиентные модели изучены крайне слабо. Нами проведены серии экспериментов по изучению процессов массопереноса и минералообразования в термоградиентной системе флюид — порода при различном составе флюида.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в золотых ампулах длиной 100 мм на установке высокого давления с вертикально расположенными градиентными печами. В нижней части реактора поддерживалась максимальная температура 500, а в верхней — 250°C. Давление на ампулу задавалось водой и было равно 1000 атм, длительность экспериментов 250—500 ч. Сходимость результатов однотипных экспериментов можно признать очень хорошей. Для эксперимента использовался пегматит из месторождения Нарин-Кунта (Прибайкалье) состава:  $\text{SiO}_2$  — 76,1%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 13,3;  $\text{CaO}$  — 0,08;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,66;  $\text{K}_2\text{O}$  — 8,8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,2;  $\text{H}_2\text{O}$  — 0,16; п. п. п. — 0,19; F — 0,04; Li — 0,0022; Rb — 0,08; Pb — 0,012; Sn — 0,027%. Исходная шихта крупностью 0,1—0,25 мм запрессовывалась в ампулу и заливалась водным раствором при соотношении по весу порода : флюид 10 : 1. Ампула заваривалась и использовалась в эксперименте, когда в каждой точке по длине ампулы известна температура с точностью  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

После эксперимента флюид (ввиду его малых количеств) не анализировался. Экспериментальный образец представлял собой прочный столбик породы, который исследовался разными методами. Определялся химический состав по зонам, при помощи микроскопических методов и рентгеновского фазового анализа диагностировались минералы. Материал со стенок ампулы в пробу не включался, ибо в нем трудно отличить продукты эксперимента от закалочных фаз. При заваривании ампулы образовывалось уплотненное окончание, размещавшееся обычно в низкотемпературной зоне, и в этой щелевидной полости отлагались кристаллы из флюидной фазы. Наибольший интерес представляет перераспределение компонентов породы по температурным зонам этой изобарической системы.

### ФТОРИДНО-ВОДНО-АЛЮМОСИЛИКАТНАЯ СИСТЕМА

Эксперименты проводились с 10-процентным раствором HF, соотношение по весу порода : флюид 10 : 1. При продолжительности экспериментов 250 ч в серии однотипных моделей получены весьма близкие результаты, что говорит об установившемся динамическом равновесии в системе.

Для  $\text{SiO}_2$  характерен вынос из высокотемпературной зоны 500—440°C с максимальным накоплением в околоскритической области (рис. 1). Иными словами, если эти результаты интерпретировать с учетом данных по протяженным грейзеновым телам [3, 11], то высокотемпературной зоне будет соответствовать область кислотного выщелачивания [4]. Здесь обычно формируются высокопористые, так называемые подрудные, грейзены, а околоскритический интервал отвечает области окварцевания или формирования кварцевых грейзенов. Подобное поведение  $\text{SiO}_2$  отличается от экспериментальных данных Дж. К. Кеннеди [12] по системе  $\text{SiO}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$ , где при 1 кбар резкого скачка в растворимости  $\text{SiO}_2$  не происходит, и данная тенденция отмечается при меньших давлениях. Этим фторидная система отличается от чисто водной.

Противоположная тенденция характерна для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : максимальный вынос в околоскритической области с тенденцией накопления в высоко- и низкотемпературной зонах и особенно в щелевидной полости в холодной зоне, где кристаллизуются алюмофториды. Ввиду очень низких содержаний Fe, Ca, Mg, лежащих в пределах чувствительности анализа, что-нибудь определенное об их поведении сказать нельзя.

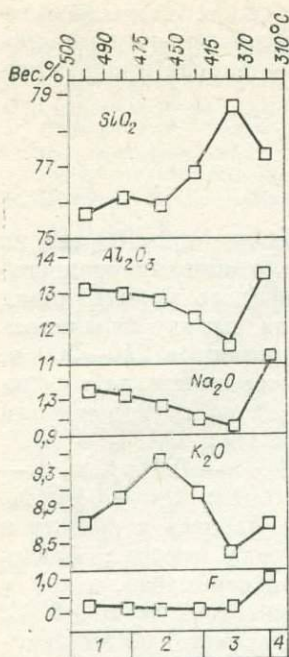


Рис. 1. Перераспределение компонентов по температурным зонам во фторидно-водно-алюмосиликатной системе.

Зоны: 1 — альбитизации гранита, 2 — мусковит-кварцевых грейзенов, 3 — кварцевых грейзенов, 4 — отложения выщелоченных компонентов.

Зона максимального окварцевания характеризуется интенсивным выносом Na и K, при этом Na выносятся в значительно большей мере. Натрий накапливается в самой низкотемпературной части системы, а калий — в высокотемпературной, с максимумом около 460°C, где, судя по визуальным наблюдениям, интенсивно протекают серицитизация и рост в пустотах мелких кристаллов слюды, которую более точно диагностировать не удалось. Фтор, равномерно распределяясь по длине образца, резко накапливается в самой низкотемпературной зоне и особенно в конце щелевидной полости. Литий распределяется аналогично натрию, а рубидий — калию. Олово и свинец распределены закономерно. Часть вещества переходит во флюид и переносится им в щелевидную полость холодной зоны или же при закалке оседает на стенках ампулы. Наиболее интенсивно из породы извлекаются Na и Al. Кремнезем в основном остается в породе, накапливаясь в зоне максимального окварцевания. Новообразованный кристобалит фиксируется во всех зонах.

Вновь образованные минералы, представленные хиолитом ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) и эльпазолитом ( $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ ), концентрируются в щелевидной полости холодной зоны. Это бесцветные кристаллы размером 0,25—0,5 мм, иногда образующие друзовидные агрегаты. Следовательно, в низкотемпературную область системы переносятся алюмофториды щелочей, а не кремнезем. Это, в общем, отвечает условиям появления данных минералов в природных условиях при воздействии фторидных растворов на малокальциевые алюмосиликатные породы [1].

Из-за низкого содержания Ca флюорит не образовывался. Также не зафиксирован топаз, что может быть объяснено или сравнительно низким содержанием F, или же кратковременностью экспериментов, когда процесс метасоматического замещения топазом алюмосиликатов не дошел до конца, хотя тенденция к накоплению Al в высокотемпературной зоне проявлена весьма четко (см. рис. 1).

Своеобразное поведение кремнезема, имитирующее процесс формирования кварцевых грейзенов в околокритической температурной зоне из малофтористых водных растворов, подчеркивается выносом из нее остаточных петрогенных компонентов. Накопление калия и частично алюминия в температурной зоне 460°C фиксирует преимущественное образование мусковитовой зоны, за которой максимум Na и Al и минимум K в интервале 475—500°C характеризуют зону альбитизации, типичную для гранитов в прикорневых частях грейзеновых зон. В вертикальном сечении метасоматическая колонна будет выглядеть следующим образом (снизу вверх): 500—475°C — зона альбитизации гранитоидов, вынос K, SiO<sub>2</sub>; 475—420 — зона развития мусковитовых грейзенов, вынос Na, SiO<sub>2</sub>; 420—340 — зона окварцевания, формирования кварцевых грейзенов, вынос всех других компонентов; 340°C — отложение алюмофторидов натрия и частично калия, хиолита и эльпазолита.

Таким образом, специфический исходный состав обедненной Ca исходной породы привел к интенсивному массопереносу в низкотемпературную зону Al и Na и образованию минералов, характерных для развития

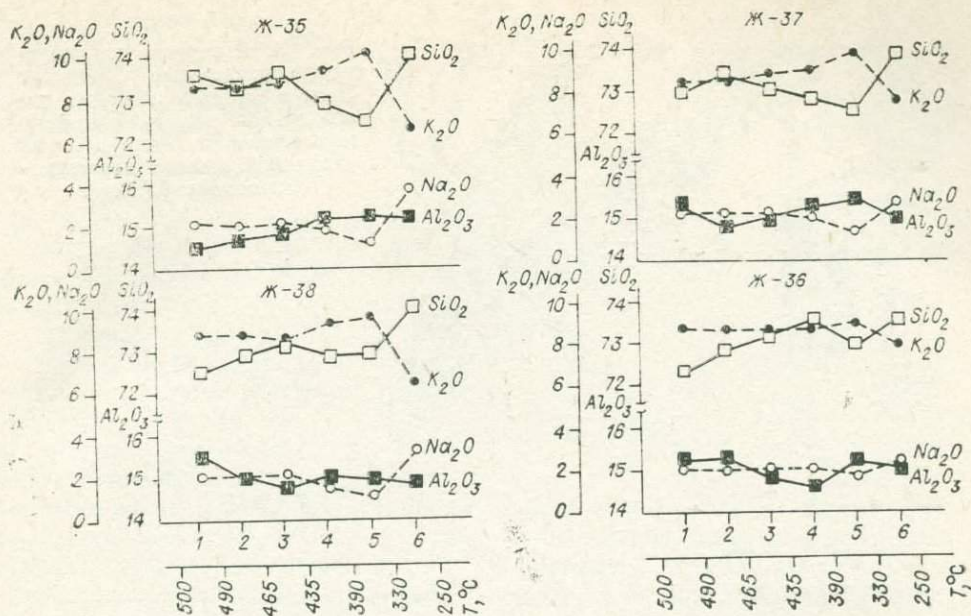


Рис. 2. Перераспределение компонентов по температурным зонам в водно-газово-алюмосиликатной системе при различной степени восстановленности флюида.

фторидных флюидных систем в алюмосиликатных породах с низким содержанием Са. Из полученных результатов можно сделать предварительный вывод о том, что образование вертикальной метасоматической колонны, хорошо описанной в литературе: альбитизированные граниты — мусковитовые грейзены — кварцевые (кварц-топазовые) грейзены — при прочих равных условиях обусловлено наличием термического градиента вдоль зоны при воздействии на гранитоиды фторсодержащих флюидов.

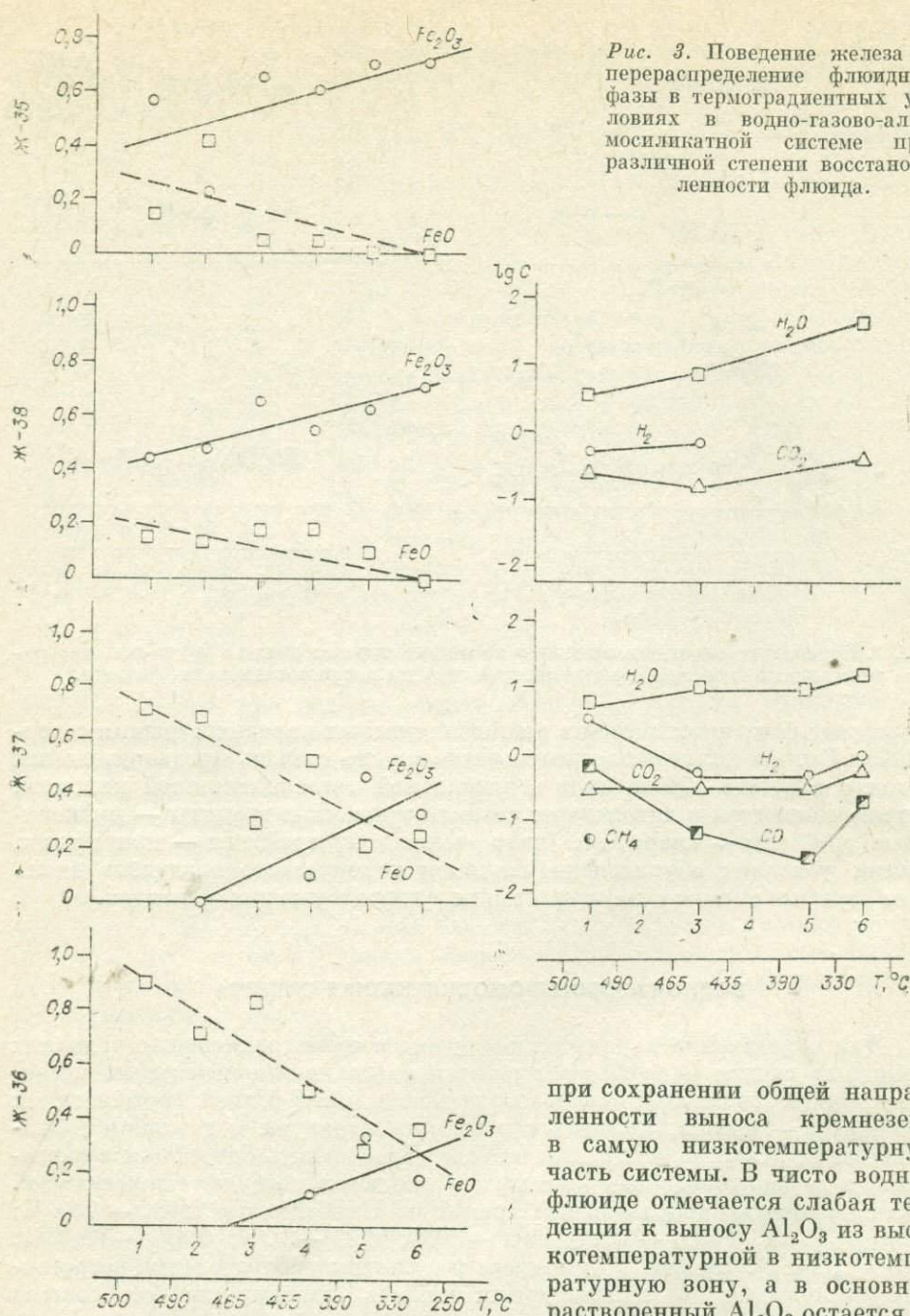
### ВОДНО-ГАЗОВО-АЛЮМОСИЛИКАТНАЯ СИСТЕМА

Для определения характера поведения в термоградиентных условиях флюидных систем с различным восстановительно-окислительным потенциалом в экспериментах использовалась вода или в разных соотношениях смеси вода — этанол, который с ростом температуры и давления разлагался на CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. На их базе образовались битумоиды и антраксолито- и керитоподобные вещества, о чем детально будет сказано ниже. В экспериментах использовался гранит из Прибайкалья (SiO<sub>2</sub> — 73,0%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15,24; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,74; FeO — 0,03; CaO — 0,07; Na<sub>2</sub>O — 2,19%; K<sub>2</sub>O — 8,74%). На рис. 2 приведены результаты распределения петрогенных компонентов по температурным зонам в зависимости от состава флюида.

Четыре серии экспериментов — в чисто водной среде (Ж-35) и при соотношениях вода : этанол 5 : 1 (Ж-38), 3 : 1 (Ж-37), 1 : 1 (Ж-36) — длительностью по 500 ч каждый характеризуют постепенно растущие восстановительные свойства флюида, что существенно отразилось на явлениях массопереноса в градиентных условиях.

В системе, где флюидная фаза представлена водой, имеют место вынос SiO<sub>2</sub> из зоны 410—320°C и накопление его в холодной части системы (~250°C). С ростом восстановительности флюида эта тенденция сохраняется, но с постепенным уменьшением массы переотложенного SiO<sub>2</sub>, а при соотношении H<sub>2</sub>O : этанол 1 : 1 она лишь слабо угадывается (см. рис. 2). Таким образом, при прочих равных условиях увеличение восстановленности флюида резко снижает его суммарную способность к переносу SiO<sub>2</sub>

Рис. 3. Поведение железа и перераспределение флюидной фазы в термоградиентных условиях в водно-газово-алюмосиликатной системе при различной степени восстановленности флюида.



при сохранении общей направленности выноса кремнезема в самую низкотемпературную часть системы. В чисто водном флюиде отмечается слабая тенденция к выносу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из высокотемпературной в низкотемпературную зону, а в основном растворенный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> остается во флюиде до конца эксперимента

и выпадает при закалке. С повышением восстановленности флюида его мобилизационная способность по отношению к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> резко снижается.

Наиболее контрастно ведут себя Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, массоперенос которых достигает наибольших значений в чисто водном флюиде. Здесь К выносятся из низкотемпературной зоны и концентрируется в температурном интервале 360—410°C, откуда SiO<sub>2</sub> интенсивно выносятся. При соотношении H<sub>2</sub>O : этанол 5 : 1 проявляется четкая тенденция выноса К из высоко- и низкотемпературной зон с отложением в вышеуказанном температурном интервале. По мере роста восстановленности флюида эта тенденция уменьшается, и в максимально восстановленном флюиде устанавливается сла-

Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок углеродистого вещества, отлагающегося на нитевидных кристаллах амфибола в высокотемпературной зоне. Увел. 9300.



бий вынос К из зоны  $\sim 250^{\circ}\text{C}$  с незначительным накоплением его в зоне  $\sim 310^{\circ}\text{C}$ .

В отличие от калия натрий в меньших количествах выносится из гранита (см. рис. 2), концентрируясь преимущественно в низкотемпературной зоне вместе с  $\text{SiO}_2$ , при инертном общем поведении  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, в условиях термического градиента поведение кремния и натрия (в отличие от калия) во многом подобно. С ростом восстановленности флюида его общая транспортабельная способность резко падает, что в большей мере характерно для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , чем для  $\text{SiO}_2$ . Отсюда в эндогенных условиях массоперенос в восстановленных флюидных системах менее эффективен, чем в окисленных, на что мы указывали ранее (исходя из физико-химических расчетов) [10]. Учитывая достаточно высокую подвижность  $\text{SiO}_2$  в восстановительных условиях (по сравнению с другими петрогенными компонентами), можно полагать, что здесь образуются так называемые кремнийорганические соединения, как это было показано Р. М. Слободским [9].

По всем температурным зонам на основе гранитной матрицы устанавливаются новообразования кварца и кристобалита. В высокотемпературной зоне был отмечен в крайне незначительных количествах амфибол, более точно не определенный.

Введение в систему этанола повышает восстановленность флюида в основном за счет  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , в меньшей мере  $\text{CH}_4$ , что сопровождается восстановлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{FeO}$  во всем температурном интервале. В высокотемпературной области эта тенденция проявляется сильнее, особенно с ростом общей восстановленности флюида. При соотношении  $\text{H}_2\text{O}$ : этанол 3 : 1 в высокотемпературной зоне Fe полностью переходит в  $\text{FeO}$  (рис. 3). Эти данные подтверждаются результатами газового хроматографического анализа, когда в высокотемпературной зоне концентрация восстановленных газов выше и отмечается  $\text{CH}_4$ , а в низкотемпературной зоне преобладают  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Подобное распределение согласуется со сделанным нами ранее выводом о том, что в неоднородном температурном поле компоненты флюида распределяются согласно их удельным теплоемкостям, т. е. соединения с высокой теплоемкостью будут концентрироваться в зоне температурного максимума, а с низкой — в зоне минимальных температур [10].

Таким образом, мы однозначно фиксируем дифференциацию флюидной системы в температурном поле на высокотемпературную — более восстановленную и низкотемпературную — окисленную.

Весьма характерно, что в узком интервале, определенном соотношением  $\text{H}_2\text{O}$ : этанол 3 : 1, имеет место выпадение значительных количеств самородного углерода и битумоидов в высокотемпературной зоне, что проявляется в почернении образца, который уже в среднетемпературной зоне осветляется.

В преобладающей массе битумоиды генерируются в высокотемпературной зоне и, как это видно на электронно-микроскопических снимках (рис. 4), образуют шарообразные скопления на вытянутых кристаллах амфибола или же каплеобразные агрегаты (рис. 5). В дальнейшем они под-

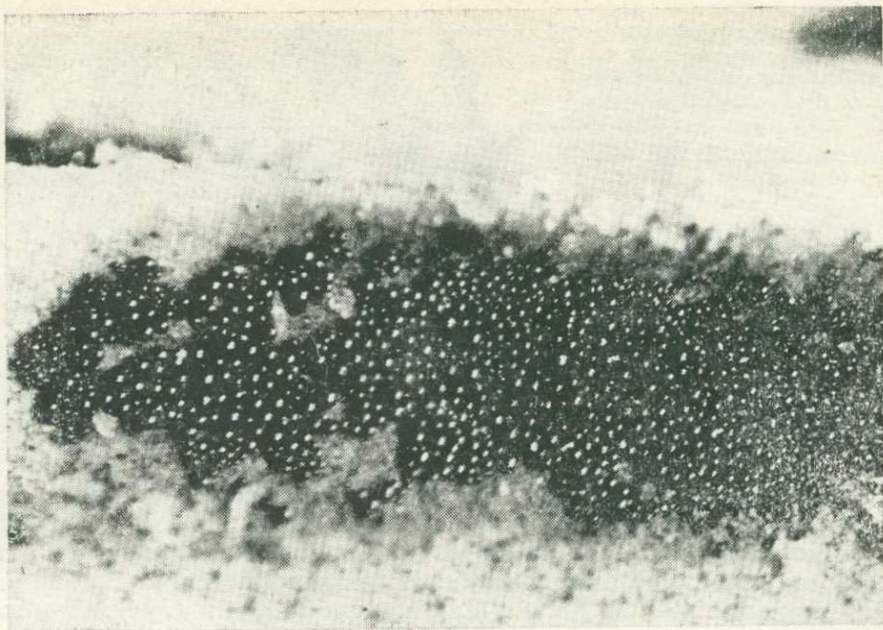


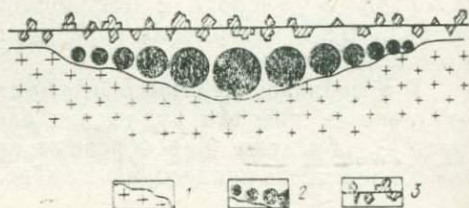
Рис. 5. Каплеобразные скопления антраколито- и керитоподобного вещества на поверхности образца. Увел. 60.

вергаются процессу углефикации и частично переходят в антраколито- или керитоподобные вещества, которые вместе с битумоидами слагают каплеобразные скопления в зоне высоких и средних температур. По всей вероятности, этот процесс преимущественно протекает на начальных стадиях эксперимента, поскольку установлено зарастание антраколито- и керитоподобных веществ силикатным материалом (рис. 6), что предопределяет его дальнейшую сохранность. В низкотемпературной зоне, особенно в щелевидных полостях, отмечается скопление битумоидов (рис. 7).

Явление образования битумоидов, антраколито- и керитоподобных веществ зафиксировано только в системе гранит — флюид, в аналогичных опытах без гранита образования их отмечено не было. Вероятно, каталитическая роль гранитного материала аналогична установленной для кремнистых цеолитов при их взаимодействии с метанолом [5].

Капельные выделения битумоидов и антраколито- и керитоподобных веществ и их последующее зарастание силикатным материалом позволяют сделать некоторые предположения о кинетике процесса и механизме переноса. Вероятно, образование и дифференциация углеводородов произошли в начальные стадии эксперимента. Скопления шариков битумоидов, антраколито- и керитоподобных веществ могли образоваться вследствие переноса жидких углеводородов в форме прямой эмульсии в гидротермальном флюиде с последующей коагуляцией ее в более крупные капли из-за нарушения устойчивости эмульсии при изменении физико-химических условий и последующей полимеризации капель углеводородов после осаждения в порах и кавернах алюмосиликатного образца. Подобный механизм пере-

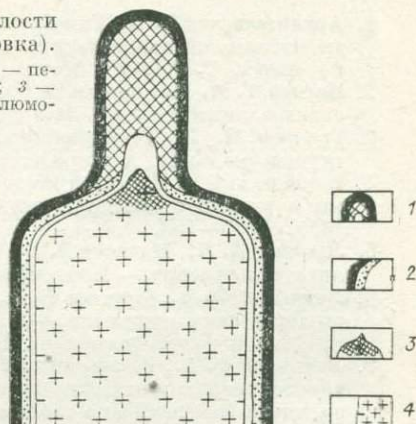
Рис. 6. Зарастание каплеобразных скоплений антраколито- и керитоподобного вещества силикатным материалом (схематическая зарисовка). 1 — поверхность образца; 2 — каплеобразные выделения антраколито- и керитоподобного вещества; 3 — аморфная силикатная корочка с кристаллами кресто-балита.



носа был предложен для объяснения образования шариков битумов в кальцитовых жилах гидротермального происхождения [8].

После экспериментов битумы изучались Э. А. Развозжаевой и Т. В. Одинцовой [7]. Они представляли собой маслообразное вещество светло-коричневого цвета, которое извлекалось из ампулы последовательно хлороформом и спирто-бензолом. Из группового состава объединенных экстрактов удалось выделить только маслянистую фракцию, которая составляла 80%, а оставшаяся часть, вероятно, соответствует кислород-

Рис. 7. Скопление битумоидов в щелевидной полости в низкотемпературной зоне (схематическая зарисовка). 1 — отложение битумоидов на стенке золотой ампулы; 2 — перерожденный силикатный материал на стенке ампулы; 3 — вещество образца, слабо пропитанное битумоидами; 4 — алюмосиликатный материал образца.



ным соединениям, т. е. это вещество преимущественно углеводородного состава.

По хроматограммам экстрактов (метод бумажной хроматографии люминесцентно-битуминологического анализа) синтезированное вещество относится к нефтям и битумоидам нефтяного ряда [2]. На хроматограмме зафиксирована полоса шириной 1 см с яркоголубым свечением, обусловленная, по-видимому, наличием полициклических ароматических углеводородов, и узкая полоска шириной 1,5 мм с коричневатым свечением, соответствующая наиболее кислым компонентам смеси.

Данные ИК-спектроскопии (1640, 810, 1380, 1460, 2900—2860  $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствуют о наличии в экстрактах соединений углеводородного состава ароматического характера. ИК-спектры хлороформного и спирто-бензольного экстракта идентичны.

Методом атомной абсорбции в экстракте установлено золото в количествах 1,12 г/т, растворенное флюидной фазой со стенок золотой ампулы. Привлекает факт концентрирования золота в битумоидах, хотя на данном этапе исследования формы и тип связи установить не удалось, возможно, это металлоорганическое соединение. Данное обстоятельство подтверждает предположение о высокой роли органического вещества в переносе и концентрации золота в условиях диагенеза, метаморфизма и гидротермального рудообразования.

Обращают на себя внимание образование битумоидов при высоких температурах и преобладающая каталитическая роль алюмосиликатного субстрата. Возможно, постоянное наличие алюмосиликатов является решающим при генерации углеводородов в геологических процессах.

Итак, в природных условиях битумоиды и самородный углерод могут генерироваться в сравнительно слабо восстановительных условиях, когда в алюмосиликатной части системы присутствуют кислородные соединения железа. Перенос и отложение битумоидов в низкотемпературной зоне, где устойчиво еще окисное железо, позволяют предполагать, что в природных условиях битумоиды могут переноситься флюидами на большие расстояния, а консервация в составе минеральных агрегатов будет распределять их высокую сохранность в геологически значимых отрезках времени. Установленный факт углефикации битумоидов в высокотемпературной зоне дает основание для утверждения о том, что отмечаемые в гидротермальных жилах антракосолиты и кериты могли образоваться за счет метаморфизма битумоидов, реликты которых могут быть, вероятно, обнаружены при более детальном исследовании.

Сопоставление данных по массопереносу алюмосиликатного вещества в водно-газовых системах с различными уровнями восстановленности и водно-фторидной системе однозначно указывает на их существенное различие, что еще раз подчеркивает ведущую роль флюидного режима эндогенных процессов в развитии метасоматической зональности и формировании жильного выполнения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельская В. В., Гинзбург А. П. Редкометалльные месторождения зон тектономагматической активизации.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. XI. М.: Наука, 1975, с. 175—184.
2. Ботнев Т. А. Методическое руководство по люминесцентно-битуминологическим и спектральным методам. М.: Недра, 1979. 205 с.
3. Говоров И. Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 238 с.
4. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 335—453.
5. Лapidус А. Л., Мальцев В. В., Мирский Я. В. и др. Превращения метанола на цеолите «ультрасил».— Нефтехимия, 1981, т. 21, № 1, с. 138—142.
6. Летников Ф. А., Нарсеев В. А. Термостатирование природных систем и его роль в геологических процессах.— В кн.: Физико-химическая динамика процессов магматизма и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1971, с. 38—43.
7. Летников Ф. А., Развозжаева Э. А., Жатнуев Н. С. Формирование битумоидов нефтяного типа в высокотемпературных условиях.— В кн.: \*Тезисы докладов Всесоюзного совещания по геохимии углерода. М., 1981, с. 120—121.
8. Пеньков В. Ф. О признаках образования ураноносных битумов в гидротермальном процессе.— Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 4, с. 941—945.
9. Слободской Р. М. Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 1981. 134 с.
10. Флюидный режим земной коры и верхней мантии/Летников Ф. А., Карпов И. К., Киселев А. И. и др. М.: Наука, 1977. 216 с.
11. Щерба Г. Н. Грейзеновые месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, с. 205—302.
12. Kennedy G. C. A portion of the system silica — water.— Econ. Geol., 1950, v. 45, N 7, p. 639.

В. К. Пуртов, Г. М. Ятлук, В. Н. Анфилогов

#### РАСТВОРИМОСТЬ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 873—1073 К И ДАВЛЕНИИ 101,9 мПа

Хлор широко распространен в природных гидротермах в виде солей одно- и двухвалентных оснований и HCl, вследствие чего их влияние на процессы перераспределения вещества между твердыми фазами и растворами издавна привлекает внимание исследователей. Наиболее детально этот вопрос изучен в опытах с простыми по составу окисными и сульфидными минералами. Сложность изучения систем с породами и силикатными порообразующими минералами обусловлена их многокомпонентностью и необходимостью вести контроль за содержанием в растворах всех петрогенных элементов, так как многие из них являются сильными комплексообразователями и переход их в раствор сопровождается изменением активности хлор-ионов, что в той или иной степени отражается на содержании других элементов в растворах. В связи с небольшими объемами растворов, используемых в опытах, проводимых ампульным методом, одновременный анализ всех петрогенных компонентов затруднен и экспериментальных данных по их растворимости пока еще мало, особенно в области высоких температур.

Химический состав исходных проб, вес. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	33,62	43,60	38,84	42,14	53,18	53,02	71,79	72,17
TiO <sub>2</sub>	2,00	2,08	He обн.	4,14	0,92	0,68	0,28	0,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,45	10,85	0,56	11,80	16,20	24,13	14,81	13,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,18	5,23	3,33	8,70	3,38	2,72	1,03	1,38
FeO	14,37	12,67	6,85	12,57	5,34	2,77	1,16	0,64
MnO	0,27	0,10	0,23	0,28	0,05	0,05	0,01	0,01
CaO	0,22	10,78	0,34	10,82	9,02	9,57	1,64	1,76
MgO	11,37	11,06	47,77	6,83	7,62	1,66	0,36	0,36
K <sub>2</sub> O	8,32	0,97	0,00	0,24	0,84	0,88	3,18	1,92
Na <sub>2</sub> O	0,23	1,07	0,07	2,00	2,71	3,81	4,42	4,34
П. п. п.	3,94	1,83	0,83	0,88	0,10	0,33	0,60	3,08
Сумма	98,88	100,24	98,82	100,40	99,27	99,72	99,09	99,46

Примечание. 1 — биотит, 2 — амфибол, 3 — дунит, 4 — габбро-норит, 5 — базальт, 6 — высокоглиноземистый базальт, 7 — липарит, 8 — липаритовая пемза.

При обсуждении результатов исследований в системах с породами возникают также затруднения терминологического характера. Растворимость определяется как константа, характеризующая концентрацию насыщенного раствора в равновесии с веществом определенного состава, и обычно этот термин используется лишь в отношении минералов простого состава, таких как кварц, корунд, корунд, магнетит и др. В опытах с породами содержание компонентов в растворах обусловлено их взаимодействием с различными твердыми фазами, в том числе и с новообразованными, вследствие чего при описании процессов чаще всего используются такие понятия, как устойчивость — в отношении твердых фаз и мобилизация, миграционная способность — применительно к отдельным химическим элементам твердых фаз. Однако, как показывает анализ экспериментальных данных, закономерности поведения петрогенных компонентов в системах с породами и простыми по составу минералами сходны, что позволяет говорить об общих закономерностях их растворимости.

Рассмотрим особенности растворимости кремнезема, алюминия, магния, железа, натрия, калия в растворах HCl и NaCl различных концентраций при взаимодействии их с базальтом, липаритом, габбро-норитом, дунитом, амфиболом и биотитом при температурах 873—1073 К и давлении 101,9 МПа. Химические анализы исходных пород и минералов приведены в табл. 1.

Опыты продолжительностью 140—300 ч проводились в золотых ампулах объемом около 4 см<sup>3</sup> в автоклавах, изготовленных из жаропрочного сплава марки ЭИ-437 БУ, на установке с внешней поддержкой давления. В качестве исходного материала применялись навески проб 0,5 г фракции 0,1—0,3 мм и растворы объемом 0,7—1,0 мл. Герметичность заваренных ампул контролировалась их взвешиванием до и после окончания опытов. Давление в автоклавах измерялось манометрами СВ-1600 и СВ-2500, температура определялась хромель-алюмелевыми термопарами и потенциометром ПП-63. Регулировка температуры в ходе опытов осуществлялась с точностью  $\pm 5^\circ$  с помощью электронных потенциометров ЭПВ-2.

После окончания опытов и закалки автоклавов содержимое вскрытых ампул промывалось на фильтре дистиллированной водой, в результате чего объем растворов доводился до 50—100 мл. Содержание кремнезема, алюминия и железа в отобранных аликвотах определялось колориметрическими методами соответственно с кремнемолибденовой кислотой, алюминоном и салициловой кислотой, магния — трилометрическим титрованием, натрия и калия — пламенной фотометрией. В ряде опытов было одновременно задействовано по две ампулы с одинаковыми составами шихты и раствора, что позволило определить вариации содержаний петро-

генных компонентов в растворах, обусловленные неоднородностью шихты и процедурой вскрытия ампул, промывки шихты и подготовки аликвот к анализу. На приводимых ниже графиках отмечены средние значения при максимальных отклонениях от них отдельных результатов не больше  $\pm 10-15\%$ .

### РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА И ГЛИНОЗЕМА

Экспериментальные данные по взаимодействию растворов HCl с кварцем и аморфным кремнеземом показывают, что растворимость  $\text{SiO}_2$  слабо зависит от концентрации кислоты и с увеличением ее остается постоянной [2, 23] или несколько снижается [31]. Аналогичные результаты получены при взаимодействии разбавленных растворов HCl с породами и отдельными породообразующими минералами. В то же время отмечаются различия между растворимостью кварца и выносом  $\text{SiO}_2$  из пород и минералов сильноокислыми растворами. Так, по данным Г. Т. Остапенко и др. [14, 15] и В. С. Балицкого [1], при обработке пород и силикатных минералов концентрированными растворами HCl происходит значительное увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  в водной фазе с уменьшением pH исходного раствора, что объясняется интенсивным разложением силикатных и алюмосиликатных минералов и появлением в продуктах разложения высокоактивной аморфной фазы кремнезема, имеющей более высокую растворимость, чем кристаллический кварц.

Результаты наших опытов показывают (табл. 2, рис. 1), что в зависимости от температуры проявляются оба описанных случая: при температурах 1073 и 973 К содержание кремнезема в растворах, как и в опытах с кварцем, сохраняется постоянным в изученном интервале кислотности растворов, а при температуре 873 К увеличение концентрации HCl выше 0,01 моль/л приводит к некоторому увеличению выноса  $\text{SiO}_2$  из проб. Следует отметить, что увеличение содержания кремнезема в кислых растворах не столь значительно, как в опытах Г. Т. Остапенко и В. С. Балицкого, проведенных при температурах 558 и 573 К, и не превышает уровень растворимости кварца в воде при тех же *PT*-параметрах [30].

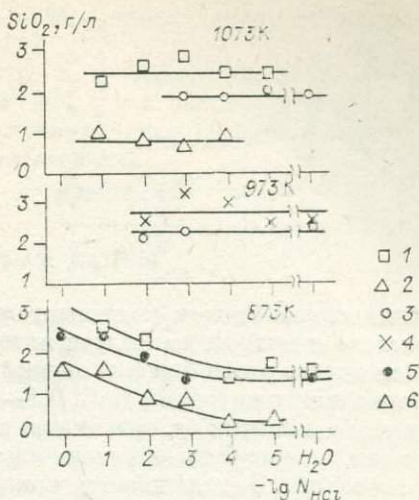
Различия в характере накопления кремнезема в растворах HCl могут быть объяснены изменениями кислотной агрессивности флюидов при понижении температуры. Как известно [4, 10—13, 26], с уменьшением температуры изменяются константы диссоциации кислот и оснований и возрастает кислотность растворов, особенно заметно в области фазового перехода пар — жидкость. При температурах 1073 и 973 К вследствие высокой ассоциированности HCl даже при концентрациях ее 0,1 моль/л, по-видимому, не достигается тот уровень кислотности, при котором возможно интенсивное разложение минералов с выделением фазы аморфного кремнезема.

Таблица 2

Содержание кремнезема в растворах HCl при взаимодействии их с породами и минералами при температурах 873—1073 К, г/л

Шихта	Т, К	Концентрация HCl, моль/л					
		$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1
Базальт	1073	1,90	1,77	1,77	—	—	—
	1073	1,85	1,77	2,12	—	—	—
Амфибол	1073	2,40	2,38	2,83	2,62	2,25	—
Биотит	1073	—	0,82	0,66	0,71	0,86	—
Базальт	973	—	—	2,24	2,12	—	—
Линарит	973	2,44	2,96	3,19	2,60	—	—
Амфибол	873	1,62	1,36	—	2,28	2,54	—
Дунит	873	0,29	0,26	0,80	0,86	1,50	1,50
Габбро	873	—	—	1,28	1,76	2,40	2,36

Рис. 1. Содержание кремнезема в растворах HCl при взаимодействии их с амфиболом (1), биотитом (2), базальтом (3), липаритом (4), габбро-норитом (5), дунитом (6) при температурах 873—1073 К.



Судя по форме кривой накопления кремнезема в растворах, данное явление начинает проявляться лишь при температуре 873 К. Можно предполагать, что дальнейшее снижение температуры будет сопровождаться увеличением крутизны участка кривой в концентрированных растворах и некоторым смещением начала его в сторону меньших концентраций HCl.

Экспериментальные данные по взаимодействию растворов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с кварцем и аморфным кремнеземом не дают однозначной картины зависимости растворимости  $\text{SiO}_2$  от концентрации солей. В уточнении нуждаются в первую очередь довольно редкие случаи значительного увеличения содержания  $\text{SiO}_2$  в растворах с ростом концентрации NaCl [3]. Часто фиксируются постоянство содержания  $\text{SiO}_2$  [31, 40] и заметное снижение растворимости кремнезема при увеличении концентрации хлоридов [1, 3, 16, 31, 37]. Снижение растворимости кремнезема наблюдается также в растворах нитратов и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов [37]. Отмечается, что присутствие в растворах солей двухвалентных оснований оказывает более сильное «высаливающее» действие на кремнезем, чем соли одновалентных оснований.

Исследования по взаимодействию хлоридных растворов с породами и силикатными породообразующими минералами также не дают четкого ответа на вопрос о зависимости растворимости кремнезема от концентрации солей, так как и здесь наблюдаются случаи увеличения и снижения содержания  $\text{SiO}_2$  в растворах при повышении концентрации хлоридов [18, 22, 25]. Опыты в основном проводились при сравнительно невысоких концентрациях хлоридов, и отклонения величин растворимости кремнезема в растворах относительно уровня растворимости в воде также невелики.

В проведенных нами опытах по взаимодействию растворов хлорида натрия с базальтом, амфиболом, дунитом и габбро-норитом небольшое увеличение содержания кремнезема наблюдается лишь в разбавленных растворах, а при дальнейшем нарастании концентрации соли происходит снижение растворимости  $\text{SiO}_2$  (табл. 3, рис. 2). Сложный характер кривых накопления кремнезема, по-видимому, обусловлен рядом факторов: различной устойчивостью твердых фаз, что отражается в разных уровнях содержания  $\text{SiO}_2$  в растворах, изменениями кислотности и ионной силы растворов при увеличении концентрации хлорида натрия, обогащением растворов дру-

Таблица 3

Содержание кремнезема в растворах NaCl при взаимодействии их с породами и минералами при температуре 873 К, г/л

Шихта	$\text{H}_2\text{O}$	Концентрация NaCl, моль/л				
		0,01	0,1	1,0	3,0	5,0
Базальт	1,80	—	2,18	1,00	0,47	0,41
Амфибол	1,47	—	1,90	1,22	0,71	0,47
Дунит	—	0,80	0,64	0,53	0,62	0,63
Габбро	1,37	1,63	1,64	1,46	1,50	—

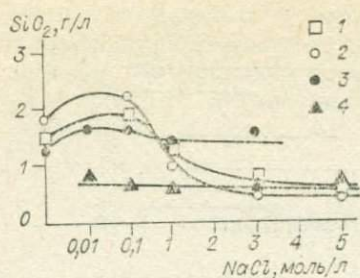


Рис. 2. Влияние концентрации NaCl на содержание кремнезема в растворах при взаимодействии их с амфиболом (1), базальтом (2), габбро-норитом (3) и дунитом (4) при температуре 873 К.

гими петрогенными компонентами. В частности, из базальта и амфиболом железо и магний выносятся интенсивнее, чем из дунита и габбро-норита. Вследствие этого более заметный спад содержания SiO<sub>2</sub> в растворах в интервале концентраций NaCl 0,1—2 моль/л в опытах с этими фазами по аналогии с данными, полученными в системах с кварцем и аморфным кремнеземом, может быть объяснен «высаливающим» действием многовалентных оснований. В дальнейшем кривые накопления кремнезема в растворах выполаживаются и идут параллельно кривым экстрагирования железа и магния.

Можно отметить, что экспериментальные данные указывают на сходный характер накопления кремнезема в хлоридных растворах при взаимодействии их с различными твердыми фазами. Дополнительное обогащение растворов в опытах с породами и породообразующими минералами петрогенными компонентами не приводит к появлению принципиальных различий в поведении кремнезема относительно систем с мономинеральным кварцем, с учетом обогащения их теми же компонентами. Поэтому можно предполагать, что формы нахождения кремнезема в растворах, равновесных с различными породами и минералами, одинаковы и представлены преимущественно комплексом Si(OH)<sub>4</sub> [2, 23].

Оксид алюминия обладает амфотерными свойствами и в отличие от кремнезема, имеющего сильно выраженный максимум растворимости лишь в щелочной области, характеризуется повышенной растворимостью как в щелочных, так и в кислых растворах. Согласно данным [1, 14, 15], увеличение концентрации HCl в растворах приводит к значительному выносу глинозема из пород и алюмосиликатных минералов, и содержание его в кислых растворах может превышать содержание кремнезема.

Повышение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворах с ростом концентрации HCl наблюдается и в наших опытах с габбро-норитом (табл. 4). Однако в изученном интервале кислотности этот эффект проявляется слабо, и содержание глинозема в растворах остается ниже содержания кремнезема.

Присутствие в растворах хлоридов щелочных металлов по сравнению с HCl оказывает меньшее влияние на растворимость глинозема. Увеличение растворимости корунда с увеличением концентрации KCl и NaCl установлено Дт. М. Андерсоном и К. В. Бэрнемом [31], однако в других опытах, проведенных с более сложными по составу породами и породообразующими минералами, отмечаются лишь небольшие отклонения содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в хлоридных растворах по сравнению с водой как в сторону увеличения, так и уменьшения [17, 22, 25, 27, 34]. Аналогичные ре-

Таблица 4

Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворах HCl и NaCl при обработке ими габбро-норита при температуре 873 К

Концентрация HCl, моль/л	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мг/л	Концентрация NaCl, моль/л	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мг/л
0,0001	Не обн.	H <sub>2</sub> O	5,5
0,001	4	0,1	5,5
0,01	40	1,0	5,5
0,1	57	3,0	6,5
1,0	185	—	—

зультаты получены нами при обработке габбро-норита водой и растворами NaCl.

Приведенные данные показывают, что, хотя алюминий и является сильным комплексообразователем, содержание его в растворах коррелируется с содержанием хлора лишь в тех случаях, когда твердые фазы становятся неустойчивыми и интенсивно разлагаются.

### РАСТВОРИМОСТЬ ЖЕЛЕЗА И МАГНИЯ

Влияние кислотности хлоридных растворов на процессы накопления в них железа и магния рассматривалось многими исследователями на примерах изучения взаимодействия растворов с магнетитом, гематитом, оливином, пироксеном, амфиболом, биотитом, тальком, плагиогранитом [1, 15, 24, 29, 32, 33, 35, 36]. Установлено, что эти компоненты характеризуются низкой растворимостью в воде и разбавленных растворах HCl и интенсивно выносятся из твердых фаз концентрированными растворами.

Результаты наших опытов (табл. 5, рис. 3) согласуются с этими данными. В интервале концентраций HCl от 0,00001 до 0,001 моль/л содержания железа и магния в растворах нарастают слабо и не превышают 50—100 мг/л. Резкое увеличение выноса магния начинается при концентрации HCl выше 0,001, а железа — выше 0,01 моль/л. Дальнейшее повышение концентрации HCl приводит к выравниванию содержания этих компонентов в растворах, а затем железо начинает выноситься интенсивнее магния.

Исследования по взаимодействию растворов хлоридов натрия и калия с породами и минералами показывают сложный характер зависимости растворимости железа и магния от концентрации солей [8, 20, 27]. В растворах NaCl интенсивный вынос магния из амфибола, базальта и дунита происходит уже при небольших добавках соли и достигает максимума при концентрации NaCl 0,1 моль/л, после чего содержание магния в растворах снижается или остается постоянным (табл. 6, рис. 4). Интенсивный вынос железа по сравнению с магнием «запаздывает» и начинается при концентрации хлорида натрия выше 0,1 моль/л. Результаты опытов показывают, что содержание  $Fe_2O_3$  в растворах сильно зависит от состава твердых фаз, но общей особенностью для них является выполаживание кривых экстрагирования с ростом концентрации соли.

Таблица 5

Содержание MgO и  $Fe_2O_3$  в растворах HCl, равновесных с породами и минералами при температурах 873—1073 К, г/л

Шихта	Т, К	Концентрация HCl, моль/л				
		1,0	0,1	0,01	0,001	0,0001
MgO						
Амфибол	600	—	3,20	1,78	0,30	0,10
Дунит	600	—	1,65	0,60	0,60	—
	600	10,7	1,85	0,70	0,30	0,10
Габбро	600	8,1	1,50	0,44	0,10	—
$Fe_2O_3$						
Амфибол	800	—	1,90	0,14	—	—
	800	—	1,64	0,26	—	—
Биотит	800	—	1,25	0,20	0,13	<0,10
Липарит	700	—	—	0,22	0,15	0,10
Амфибол	600	—	1,98	0,22	—	0,21
Дунит	600	—	1,30	0,12	Не обн.	Не обн.
	600	—	1,25	<0,10	»	—
	600	5,8	1,40	<0,10	»	—
	600	6,4	1,35	Не обн.	»	—
Габбро	600	19,4	1,90	0,15	—	—
	600	13,8	1,40	0,12	Не обн.	—

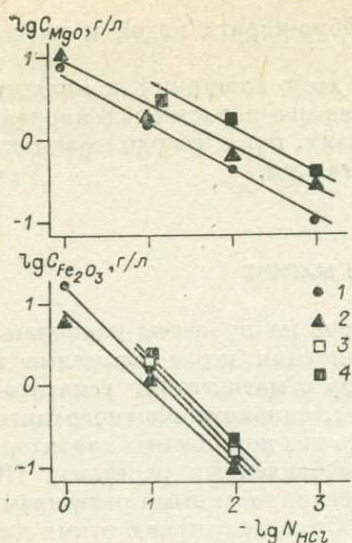


Рис. 3. Содержание Mg и Fe в растворах HCl при взаимодействии их с габбро-норитом (1), дунитом (2), амфиболом (3) при 873 К и с амфиболом (4) при 1073 К.

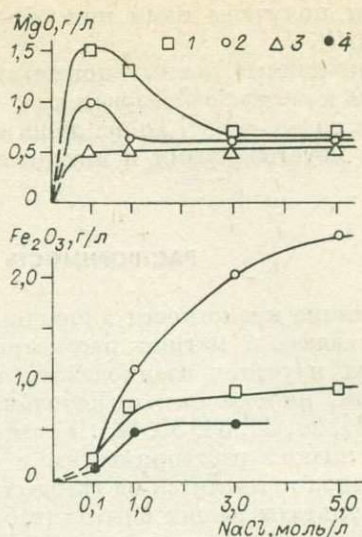


Рис. 4. Зависимость изменения содержания Mg и Fe в растворах от концентрации NaCl при обработке растворами амфибола (1), базальта (2), дунита (3) и габбро-норита (4) при 873 К.

Аналогичные различия в характере накопления железа и магния в хлоридных растворах выявлены Н. В. Котовым и др. [8] при изучении процессов взаимодействия растворов NaCl и KCl с базальтом и гранитом. Выпояживание кривых экстрагирования железа с ростом концентрации хлоридов натрия и калия зафиксировано И. Д. Рябчиковым [20] в опытах с гранодиоритом. Им же отмечено, что при дальнейшем увеличении концентрации хлора в системе (выше 6—7 моль/л) возможно снижение содержания железа в растворах.

Гидролиз водных растворов хлоридов в присутствии твердой фазы силикатного и алюмосиликатного состава приводит к появлению HCl, причем наиболее сильное понижение pH отмечается в разбавленных растворах [20]. Исходя из этого резкое увеличение содержания магния в растворах при небольших добавках хлорида натрия может быть объяснено возрастанием кислотности в связи с увеличением количества гидролизующей соли. Как и в опытах с растворами HCl, содержание железа на этой стадии нарастает медленнее, чем магния. Дальнейшее повышение концентрации

Таблица 6

Содержание MgO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворах NaCl, равновесных с породами и минералами при температуре 873 К, г/л

Шихта	Концентрация NaCl, моль/л			
	0,1	1	3	5
MgO				
Амфибол	1,50	1,38	0,64	0,64
Базальт	1,07	0,64	0,60	0,64
	0,85	0,58	0,64	0,62
Дунит	0,47	0,55	0,47	0,63
	0,50	0,47	0,47	0,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Амфибол	0,26	0,69	0,83	0,87
Базальт	0,26	1,07	2,00	2,38
	0,22	1,09	1,98	—
Габбро	0,10	0,43	0,53	—

NaCl приводит к значительному увеличению ионной силы растворов, вследствие чего снижаются активность ионов водорода и интенсивность протонно-катионного обмена между растворами и минералами. Увеличение концентрации NaCl приводит также к нарастанию общей закомплексованности растворов, а накопление в них катионов двух- и трехвалентных оснований способствует более прочному связыванию хлора в комплексы. При понижении активности хлор-ионов преимущественное развитие могут получить процессы, приводящие к переходу в раствор железа, образующего с хлором более устойчивые комплексы, чем комплексы магния. По-видимому, этим можно объяснить более раннее снижение содержания магния в растворах с ростом концентрации хлорида натрия.

Результаты обработки пород и минералов хлоридными растворами показывают, что соотношения магния и железа в гидротермальных растворах могут варьировать в широких пределах. При низкой концентрации HCl и NaCl состав растворов характеризуется преобладанием магния над железом, а повышение концентрации способствует установлению обратных соотношений.

### РАСТВОРИМОСТЬ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Натрий и калий наиболее подвижные петрогенные компоненты и интенсивно экстрагируются из минералов и пород водой и кислотными хлоридными растворами [9, 12, 14, 15, 17, 19, 21, 22, 25, 27, 29, 39, 40]. Как показывают опыты с базальтами (табл. 7, рис. 5), содержание этих компонентов в растворах связано с концентрацией HCl нелинейной зависимостью и при ее увеличении проходит через минимум. Полученные результаты указывают на повышение устойчивости базальта при высоких температурах в слабокислых средах, по сравнению с нейтральными.

Из экспериментальных работ по изучению условий стабильности минералов известно [6, 10], что при увеличении температуры поля устойчивости минералов смещаются в сторону кислых растворов. Данное явление объясняется смещением рН нейтральной точки с ростом температуры в кислую область вследствие понижения диэлектрической проницаемости воды и более заметного уменьшения констант диссоциации кислот по сравнению с основаниями, т. е. исходные слабокислые растворы при высоких

Таблица 7

Содержание натрия и калия в растворах, полученных при обработке базальта и биотита водой и растворами HCl, г/л

Шихта	Т, К	Концентрация HCl, моль/л	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Базальт	973	H <sub>2</sub> O	0,294	0,081
	973	0,001	0,118	0,058
	973	0,01	0,208	0,118
	1073	0,00001	0,146	0,039
	1073	0,0001	0,158	0,046
	1073	0,001	0,202	0,064
Высокоглиноземистый базальт	973	H <sub>2</sub> O	0,312	0,050
	973	0,001	0,075	0,031
	973	0,01	0,400	0,146
	1073	H <sub>2</sub> O	0,373	0,037
	1073	0,00001	0,134	0,041
	1073	0,0001	0,134	0,032
	1073	0,001	0,205	0,054
	1073	0,01	0,286	0,094
Биотит	1073	0,0001	0,282	0,294
	1073	0,001	0,201	0,294
	1073	0,01	0,371	0,357
	1073	0,1	0,533	1,098

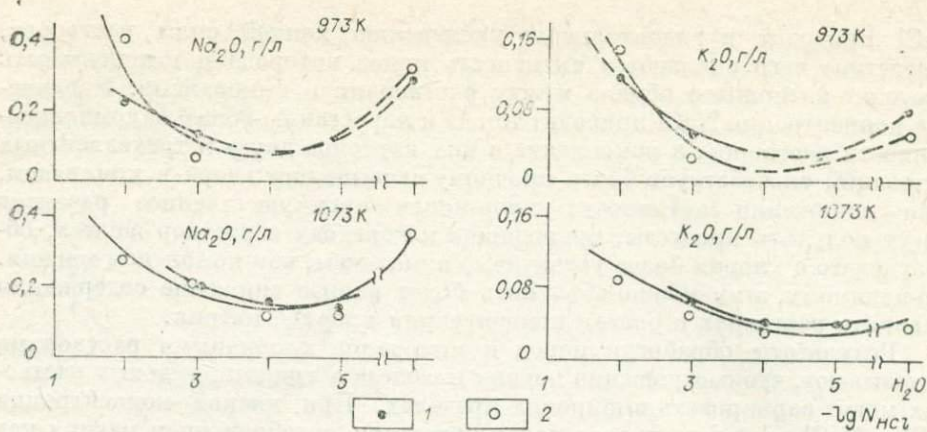


Рис. 5. Содержание Na и K в растворах HCl при взаимодействии их с базальтом (1) и высокоглиноземистым базальтом (2) при температурах 973 и 1073 К.

температурах становятся нейтральными. Согласно полученным нами данным, величина смещения pH при температурах 973 и 1073 К должна составлять 1—2 ед., что соответствует расчетам Л. Н. Овчинникова и А. М. Масаловича [13].

Сходная картина отмечена в опытах с биотитом (рис. 6). Кроме того, здесь установлены различия в поведении основных и примесных щелочных компонентов. Последние менее устойчивы в структуре минералов, и равновесная их концентрация в растворе не коррелируется с содержанием в твердой фазе, что было зафиксировано еще в опытах с водой [12, 17, 25]. При содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  в биотите 0,23 вес. % равновесная концентрация ее в 0,01—0,0001 N растворах HCl соизмерима с содержанием  $\text{K}_2\text{O}$ . Степень извлечения натрия в децинормальном растворе HCl при отношении веса раствора к шихте 1 : 1 достигает 20—30%, а калия — около 1%, т. е. происходит «очистка» минерала от примесного компонента.

Поведение натрия и калия в растворах хлоридов щелочных металлов наиболее детально изучено в опытах с полевыми шпатами [5, 29, 38]. Исследованиями установлена ярко выраженная способность данных компонентов к катионному обмену между собой и с кальцием. Результаты наших опытов с базальтом согласуются с этими данными (рис. 7). Вынос калия из базальта особенно резко возрастает при концентрациях NaCl выше 0,1 моль/л, и в однонормальном растворе хлорида натрия степень извлечения  $\text{K}_2\text{O}$  из базальта при отношении веса раствора к шихте 1 : 1 достигает 80%.

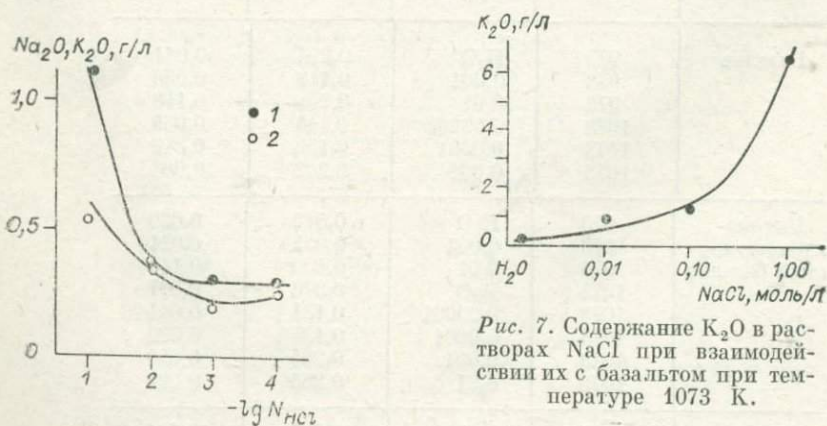


Рис. 7. Содержание  $\text{K}_2\text{O}$  в растворах NaCl при взаимодействии их с базальтом при температуре 1073 К.

Рис. 6. Содержание  $\text{K}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (2) в растворах HCl при взаимодействии их с биотитом при температуре 1073 К.

## ВЫВОДЫ

Результаты исследований по взаимодействию растворов HCl с породами и породообразующими минералами показывают, что величины равновесных концентраций петрогенных компонентов в растворах зависят от состава и структурных особенностей твердых фаз, но общие закономерности их растворимости остаются сходными и наиболее полно могут быть объяснены с позиций гипотезы кислотно-основного взаимодействия [7]. Независимо от состава твердых фаз увеличение концентрации HCl приводит к интенсивному накоплению в растворах оснований, заметному переходу в раствор амфотерного окисла — глинозема и слабому изменению содержания в растворах кислотного компонента — кремнезема.

В разбавленных растворах HCl содержания натрия и калия резко преобладают над магнием и железом, т. е. наблюдается соответствие между выщелачиваемостью оснований и значениями их основности, определяемыми по потенциалам ионизации. С увеличением кислотности в дальнейшем проявляется тенденция обогащения растворов магнием и железом (относительно натрия и калия) [21] и железом (по сравнению с магнием). Установленные отклонения от теоретической схемы могут быть обусловлены различиями в устойчивости хлоридных комплексов петрогенных элементов, расположенных в ряду  $Fe > Mg > Na > K$ . Особенно заметно они начинают влиять в концентрированных растворах в связи с накоплением в них оснований и увеличением закомплексованности хлорид-ионов.

Взаимодействие растворов хлорида натрия с породами и минералами приводит к интенсивному катионному обмену и слабо отражается на изменении растворимости глинозема (по сравнению с водой). Заметное снижение содержания кремнезема в растворах с ростом концентрации соли происходит в тех случаях, когда растворы обогащаются многовалентными основаниями. При невысоких концентрациях солей широко развиты процессы протонно-катионного обмена, способствующие накоплению в растворах магния и железа, а с увеличением концентрации хлорида натрия содержание этих компонентов в дальнейшем снижается или сохраняется постоянным.

Совокупность экспериментальных данных, полученных при изучении систем с растворами HCl и NaCl, показывает дифференцированное поведение магния и железа в хлоридных растворах, в результате чего при низких концентрациях хлоридов растворы характеризуются преобладанием магния, а при высоких концентрациях — преобладанием железа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Недра, 1978. 143 с.
2. Волосов А. Г., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н. Равновесия в системе  $H_2O - SiO_2$  при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой). — Геохимия, 1972, № 5, с. 575—591.
3. Ганев П. Г. Растворимость и кристаллизация кремнезема в хлоридных растворах. — Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 6, с. 1426—1429.
4. Жариков В. А. Проблемы кислотности рудообразующих флюидов. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Т. 1. Новосибирск: Наука, 1979, с. 9—29.
5. Зырянов В. Н. Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов. М.: Наука, 1981. 217 с.
6. Иванов И. П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М.: Наука, 1970. 248 с.
7. Коржинский Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 12, с. 3—12.
8. Котов Н. В., Донских А. В., Домнина М. И. и др. Реакционное взаимодействие гранита и базальта в Na-K-хлоридных растворах при повышенных  $P_{H_2O}T$ -параметрах. — Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 3, с. 705—707.

9. Мейер Ч., Хемли Д. Околорудные изменения вмещающих пород.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 148—210.
10. Наумов Г. Б., Дороева В. А. Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов.— *Геохимия*, 1975, № 2, с. 248—258.
11. Наумов Г. Б., Наумов В. Б. Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования.— *Геол. рудн. месторожд.*, 1977, № 1, с. 13—23.
12. Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Взаимодействие воды с калиевым полевым шпатом и биотитом в критической области.— В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966, с. 200—205.
13. Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Оценка активности водородных ионов в постмагматических растворах.— Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 198—200.
14. Остапенко Г. Т., Арапова М. А. Растворимость дистена, корунда, кварца и аморфного кремнезема в солянокислых водных растворах при 285°C и 450 бар.— *Геохимия*, 1971, № 7, с. 781—788.
15. Остапенко Г. Т., Козырин Н. А., Арапова М. А. Особенности воздействия кислых растворов на силикатные минералы и породы при повышенных температурах и давлениях.— *Изв. вузов. Сер. геол. и разв.*, 1975, № 10, с. 32—38.
16. Пирютко М. М. О растворимости кремниевой кислоты в растворах солей.— *Изв. АН СССР. Отдел. хим. наук*, 1959, № 3, с. 379—384.
17. Попов А. А. К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 140—144.
18. Попов А. А. К геохимии мусковита.— В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975, с. 237—253.
19. Рыженко Б. Н., Мельникова Г. Л., Шваров Ю. В. Моделирование на ЭВМ формирования химического состава природных растворов при взаимодействии вода — порода.— *Геохимия*, 1981, № 4, с. 481—495.
20. Рыбчиков И. Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 230 с.
21. Салова Т. П., Эпельбаум М. Б. Влияние температуры на кислотную агрессивность флюида по отношению к гранитному расплаву.— Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 4, с. 965—968.
22. Сендеров Э. Э. Взаимодействие роговой обманки с водными растворами в условиях повышенных температур и давлений.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 76—80.
23. Сорокин В. И., Дадзе Т. П. Растворимость аморфного SiO<sub>2</sub> в воде и водных растворах HCl и HNO<sub>3</sub> при температурах 100—400°C и давлении 101,3 МПа.— Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 3, с. 735—739.
24. Сорокин В. И., Соболев В. П., Коржинский Д. С. Растворимость талька в водном растворе 0,1 М HCl и некоторые вопросы кислотного постмагматического выщелачивания.— Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 1, с. 197—201.
25. Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях.— *Геохимия*, 1957, № 6, с. 481—492.
26. Хитаров Н. И., Рыженко Б. Н. К оценке pH гидротермальных растворов.— *Геохимия*, 1963, № 12, с. 1152—1154.
27. Хитаров Н. И., Хундадзе А. Г., Сендеров Э. Э. и др. Влияние вулканогенных пород на состав гидротермальных растворов.— *Геохимия*, 1970, № 6, с. 678—692.
28. Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 202 с.
29. Челищев Н. Ф., Капитонова Т. А., Крачак А. Н. Подвижность металлов при кислотном декационировании Cs-содержащего биотита.— *Геохимия*, 1974, № 9, с. 1420—1424.
30. Anderson G. M., Burnham C. W. The solubility of quartz in supercritical water.— *Am. J. Sci.*, 1965, v. 263, N 6, p. 494—511.
31. Anderson G. M., Burnham C. W. Reactions of quartz and corundum with aqueous chloride and hydroxide solutions at high temperatures and pressures.— *Am. J. Sci.*, 1967, v. 265, N 1, p. 12—27.
32. Boctor N. Z., Popp R. K., Frantz I. D. Mineral-solution equilibria — IV. Solubilities and the thermodynamic properties of FeCl<sub>2</sub> in the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O—HCl.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, N 10, p. 1509—1518.
33. Chou J.-Ming, Eugster H. P. Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions.— *Am. J. Sci.*, 1977, v. 277, N 10, p. 1296—1314.
34. Ellis A. J. Natural hydrothermal Systems and experimental hot water/rock interaction: reactions with NaCl solutions and trace metal extraction.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, v. 32, N 12, p. 1356—1363.
35. Frantz J. D., Popp R. K. Mineral-solution equilibria — I. An experimental study of complex and thermodynamic properties of aqueous MgCl<sub>2</sub> in the system MgO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O—HCl.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, N 8, p. 1223—1239.
36. Holser W. T., Schneer C. J. Hydrothermal magnetite.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1961, N 3, p. 369—386.
37. Marchall W. L., Warakomski J. M. Amorphous silica solubilities — II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, N 7, p. 915—924.

38. Orville R. M. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700° and 2000 bars in the presence of quartz.— *Am. J. Sci.*, 1972, v. 272, N 3, p. 234—272.
39. Tsuzuki Y., Suzuki K. Experimental study of the alteration process of labradorite in acid hydrothermal solutions.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, N 5, p. 673—683.
40. Wyart J., Sabatier G. Solubility de quartz dans des solutions de sels alcalins sous pression audessus de la temperature critique.— *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 1955, v. 240, N 22, p. 2157—2159.

И. Д. Рябчиков, Г. П. Орлова

## ЗОЛОТО В МАГМАТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Решение сложной проблемы источника рудных металлов в гидротермальных месторождениях требует изучения распределения компонентов между флюидами и конденсированными фазами природных систем при повышенных температурах и давлениях. Важным вкладом в этом направлении являются исследования Л. В. Чернышева [5, 21], заложившие основу строгого термодинамического анализа обменных реакций между гидротермальными флюидами и минералами переменного состава.

Цель настоящей работы — исследование поведения Au при взаимодействии флюидов с кислыми силикатными расплавами в приложении к проверке возможного вклада магматического источника при формировании золоторудных месторождений.

Постановка подобных работ оправдывается тем, что связь некоторых типов месторождений золота с гранитоидным магматизмом устанавливается достаточно отчетливо. Магматогенный их генезис предполагает обогащение металлом флюидной фазы затвердевающих интрузий, приводящее к возникновению постмагматических золотоносных растворов. Исследования по геохимии золота как будто однозначно выявляют его тенденцию накапливаться во флюидной фазе в процессе магматической дифференциации. Иногда можно проследить тесную связь поведения золота на позднемагматическом этапе с режимом летучей фазы [1, 8, 11, 20]. Повышенная подвижность золота, как и других халькофильных элементов, отмечена и в экспериментах, выполненных при параметрах интрузивного процесса для гранитоидов, причем особенно интенсивно перенос золота протекает при наличии хлоридов в составе флюида [17, 22]. Существенно галогенидный состав магматического дистиллята, в значительной мере наследуемый более низкотемпературными рудообразующими гидротермальными растворами [16], устанавливается термодинамическими расчетами, анализом включений в породообразующих минералах и непосредственно определением состава реликтов минералообразующей среды, захваченной самородным золотом [15]. Таким образом, можно констатировать, что золото растворяется в магматических флюидах и подвижно в магматических процессах с участием летучих компонентов.

Изучение растворимости золота во флюидах сопряжено со многими трудностями, поэтому в настоящий момент эта проблема находится в стадии накопления экспериментальных данных. В частности, трудно избежать интенсивного переотложения металла с участием газовой фазы при наличии незначительных температурных градиентов, остается нерешенной проблема выбора материала для реактора из-за большой склонности золота переходить в элементное состояние.

В условиях, отвечающих позднемагматической стадии (750°C, 1,5 кбар), получены новые данные по содержанию золота в воде (бидистилляте), растворах хлоридов щелочей, тех же растворах с введением буфера FeS — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в присутствии упрощенного гранита.

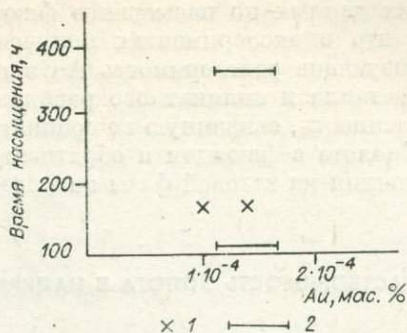
Исходные растворы хлоридов щелочей приготовлены из реактивов NaCl, KCl (чда) при отношении солей, равном 1 : 1; pH растворов до опыта устанавливался 1,4 или 1,7. Состав гранитного расплава отвечал минимуму плавкости в системе санидин — альбит — кварц — вода: SiO<sub>2</sub> — 79,6; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 12,1; Na<sub>2</sub>O — 3,94; K<sub>2</sub>O — 4,3 вес.%. Золото взято в виде стружки, сплава Au<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> или мелкодисперсного, осажденного на кварце. Опыты проведены в гидротермальных аппаратах типа толстостенных пробинок с холодным затвором. Летучесть кислорода в таких аппаратах близка к буферу никель — бунзениит (при 750°C  $f_{O_2} \sim 10^{-15}$  бар). В качестве герметичных контейнеров, в которые помещались исходные вещества для изучения равновесия золото — флюид — силикатный расплав, использовались платиновые ампулы. В двух опытах, кроме исходных веществ в платиновую ампулу были введены или смесь реактивов FeS — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — Fe, или только FeS, в ходе реакции которых в H<sub>2</sub>O или HCl генерировался сероводород. Летучесть H<sub>2</sub>S не контролировалась, газ обнаруживался по запаху при вскрытии ампулы после опыта, исходный FeS полностью переходил в магнетит (установлено рентгенофазовым анализом).

Растворимость золота во флюидах определялась по методике [19], которая позволяет оценить искажение величины растворимости элемента при наличии температурного градиента по длине контейнера, где устанавливается равновесие металл — флюид. Растворимость золота во флюиде рассчитывали по данным химического анализа поглотителя в «ловушках» флюида (платиновых перфорированных капсулах, заполненных порошком кварца, которые помещались вместе с исходными веществами в герметичном контейнере). Количество флюида в «ловушке» считали равным потере ее веса при нагревании не выше 120°C до постоянного веса. В высушенном поглотителе с сухим остатком раствора определяли общее содержание золота химико-спектральным (Г. Е. Белоусов, ИГЕМ АН СССР), атомно-абсорбционным (В. А. Волченкова, ИГЕМ АН СССР) или инструментальным нейтронно-активационным (В. М. Кулигин, ЦНИГРИ МГ СССР) методами. Учитывая возможность неравномерного осаждения золота из раствора при закалке, необходимо извлекать для анализа из «ловушки» весь кварц с сухим остатком золотосодержащего флюида. При низких концентрациях определяемого элемента важно показать, что, с одной стороны, не происходит загрязнения образца реактивами, а с другой — не вносятся погрешности в результаты анализа из-за большой склонности Au переходить в элементное состояние и сорбции из растворов. В связи с этим проведены «холостые» опыты без введения золота в систему гранит — флюид, для которых установлены атомно-абсорбционным методом концентрации золота ниже по меньшей мере на порядок, чем в золотосодержащих флюидах. В нейтронно-активационных анализах загрязнения за счет реагентов исключаются. Поэтому совпадение результатов определений Au атомно-абсорбционным и нейтронно-активационным методами (в пределах ошибки измерения) (рис. 1) свидетельствует о том, что величины концентраций металла во флюидах, определяемые разными методами, не искажаются в ходе анализа.

Известно, что взаимодействие флюид — золото до 400°C протекает медленно, необходимы эксперименты длительностью до 20 суток [6]. Установлено, что содержание Au в бидистилляте при температурах до 550°C на несколько порядков выше при растворении тонкодисперсного золота, чем массивного [4]. Эти сведения обусловили необходимость изучения кинетики растворения золота при более высоких температурах, чтобы иметь данные для оценки степени приближения к насыщению металлом магматических флюидов в ходе опытов. Проведены опыты разной длительности с введением золота в систему гранитный расплав — флюид в виде стружки, или сплава Au<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>, или мелкодисперсного Au, осажденного на порошке кварца [12]. Полученные результаты, суммированные в табл. 1 и на рис. 1, показывают, что содержание золота во флюиде оста-

Рис. 1. Концентрация золота в 1 N растворе хлоридов щелочей при 750°C и давлении 1,5 кбар в зависимости от времени растворения в опытах с листовым золотом.

1 — данные нейтронно-активационного анализа; 2 — данные атомно-абсорбционной спектроскопии (указан интервал ошибки).



ется постоянным как при увеличении поверхности контакта с флюидом, так и длительности насыщения. Отсюда (в пределах чувствительности измерения концентрации Au нейтронно-активационным и атомно-абсорбционным методами) следует, что, во-первых, насыщение флюида золотом при магматических температурах (в отличие от более низкотемпературной области) протекает быстро и не лимитируется кинетикой растворения и, во-вторых, не происходит восстановления, а вследствие этого и накопление золота при взаимодействии золотосодержащих растворов с кварцем, использованным в качестве наполнителя «ловушек» флюида.

В продуктах закалки всех опытов фиксировалось избыточное золото, не перешедшее во флюид и платиновый контейнер. Поэтому с учетом ки-

Таблица 1

Содержание золота в 1 N растворе (NaCl—KCl) при 750°C, 1,5 кбар в зависимости от времени и физического состояния золота, взаимодействующего с флюидом

Агрегатное состояние исходного золота	Время насыщения, ч	Фазовый состав продуктов закалки	Содержание Au, мас. % во флюиде	Метод определения
Коллоидное, осажденное на кварце	2	Au элементное, кварц, хлоридный раствор	$3 \cdot 10^{-4}$	Химико-спектральный
	24	Au элементное, кварц, гранитное стекло, хлоридный раствор	$1,7 \cdot 10^{-4*}$ $1,0 \cdot 10^{-4*}$	Атомно-абсорбционный
Стружка	115	Au элементное, кварц, гранитное стекло, хлоридный раствор	$1,5 \cdot 10^{-4}$ $1,3 \cdot 10^{-4}$	Атомно-абсорбционный
	168		$1,0 \cdot 10^{-4}$ $1,4 \cdot 10^{-4}$	Нейтронно-активационный
Стружка	359	Au элементное, кварц, гранитное стекло, хлоридный раствор	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $1,2 \cdot 10^{-3}$	Атомно-абсорбционный
Стружка, поверхность увеличена в 2 раза	359	Au элементное, кварц, гранитное стекло, хлоридный раствор	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Атомно-абсорбционный
Сплав Au <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	190	Сплав Au <sub>76</sub> Cu <sub>24</sub> , гранитное стекло, кварц, хлоридный раствор	$3,1 \cdot 10^{-4**}$ $2,6 \cdot 10^{-4**}$	Атомно-абсорбционный

Примечание. Одной звездочкой отмечено содержание Au во флюиде, захваченном «ловушками»; двумя — растворимость Au в опытах со сплавом, пересчитанная на 100% Au при допущении идеального смещения Au и Cu. В присутствии сплава Au<sub>76</sub>Cu<sub>24</sub> содержание Au во флюиде:  $2,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  мас. %.

нетических данных по насыщению флюида золотом (см. табл. 1) можно принять, что в экспериментах получены величины, достаточно близко характеризующие растворимость Au в газовой фазе в присутствии самородного металла и силикатного расплава. Однако эти данные включают неопределенность, связанную со сравнимыми скоростями реакции взаимодействия золота с флюидом и обратным восстановлением его до элементного состояния из газовой фазы на поверхности платинового контейнера.

### РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В НАДКРИТИЧЕСКОМ ВОДЯНОМ ПАРЕ

Расчет активностей гидрокомплексов золота  $Au(OH)_2$ ,  $Au(OH)$ ,  $Au(OH)_4^-$  в воде при температурах до  $350^\circ C$  и повышенных давлениях показал, что их концентрация мала и находится за пределами чувствительности современных методов анализа [12]. Для более высокотемпературной области, отвечающей началу плавления силикатов, термодинамические данные отсутствуют, а результаты эмпирических определений разноречивы и зависят от особенностей методики насыщения металлом газовой фазы, что показано в табл. 2.

Концентрации Au во флюиде в количестве десятков миллиграмм на литр, по-видимому, нельзя рассматривать даже как верхний предел растворимости Au в воде при  $850-800^\circ C$  и давлении  $1-5$  кбар. В этих экспериментах [9] концентрация Au в растворах рассчитывалась по уменьшению веса золотой пластины, отнесенного к известному количеству воды в герметичной платиновой ампуле. Эти величины (см. табл. 2) находятся в прямой зависимости от длительности опыта, что, учитывая высокую скорость установления равновесия металл — флюид при магматических  $PT$ -параметрах, указывает скорее на перенос золота из пластины через флюид

Таблица 2

Экспериментальные данные по содержанию золота в воде при  $PT$ -параметрах, близких к области гранитных расплавов

Система	Условия опыта					Метод анализа	Содержание Au, мг/л	Литературный источник
	Агрегатное состояние исходного золота	Контейнер	P, кбар	T, C	Время, ч			
H <sub>2</sub> O — упроценный гранит — кварц	Листовое	Pt	4,5	750	168	Нейтронно-активационный	0,715	Данные авторов
H <sub>2</sub> O—Au	Тонко-дисперсное на кварце	Ti	1	550	3	Химико-спектральный	0,034—0,046	[4]
H <sub>2</sub> O—Au	Осажденное и спекшееся при прокаливании на фарфоре	Ti	1	550	3	Химико-спектральный	0,0005—0,0008	[4]
H <sub>2</sub> O—Au	Пластина	Pt	5	800	8	Весовой	32	[9]
		Pt	5	800	18		44	
H <sub>2</sub> O—Au—гранит		Pt	5	850	12		34	
H <sub>2</sub> O—Au—гранит	Пластина	Pt	1	820	—	—	56	[6]

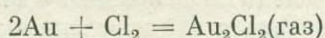
Примечания. 1. В наших опытах содержание Au определялось в сухом остатке золото-содержащего раствора в поглотителе (кварце). 2. В работах [6] и [9] содержание Au рассчитывалось по уменьшению веса золотой пластины, при известном количестве H<sub>2</sub>O в платиновом контейнере.

с образованием твердых растворов Au — Pt, чем на высокую растворимость элемента.

Проведенные нами опыты дали другие результаты. Содержание Au в бидистилляте, контактирующем с расплавом минимума плавкости в системе санидин — альбит — кварц при 750°C, 1,5 кбар и летучести кислорода, близкой к буферу никель — бунзенит, равно 0,715 мг/л H<sub>2</sub>O. Эту величину интересно сравнить с результатами измерения концентрации при растворении высокодисперсного коллоидного золота, полученными с использованием титановых вкладышей в аппаратуре высокого давления. Концентрация золота в растворах определялась химико-спектральным методом. Для 550°C, 1 кбар она заключена в пределах 0,034—0,046 мг/л [4] и меньше примерно на порядок, чем более высокие содержания растворенного в воде золота при 750°C, 1,5 кбар. Эти количественные характеристики растворимости золота в воде вполне сопоставимы, если равновесие при взаимодействии Au с надкритическим водяным паром сдвигается в сторону образования гидроксильных соединений одновалентного золота при повышении температуры, а также изменения кислотно-основных свойств флюида в присутствии гранитного расплава и окислительно-восстановительных условий вследствие проницаемости платины для водорода в наших опытах. Концентрации золота, составляющие десятые доли мг/л H<sub>2</sub>O (0,715 мг/л H<sub>2</sub>O при 750°C, 1,5 кбар), по-видимому, ближе к величине растворимости золота в бидистилляте, равновесном с элементарным золотом и расплавом упрощенного гранита, чем значительно более высокие концентрации, установленные другими авторами, при магматических параметрах.

#### РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В НАДКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧЕЙ

Экспериментальные определения содержания золота наиболее полно выполнены в растворах хлоридов щелочей, состав которых можно рассматривать как модельный аналог позднемагматического флюида [7, 17]. Подвижность золота в виде хлоридных соединений (возможно, комплексных, частично гидролизированных и сольватированных), образующихся в измеримой концентрации в условиях становления гранитоидов, согласуется с устойчивостью Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> до высоких температур [23]. По кинетическим данным скорость реакции



возрастает с температурой [25]. Хлоридная форма переноса в высокотемпературной области подтверждается и расчетом [14]. Однако однозначных количественных оценок процесса с учетом равновесных концентраций элемента во флюидах, равно как и точных сведений о составе соединений золота с летучими, и степени гидролиза этих соединений в водно-хлоридных растворах в надкритической области нет [12, 24].

Экспериментально показано, что при 400 и 500—550°C содержание золота в газовой фазе увеличивается с ростом концентрации хлоридов и недиссоциированной соляной кислоты [6, 24]. На образование хлорсодержащих комплексов золота в растворе при 600°C, 3 кбар указывает повышение на несколько единиц рН исходного раствора, изменяющегося в результате взаимодействия с золотом [22]. Экспериментальные данные плохо воспроизводимы, причем разброс может составлять несколько порядков.

Оценка содержаний золота в хлоридных надкритических растворах при более высоких температурах, отвечающих гранитоидному магматизму, проведена по методике, описанной выше, с использованием в качестве герметичных контейнеров, для установления равновесия Au-флюид — гранитный расплав, золотых [18] или платиновых ампул. Результаты представлены в табл. 3. Концентрации металла во флюиде в каждой из

## Содержание золота в модельных хлоридных магматических флюидах (экспериментальные результаты) при давлении 1,5 кбар

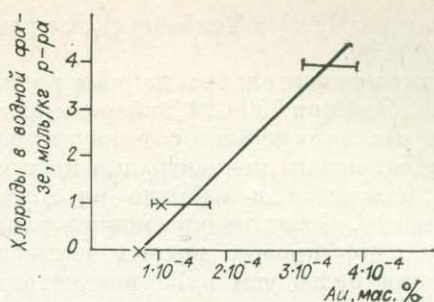
Система	Условия опыта			Метод анализа	Содержание Au, мг/л	Литературный источник
	Агрегатное состояние золота	Контейнер	T, °C			
1N раствор хлоридов щелочей — упрощенный гранит — Au	Листовое (стружка), тонкодисперсное	Pt	750	Нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный	1,2	Данные авторов
	Сплав Au <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	Pt	750	Атомно-абсорбционный	2,6	Данные авторов
	Листовое (ампула)	Au	750	Нейтронно-активационный	140	[18]
	Листовое (ампула)	Au	850	Нейтронно-активационный	280	[18]
4N раствор хлоридов щелочей — упрощенный гранит — Au	Листовое (стружка)	Pt	750	Атомно-абсорбционный	3,2	Данные авторов
4N раствор хлоридов щелочей — упрощенный гранит — Au	Листовое (стружка)	Pt	850	Нейтронно-активационный	1,4	Данные авторов
	Листовое (ампула)	Au	750	Нейтронно-активационный	650	[18]

проведенных серий экспериментов различаются на 2 порядка. Более высокие концентрации — 140 мг/л H<sub>2</sub>O при 750°C, 1,5 кбар — получены в золотых ампулах. В этой серии экспериментов содержание Au во флюиде, рассчитанное в соответствии с химическим анализом порции флюида в «ловушке», может быть завышено по сравнению с величинами растворимости вследствие привноса элемента в поглотитель золотоносными растворами при наличии незначительных температурных градиентов, особенно учитывая большую поверхность реагирующего золота с флюидом и высокую скорость растворения металла (условия насыщения в золотой ампуле). То, что процесс может идти очень интенсивно, вытекает из опытов А. Рабенау и Н. Рау [26], в которых осуществлялся перенос 5 г золота кислотными 10 М растворами хлоридов щелочей в присутствии окислителя при перепаде температур 480—500°C. Золото растворялось в холодной и кристаллизовалось в горячей зонах, что указывает на понижение растворимости металла (по крайней мере, в виде AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) с повышением температуры.

В следующей серии экспериментов в платиновых ампулах содержание золота в 1N растворе хлоридов щелочей при 750°C, 1,5 кбар равно 1,2 мг/л H<sub>2</sub>O. Эта цифра характеризует растворимость золота во флюиде без учета возможной «разгрузки» золотоносных растворов при сложении скоростей растворения самородного золота в хлоридных растворах и обратного восстановления Au из хлоридных соединений платиной.

По полученным результатам следует принять, что при параметрах, типичных для кристаллизации гипабиссальных гранитных магм, величина растворимости самородного золота в хлоридных флюидах заключена в интервале между сотнями и несколькими миллиграммами на литр, ближе к нижнему пределу.

Рис. 2. Растворимость золота во флюиде при температуре 750°C, давлении 1,5 кбар в зависимости от концентрации хлоридов щелочей в растворе. Усл. обозн. см. на рис. 1.



Содержание золота в 1N растворе хлоридов щелочей повышается до 2,6 мг/л при одновременном растворении меди (см. табл. 3). Перенос золота горячими (200°C) растворами  $\text{CuCl}_2$  описан Х. Л. Стоксом [28]. Полученная информация интересна тем, что указывает на взаимное влияние металлов на величину их растворимости в магматических флюидах.

Как и в случае ряда других металлов, содержание золота во флюиде при 750°C, 1,5 кбар возрастает с повышением концентрации хлоридных растворов (рис. 2). Этим подтверждается роль хлоридных, возможно, гидроксохлоридных [2] соединений в мобилизации золота во флюидную фазу при магматических параметрах. Однако по полученным данным при насыщении флюида элементом в платиновых ампулах термическая стойкость хлоридных соединений понижается с ростом температуры: содержание золота в 4N растворе хлоридов щелочей при 750°C равно 3,2 мг/л, а при 850°C концентрация Au понизилась до 1,4 мг/л  $\text{H}_2\text{O}$ . С заметным изменением термической стойкости хлорсодержащих соединений золота в интервале магматических температур, вероятно, можно связать установленное [11] увеличение рассчитанных коэффициентов распределения Au между жидкой, твердой и флюидной фазами для рудогенерирующих гранитоидных магм от 2:1:5 в начальную стадию кристаллизации до 5,5:1:(53—114) в заключительную.

#### ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛОВ В РЕАЛЬНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ И РУДООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДАХ

Содержание золота в 1N растворе хлоридов щелочей в присутствии сероводорода определено на уровне чувствительности измерений атомно-абсорбционным методом, что для 750°C и 1,5 кбар составляет величину меньше 0,1 мг/л  $\text{H}_2\text{O}$ . Золото в ходе опыта было подвижно, наблюдалось его переотложение на поверхности магнетита.

Результаты изучения растворимости золота и ранее меди [19] во флюиде упрощенных аналогов гранитоидных систем вполне сопоставимы с определениями составов вулканических газов и конденсатов, а также включений в минералах.

Данные по химизму и металлоносности магматических газов получены для Новых Толбачинских вулканов в 1976 г. [13]. В составе газов преобладала вода — до 98 мол.%, определены значительные содержания  $\text{HCl}$ , до 0,3%  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$  и в количестве сотых и тысячных долей  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Состав газа близок к равновесному при  $1020 \pm 10^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-6}$  атм в близповерхностных условиях и, вероятно, отражал состав газовой фазы базальтовой магмы. В единице объема этих существенно водно-хлоридных кислых газов при нормальных условиях отношение весовых количеств Cu к Au составляет  $1,3 \cdot 10^3$ . Близкое по величине отношение  $\text{Cu}/\text{Au} = 1 \cdot 10^3$  в 1N растворе хлоридов щелочей получено и в соответствии с экспериментальными определениями. По предварительным экспериментальным измерениям те же отношения для весовых концентраций Pt и Ag к Au в 1N растворе хлоридов щелочей при 750°C, 1,5 кбар равны  $6 \cdot 10^2$

и 70, а в газах Новых Толбачинских вулканов определены соответственно как  $2 \cdot 10^2$  и 50.

По экспериментальным данным растворимость Cu в 1N растворе хлоридов щелочей при  $750^\circ\text{C}$ , 1,5 кбар составляет 0,12—0,14 мас.%. Во флюидных солевых включениях с температурой гомогенизации выше  $450^\circ\text{C}$  в кварце установлены концентрации меди от 0,3 до 1,6 мас.%, причем последняя находится в избытке по отношению к кристаллизующемуся халькопириту. Более низкие концентрации Cu во флюидных включениях некоторых порфирировых медных месторождений могут быть следствием разбавления более чем в 30 раз исходных флюидов немагматическими водами [27].

Концентрация золота в газовой-жидких включениях в кварцах золоторудных месторождений [3] и в минералах скарнов [10] определена в пределах, соответствующих величине растворимости Au в модельных хлоридных магматических флюидах.

Таким образом, экспериментальные данные для Cu и Au, включающие не только определения растворимости, но и оценки составов реальных магматических флюидов, указывают на достаточность магматического источника для этих металлов при рудообразовании. Однако этот вывод не исключает возможности формирования, по крайней мере, части гидротермальных месторождений при преобладании немагматических источников.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аношин Г. Н. Золото в магматических породах. Новосибирск: Наука, 1977. 207 с.
2. Баранова Н. Н., Барсуков В. Л., Дарьина Т. Г., Банных Л. Н. О взаимодействии золота с водными щелочными растворами при 25 и  $250^\circ\text{C}$ .— *Геохимия*, 1977, № 6, с. 877—884.
3. Баранова Н. Н., Козеренко С. В., Григорян С. С., Дарьина Т. Г., Савельев Б. В. Экспериментальные данные о концентрации золота и серебра в гидротермальных растворах (по результатам анализа газовой-жидких включений).— *Геохимия*, 1980, № 8, с. 1146—1157.
4. Вилор Н. В., Саранулова В. Н. К вопросу о миграционной способности золота при эндогенном процессе.— В кн.: Труды VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 90—91.
5. Гелетий В. Ф., Чернышев Л. В., Пастушкова Т. М. Исследование равновесий твердых фаз системы PbS—CdS с водно-солевыми растворами при повышенных температурах и давлениях.— *Геохимия*, 1981, № 10, с. 1463—1481.
6. Глюк Д. С., Хлебникова А. А. Растворимость золота в воде, растворах HCl, HF, хлоридов, фторидов, карбонатов и бикарбонатов натрия и калия при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$ .— Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 2, с. 475—479.
7. Гончаров В. И., Сидоров А. А. Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования. М.: Наука, 1979. 207 с.
8. Гундобин Г. М., Захаров М. Н., Легейдо В. А., Петров Л. Л. Золото и серебро на позднемагматическом и постмагматическом этапах становления гранитоидных интрузий.— *Геол. и геофиз.*, 1980, № 1, с. 138—141.
9. Димаев Е. Н. Поведение золота в интервале температур 25— $1000^\circ\text{C}$  и давлении до 7 кбар по экспериментальным и расчетным данным.— В кн.: Основные методы математической геологии и результаты исследований. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР, 1980, с. 30—40.
10. Коробейников А. Ф. Состав и свойства минералообразующих растворов золоторудных месторождений Саяно-Алтайской складчатой области по включениям в минералах.— В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, с. 161—174.
11. Коробейников А. Ф. Фракционирование золота в магматическом расплаве при его кристаллизации.— Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 5, с. 1200—1204.
12. Летников Ф. А., Вилор Н. В. Золото в гидротермальном процессе. М.: Недра, 1981. 174 с.
13. Меньшиков И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н., Гусева Р. В., Миклишанский А. З., Колотов В. П., Савельев Б. В. Химизм и металлоносность магматических газов Новых Толбачинских вулканов в 1976 г.— Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 2, с. 450—453.
14. Николаева Н. М., Еренбург А. М., Антипина В. А. О температурной зависимости стандартных потенциалов галогенидных комплексов золота.— Изв. СО АН СССР, 1972, № 9. Сер. хим. наук, вып. 4, с. 126—128.

15. Петровская Н. В., Новгородова М. И., Цепин А. И. О химическом составе реликтов минералообразующей среды в самородном золоте.— Геол. руд. месторожд., 1975, № 5, с. 53—61.
16. Рейф Ф. Г. Условия и механизм зарождения рудоносных растворов на вольфрамовых месторождениях Забайкалья.— Геохимия, 1980, № 11, с. 1675.
17. Рябчиков И. Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 230 с.
18. Рябчиков И. Д., Ефимов А. С., Кулигин В. М., Шилин Н. Л. Физико-химический анализ поведения золота в процессе дегазации кислых магм.— В кн.: Процессы геохимии эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1977, с. 14—19.
19. Рябчиков И. Д., Орлова Г. П., Ефимов А. С., Каленчук Г. Е. Медь в системе гранит — флюид.— Геохимия, 1980, № 9, с. 1320—1326.
20. Цыпук Ю. П. Условия формирования габброидно-гранитных ассоциаций (на примере мезозойских интрузий Северной Монголии).— В кн.: Магматогенно-рудные системы. Владивосток, 1979, с. 113—122.
21. Чернышев Л. В. К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава.— Геохимия, 1980, № 6, с. 787—797.
22. Anderson G. M., Burnham C. W. Reactions of quartz and corundum with aqueous chloride and hydroxide solutions at high temperatures and pressures.— Am. J. Sci., 1967, v. 265, p. 12—27.
23. Biltz W., Fisher W., Jura R. Über die pneumatolytische Überführung von Gold durch Chlor.— Z. anorg. Chem., 1928, Bd 176, № 12, S. 16—20.
24. Henley R. W. Solubility of gold in hydrothermal chloride solution.— Chem. Geol., 1973, v. 11, № 2, p. 73—87.
25. Landsberg A., Rau H. Hydrothermale Züchtung von Goldkristallen.— Naturwissen., 1968, № 7, S. 336—339.
26. Rabenau A., Rau H. Hydrothermale Züchtung von Goldkristallen.— Naturwissen., 1968, Bd 55, H. 7.
27. Sawkins F. J., Scherenbach D. A. High-copper content of fluid inclusions in quartz from northern Sonora: Implication for ore genesis theory.— Geology, 1981, v. 9, № 1, p. 37—40.
28. Stokes H. L. Experiments on the solution, transportation and deposition of copper, silver and gold.— Econ. Geol., 1906, v. 1, N 7, p. 644—650.

◆

Д. С. Глюк, Л. Г. Труфанова

### ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГРАНИТ — H<sub>2</sub>O С ДОБАВКАМИ ГИДРООКИСЛОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ ПРИ ОБЩЕМ ДАВЛЕНИИ 1000 кг/см<sup>2</sup>

Изучение фазовых отношений в системе гранит — H<sub>2</sub>O с добавками фторидов, хлоридов и гидроокислов щелочных металлов [5, 10—12] показало, что катионная часть добавки существенно влияет на температуру плавления и минералообразование в системе. Фторид натрия, например, одинаково резко снижает температуру ликвидуса и солидуса системы [5], в то время как в системе с фторидом калия снижение температуры ликвидуса значительно меньше, хотя первые порции расплава появляются здесь уже при температурах гидротермального процесса [10]. Существенно меняется также порядок кристаллизации минералов: в системе с фторидом натрия при более 0,2 вес. % добавочного натрия первой кристаллической фазой является альбит, а в системе с KF при сравнимых содержаниях добавочного калия — калиевый полевой шпат.

Для более детального выяснения влияния катионов на фазовые отношения в системе гранит — H<sub>2</sub>O проведены исследования данной системы с добавками гидроокислов щелочных металлов. Результаты этих исследований, видимо, могут оказаться полезными для выяснения некоторых вопросов генезиса щелочных и ультращелочных горных пород, а также некоторых типов пегматитов.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Опыты проводили в герметичных золотых ампулах на установке с внешней регулировкой давления по методике, описанной ранее [5, 10—12; и др.]. Исходным материалом для опытов служили субэвтектический гранит [10], гидроокислы натрия и калия квалификации «осч» и дистиллированная вода с рН около 6. Все опыты проведены в изотермическом режиме при давлении 1000 кг/см<sup>2</sup>. Регулировка температуры автоматическая с точностью  $\pm 3-5^\circ$ . После опыта закалку вели при постоянном давлении. Равновесие проверяли опытами разной продолжительности, а также подходом к изучаемому равновесию снизу и сверху по температуре в контрольных опытах. Продукты опытов изучали в иммерсионных средах под микроскопом и рентгенографически на дифрактометре ДРОН-1. Твердофазовую часть и раствор разделяли фильтрованием и анализировали на главные породообразующие элементы. Продукты закалки раствора анализировали вместе с раствором. Алюминий определяли фотоколориметрически, калий и натрий — методом пламенной фотометрии, кремний — весовым и фотоколориметрически, воду — кулонометрическим методом на установке, сконструированной на базе кулонометрического измерителя влажности газа типа «Байкал» [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 в виде упрощенных диаграмм, представляющих собой проекции разрезов многокомпонентной системы Н, К, Na, Al, Si, О на плос-

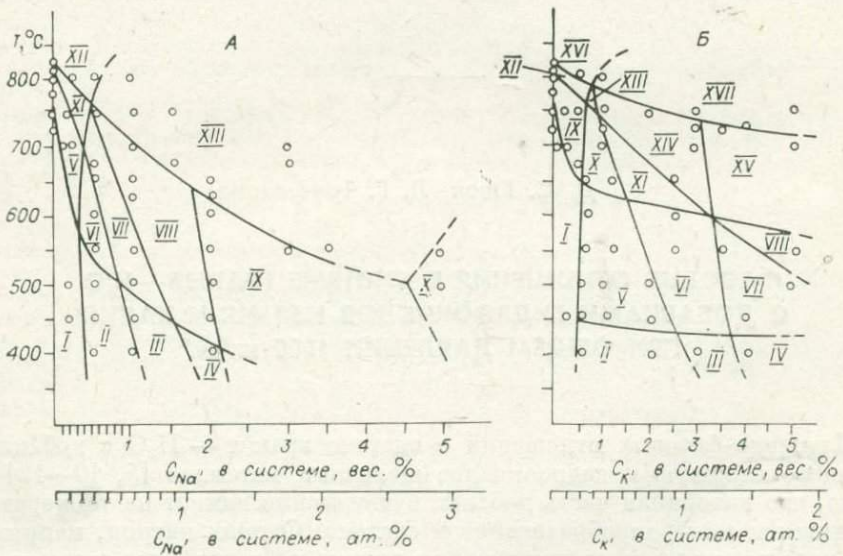


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем гранит — H<sub>2</sub>O — NaOH (А) и гранит — H<sub>2</sub>O — KOH (Б) при 1000 кг/см<sup>2</sup>.

А. I — Кпш + Аб + Кв + Би + в; II — Кпш + Аб + Кв + Би + L<sub>2</sub> + в; III — Пш + Кв + Сл + X<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; IV — Пш + Кв + X<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; V — Кпш + Аб + Кв + Би + L<sub>1</sub> + в; VI — Кпш + Аб + Кв + Сл + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; VII — Пш + Кв + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; VIII — Аб + Кв + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; IX — Аб + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; X — X<sub>3</sub> + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; XI — Пш + Кв + L<sub>1</sub> + в; XII — L<sub>1</sub> + в; XIII — L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в. Б. I — Кпш + Аб + Кв + Би + в; II — Кпш + Аб + Кв + Сл + X<sub>1</sub> + в; III — Кпш + Кв + Сл + X<sub>1</sub> + в; IV — Кпш + Сл + X<sub>1</sub> + X<sub>2</sub> + в; V — Кпш + Аб + Кв + Сл + L<sub>2</sub> + в; VI — Кпш + Кв + Сл + L<sub>2</sub> + в; VII — Кпш + Сл + L<sub>2</sub> + в; VIII — Кпш + L<sub>2</sub> + в; IX — Кпш + Аб + Кв + Би + L<sub>1</sub> + в; X — Кпш + Аб + Кв + Сл + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; XI — Кпш + Кв + Сл + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; XII — Пш + Кв + L<sub>1</sub> + в; XIII — Пш + Кв + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; XIV — Кпш + Кв + L<sub>1</sub> + в; XV — Кпш + L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в; XVI — L<sub>1</sub> + в; XVII — L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + в.  
Кпш — калиевый полевой шпат, Пш — щелочной полевой шпат, Аб — альбит, Пш — полевой шпат, Кв — кварц, Би — биотит, Сл — слюда, X<sub>1</sub> — Me<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, X<sub>2</sub> — Me<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, X<sub>3</sub> — нефелин (в системе с NaOH) или кальсит (в системе с KOH), L<sub>1</sub> — кислый силикатный расплав, L<sub>2</sub> — щелочной силикатный расплав, в — водный раствор, C Na' (К') — содержание добавочного натрия (калия) в системе.

кость  $T - X$ , где  $X$  — содержание добавочного катиона в системе, обобщены результаты опытов в изученных частях систем гранит —  $H_2O$  —  $Na_2O$  и гранит —  $H_2O$  —  $K_2O$ . Под «системой» подразумевается сумма всех фаз — конденсированных, жидких и газообразных. «Субэвтектический гранит» при построении диаграмм принят за один компонент с температурой ликвидуса около  $820^\circ C$  и солидуса около  $760^\circ C$  при общем давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$  [5].

Температура ликвидуса описываемых систем снижается практически пропорционально содержанию добавочного катиона до определенного предела, после которого линия его начинает выполаживаться (см. рис. 1). Наибольшее снижение температуры полного плавления в изученном интервале содержаний добавочных катионов отмечается в системе с  $NaOH$ : около  $620^\circ$  при 2 вес. % и около  $550^\circ$  при 3,5 вес. % добавочного натрия в системе. В системе с  $KOH$  температура ликвидуса снижается значительно меньше.

Температура появления первых силикатных выплывков в описываемых системах весьма низкая: около  $450^\circ$  в системе с  $KOH$  и ниже  $400^\circ$  с  $NaOH$ . Низкотемпературный расплав в иммерсионных препаратах представлен обломками изотропного стеклообразного материала, цементирующего породообразующие минералы. С повышением температуры количество его увеличивается.

В изученных системах отмечаются явления несмесимости расплавов. Два расплава в системе с  $KOH$  существуют при температурах выше  $550^\circ$ , а в системе с  $NaOH$  — во всем изученном интервале температур.

В иммерсионных препаратах несмешивающиеся расплавы представлены обломками изотропного стеклообразного материала с несколько различными показателями преломления. Иногда можно видеть выделения одного стекла в другом в виде округлых обособлений, но так как показатели преломления стекол различаются сравнительно мало, картина не контрастная.

Для проверки предположения, не являются ли описанные стеклообразные фазы в низкотемпературных опытах продуктами закалки, высадившимися из водного раствора при резком снижении температуры, проведено несколько серий опытов с «корзинками» по методике, описанной В. Н. Анфиловым и др. [4]: в основную пробирку подвешивали малую ампулу («корзинку») с перфорированными стенками. В одних опытах шихту помещали в основную пробирку, в других — в «корзинку». Если бы упомянутые фазы образовались в процессе закалки из водного раствора, они обязательно фиксировались бы в «корзинке», когда шихта помещалась в основную пробирку, или в основной пробирке, когда шихта помещалась в «корзинку». Однако этого не наблюдалось. Продукты закалки обычно были представлены весьма небольшим количеством хлопьевидного материала, который отмечается как в «корзинке», так и в основной ампуле на поверхности силикатного слитка (рис. 2). Стеклообразных фаз, аналогичных тем, которые отмечаются при изучении силикатных слитков, в продуктах закалки не обнаруживается. Эти опыты несомненно доказывают, что описанные стеклообразные фазы являются закаленными силикатными расплавами, существовавшими во время опыта, и не являются продуктами закалки водных растворов.

В области сосуществования двух расплавов стекла  $L_1$  и  $L_2$  образуют друг в друге капельные выделения или обособливаются в отдельные слои, в зависимости от содержания добавочного катиона в системе. В случае разделения на слои нижний представляет собой прозрачное (обычно чуть мутноватое — опалесцирующее в верхней части) голубое или зеленоватое стекло с показателями преломления от 1,470 до 1,496, а верхний слой (сразу после выемки из ампулы) — прозрачную опалесцирующую, мягкую, но достаточно плотную голубую или синюю желеобразную массу, сравнительно легко отделяющуюся от нижнего слоя механически. Линия раздела между слоями четкая.

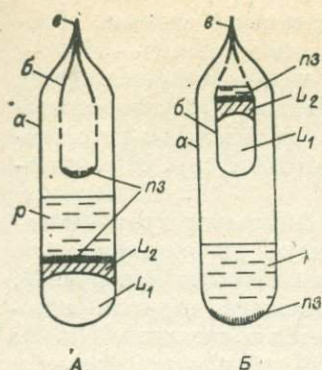


Рис. 2. Ампулы с «корзинкой».

А — шихта в основной ампуле, Б — шихта в «корзинке». а — основная ампула, б — «корзинка», в — сварной шов. Л<sub>1</sub> — кислый силикатный расплав, Л<sub>2</sub> — щелочной силикатный расплав, р — водный раствор, л<sub>3</sub> — продукты закалки.

При изучении материала верхнего слоя под микроскопом сразу после опыта устанавливается, что это прозрачный изотропный материал с показателями преломления от 1,486 до 1,514, в зависимости от температуры опыта и содержания добавочного катиона в системе.

Для уточнения места и времени образования второго слоя сделано несколько серий опытов с «корзинками» (см. выше). Во всех опытах стеклообразный материал, подобный материалу верхнего слоя, в «корзинке» (при помещении шихты в основную пробирку) или в основной пробирке (при помещении шихты в «корзинку») обнаружен не был. Здесь обычно фиксировалось небольшое количество продуктов закалки водного раствора, аналогичных описанным выше. Закалочный материал отмечается также в виде тонкого слоя, смывающегося струей воды, на поверхности силикатного слитка, т. е. на поверхности стекла верхнего слоя (см. рис. 2). Следовательно, верхний слой в условиях опыта представлял собой расплавную фазу, а не водный раствор.

Соотношение объемов расплавов нижнего и верхнего слоев зависит от температуры и содержания добавочного катиона. При температурах, близких к ликвидусу, и низких содержаниях добавочного катиона объем расплава верхнего слоя незначителен. С увеличением содержания добавки его объем растет, а объем расплава нижнего слоя соответственно уменьшается. С понижением температуры при фиксированном содержании до-

Таблица 1

Результаты химического анализа продуктов опытов систем гранит — H<sub>2</sub>O — NaOH и гранит — H<sub>2</sub>O — КОН при 1000 кг/см<sup>2</sup>, вес. %

Опыт	T, °C	C <sub>Me</sub>	Раствор				Твердофазовые продукты				
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Система гранит — H <sub>2</sub> O — NaOH											
90-1	750	0,19	0,13	0,01	0,04	0,04	72,01	11,32	5,49	4,22	3,07
90-3	750	0,48	0,15	0,01	0,04	0,04	68,74	10,55	6,71	3,84	4,48
90-4	750	0,96	0,18	0,01	0,04	0,04	63,99	10,21	9,15	3,79	4,59
90-15	750	1,44	0,19	0,01	0,04	0,04	63,52	10,17	11,02	3,82	7,20
100-4	675	0,55	0,15	0,01	0,06	0,05	69,36	10,94	7,71	4,38	1,66
98-7	675	1,44	0,19	0,02	0,09	0,04	61,89	9,51	12,78	3,78	6,50
98-5	675	1,92	0,26	0,03	0,15	0,08	59,92	9,45	15,47	3,48	9,10
98-8	675	2,40	0,36	0,08	0,24	0,11	54,78	7,98	16,52	3,29	12,46
103-2	400	0,58	0,30	0,26	0,64	0,18	74,45	11,90	6,18	3,76	0,80
103-4	400	0,96	2,25	0,28	1,07	0,26	69,21	12,19	6,94	3,35	2,40
103-5	400	1,92	4,98	0,30	2,21	0,42	58,04	13,34	7,79	2,86	6,80
Система гранит — H <sub>2</sub> O — КОН											
90-50	750	0,2	0,14	0,01	0,01	0,01	73,35	11,32	3,71	3,90	1,93
90-9	750	0,5	0,13	0,01	0,01	0,02	70,11	10,68	3,62	7,18	2,19
90-20	750	1,0	0,13	0,01	0,01	0,01	68,14	10,58	3,55	9,00	2,73
90-6	750	3,0	0,28	0,02	0,31	0,66	61,59	10,49	1,86	16,08	4,55
95-26	725	3,0	1,41	0,03	0,26	0,80	67,89	9,45	2,35	5,09	5,65
100-29	675	0,5	0,16	0,01	0,03	0,03	72,20	11,75	3,92	6,85	—
103-7	400	0,5	0,64	0,01	0,23	0,07	72,89	11,79	3,31	7,27	0,47
103-6	400	2,0	1,09	0,02	0,51	0,18	74,88	12,29	1,89	9,00	0,74
103-9	400	3,0	3,25	0,04	0,34	2,32	69,89	14,21	3,71	12,00	0,72
127-50	820	—	0,06	0,02	0,05	0,05	76,21	12,06	3,92	4,43	3,32

бавочного катиона объем  $L_1$  уменьшается, что обуславливает увеличение относительного количества расплава  $L_2$ . При температурах ниже  $550^\circ$  в системе с КОН в продуктах опытов отмечается только стекло  $L_2$ , показатель преломления которого соответствует показателю преломления стекла расплава верхнего слоя.

С течением времени при хранении на воздухе материал верхнего слоя ( $L_2$ ) темнеет, теряет воду (усыхает) и раскристаллизовывается, в результате чего становится непрозрачным. Основную массу продуктов раскристаллизации этого стекла составляют игольчатые и пластинчатые кристаллы силикатов (и, по-видимому, гидросиликатов) щелочных металлов.

Результаты химического анализа продуктов опытов изученных систем приведены в табл. 1, из которой видно, что увеличение содержания добавочного катиона приводит к росту общей щелочности твердофазных продуктов опытов и к увеличению в них содержания воды.

Судя по изменениям показателей преломления стекол расплавов  $L_1$  и  $L_2$ , общая щелочность расплава верхнего слоя при увеличении содержания добавочного катиона возрастает весьма существенно, тогда как щелочность нижнего слоя от содержания добавки зависит в значительно меньшей степени.

В верхней части нижнего слоя обычно отмечают микроскопические выделения расплава, подобного  $L_2$ , а так как отделить их от основной массы не представляется возможным, анализ стекла нижнего слоя дает состав суммы  $L_1$  (матрицы) и заключенных в нем микровыделений  $L_2$ .

Приближенно составы расплавов можно получить расчетным путем, основываясь на определении соотношений стекла и кристаллических фаз в продуктах опытов под микроскопом и результатах анализов твердофазных продуктов опытов. (Там, где количества стекла верхнего слоя было достаточно, оно анализировалось отдельно.)

Результаты расчетов состава расплавов систем гранит —  $H_2O$  —  $NaOH$  и гранит —  $H_2O$  — КОН приведены в табл. 2 и 3. Из них видно, что второй расплав всегда содержит нормативные метасиликаты или дисиликаты щелочных металлов, а часто и свободную окись добавочного щелочного металла, а содержание воды в нем может превышать 20 вес. %. С понижением температуры в нем возрастают содержания воды и добавочного катиона, а содержания кремнезема и окиси алюминия несколько снижаются.

Водный раствор изученных систем в температурном интервале  $500-820^\circ C$  сравнительно мало минерализован (см. табл. 1). Основным компонентом его является кремний. В процессе опыта рН растворов значительно снижается в результате вхождения основных количеств добавочного катиона в расплав и кристаллические фазы.

Породообразующие минералы (альбит, калиевый полевой шпат, кварц) по своим оптическим и рентгеновским свойствам мало отличаются от стандартных. Изменения их в процессе опытов выражаются в коррозии, замутнении и образовании по ним силикатов щелочных металлов и вновь образованных полевых шпатов. Биотит с увеличением содержания добавки сначала осветляется, а при содержаниях добавочного катиона более 0,5—1,0 вес. % разлагается с образованием магнетита.

При содержании в системе более 0,2—0,3 вес. % добавочного катиона в описываемых системах появляется новая кристаллическая фаза  $X_1$  ( $Me_2Si_2O_5$ ), где  $Me$  — Na или K. Это мелкие удлиненно-пластинчатые кристаллы, располагающиеся в стекле, в кварце, реже в полевых шпатах.

При содержании в системе более 2 вес. % Na или 3,5 вес. % K отмечается появление кристаллической фазы  $X_2$  ( $Me_2SiO_3$ ) — мелкоигольчатые кристаллы. Это совпадает с исчезновением кварца (см. рис. 1). В продуктах высокотемпературных опытов эти кристаллические фазы почти всегда присутствуют как закалочные. Они однозначно диагностируются оптически и рентгенографически. Появление дисиликата и метасиликата, начало расслоения и исчезновения кварца происходят при определенных содер-

Составы сосуществующих расплавов системы гранит — H<sub>2</sub>O—NaOH

Таблица 2

Номер опыта	T, °C	C <sub>Na'</sub> в системе, вес. %	Сосуществующие фазы, об. %	Расплав L <sub>1</sub>		Расплав L <sub>2</sub>	
				Химический состав, вес. %	Нормативный состав	Химический состав, вес. %	Нормативный состав
127-50	820	—	L (n — 1,486)	SiO <sub>2</sub> — 76,21 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 12,06 Na <sub>2</sub> O — 3,92 K <sub>2</sub> O — 4,43 H <sub>2</sub> O — 3,32	Аб — 30 Кпш — 23 Кв — 35 Сил — 1 H <sub>2</sub> O — 11	— — — — —	— — — — —
90-1	750	0,19	Аб — 20 Кпш — 10 Кв — 10 L — 60 (n — 1,493)	SiO <sub>2</sub> — 73 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 11 Na <sub>2</sub> O — 7 K <sub>2</sub> O — 4 H <sub>2</sub> O — 5	Аб — 28 Кпш — 20 Кв — 29 (K, Na) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> — 8 H <sub>2</sub> O — 15	— — — — —	— — — — —
90-3	750	0,48	Аб — 1-2 Кв — 1 L <sub>1</sub> — 95 (n — 1,493) L <sub>2</sub> — 2-3 (n — 1,502)	SiO <sub>2</sub> — 73 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 11 Na <sub>2</sub> O — 7 K <sub>2</sub> O — 4 H <sub>2</sub> O — 5	Аб — 28 Кпш — 19 Кв — 28 (K, Na) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> — 9 H <sub>2</sub> O — 16	SiO <sub>2</sub> — 51,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 10 Na <sub>2</sub> O — 18 K <sub>2</sub> O — 4,5 H <sub>2</sub> O — 16	Аб — 20 } Кпш — 17 } Щпш — 37 (K, Na) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> — 18  (K, Na) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> — 10 H <sub>2</sub> O — 40
100-4	675	0,55	Аб — 25 Кпш — 20 Кв — 20 L <sub>1</sub> — 25 (n — 1,489) L <sub>2</sub> — 10 (n — 1,506)	SiO <sub>2</sub> — 74 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 10 Na <sub>2</sub> O — 9 K <sub>2</sub> O — 4 H <sub>2</sub> O — 4	Аб — 25 Кпш — 19 Кв — 28 (K, Na) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> — 15 H <sub>2</sub> O — 13	SiO <sub>2</sub> — 50 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 10 Na <sub>2</sub> O — 21 K <sub>2</sub> O — 3 H <sub>2</sub> O — 16	Аб — 22,5 } Кпш — 13 } Щпш — 35,5 (K, Na) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> — 22,5 (K, Na) <sub>2</sub> O — 1,5 H <sub>2</sub> O — 40,5
103-2	400	0,58	Аб — 38 Кпш — 22 Кв — 34 Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> — 4 L <sub>2</sub> — 1-2 (n — 1,488)	— — — — —	— — — — —	SiO <sub>2</sub> — 38 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 6 Na <sub>2</sub> O — 37 K <sub>2</sub> O — 3 H <sub>2</sub> O — 20	Аб — 18 } Кпш — 9 } Щпш — 27 (K, Na) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> — 21 (K, Na) <sub>2</sub> O — 6 H <sub>2</sub> O — 46

Примечание. В опыте 90-1 и далее состав расплава расчетный. Сокращения здесь и далее см. подпись к рис. 1.

Составы сосуществующих расплавов системы гранит — H<sub>2</sub>O—KOH

Номер опыта	T, °C	C <sub>K, в системе, вес. %</sub>	Сосуществующие фазы, об. %	Расплав L <sub>1</sub>		Расплав L <sub>2</sub>	
				Химический состав, вес. %	Нормативный состав	Химический состав, вес. %	Нормативный состав
90-9	750	0,5	Аб — 10	SiO <sub>2</sub> — 71	Аб — 27	—	—
			Кпш — 10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 11	Кпш — 22	—	—
			Кв — 5	Na <sub>2</sub> O — 4	Кв — 27	—	—
			L — 75	K <sub>2</sub> O — 8,5	(K,Na) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> — 7	—	—
			(n — 1.492)	H <sub>2</sub> O — 5,5	H <sub>2</sub> O — 17		
90-20	750	1,0	Аб — 4	SiO <sub>2</sub> — 70	Аб — 21	SiO <sub>2</sub> — 51	Щпш — 51
			Кпш — 8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 11	Кпш — 29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 12	
			Кв — 3	Na <sub>2</sub> O — 4	Кв — 23	Na <sub>2</sub> O — 5	(K,Na) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> — 15
			L — 85	K <sub>2</sub> O — 9	(K,Na) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> — 8	K <sub>2</sub> O — 21	(K, Na) <sub>2</sub> O — 2
			(L <sub>1</sub> — 7-8;				
			L <sub>2</sub> — 77-78)	H <sub>2</sub> O — 6	H <sub>2</sub> O — 19	H <sub>2</sub> O — 11	H <sub>2</sub> O — 32

Примечание. Химический состав расплава расчетный.

жаниях добавочного катиона. Так, появление дисиликата и начало расслоения отмечаются при 0,25—0,3 ат. % добавочного катиона в системе. В расплаве при этом сумма R<sub>2</sub>O составляет около 10, а содержание воды — 7—10 мол. %. Появление метасиликата и исчезновение кварца происходят при 1,0—1,1 ат. % добавочного катиона в системе.

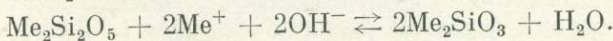
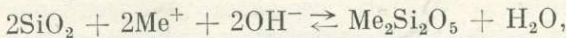
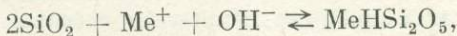
При содержании в системе более 5 вес. % Na или 7 вес. % K в соответствующих системах рентгенографически обнаруживаются нефелин и кальсилит. Температура ликвидуса при этом резко возрастает (см. рис. 1).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В описанных системах особое внимание обращает на себя явление несмесимости расплавов: сравнительно низкие содержания добавочных катионов, при которых начинается расслоение; малая разница показателей преломления стекол сосуществующих расплавов и их химических составов. Необычны также очень низкие температуры появления первых силикатных выплавок (особенно в системе с NaOH).

Снижение температуры плавления гранитной шихты в системах с гидроокислами щелочных металлов происходит, по-видимому, в результате деструкции каркасных силикатных построек и образования за счет них ленточных и цепочечных форм.

В изученных системах, в составе которых имеется свободный кремнезем (кварц), щелочные катионы взаимодействуют с ним, образуя ди-, мета- и гидросиликаты добавочного щелочного металла:



Одновременно часть щелочных катионов полевых шпатов шихты замещается добавочным катионом. В результате этих реакций образуются некоторые количества ди-, мета- и гидросиликатов калия и натрия. Низкотемпературные котектические смеси этих соединений между собой и с минералами гранитной шихты обуславливают появление силикатных расплавов при температурах 500°C и ниже. Вполне естественно, что такие расплавы обогащены щелочными компонентами и водой (см. табл. 2, 3). По мере увеличения содержания добавки количество образующихся силикатов щелочных металлов растет, количество кварца пропорционально снижа-

ется вплоть до полного исчезновения, а полевые шпаты постепенно уступают место нефелину и кальсилиту (см. выше). Все это приводит к тому, что состав системы все больше отклоняется от котектического и температура ликвидуса начинает повышаться. То есть добавление гидроокислов щелочных металлов в систему гранит —  $H_2O$  снижает температуру плавления в ней только до определенного предела, вследствие чего на кривых плавления этих систем отмечается экстремум (минимум), фиксирующийся экспериментально (см. рис. 1).

Подобные явления расслоения расплавов отмечаются и в некоторых относительно простых системах, например в  $SiO_2-H_2O-Na_2O$  [16, 25, 26]. Здесь, по данным К. Г. Кравчука и В. М. Валяшко, сосуществуют в широком температурном диапазоне силикатный расплав, разбавленный и концентрированный растворы. Последний, содержащий до 60 вес. %  $SiO_2$ , до 20 вес. %  $Na_2O$  и до 20 вес. %  $H_2O$ , по существу, является упрощенным аналогом выделенного нами расплава  $L_2$ . Различие в названиях (расплав или концентрированный раствор) в данном случае, по-видимому, не существенно. Очевидно, здесь невозможно провести четкую границу между расплавом и раствором, так как при температурах выше  $400^\circ$  эта фаза по свойствам ближе к расплаву (закаливается в гомогенное силикатное стекло, содержание воды в нем не превышает 20 вес. %), а при более низкой температуре это уже типичный раствор, содержащий до 50% и более  $H_2O$ . К. Г. Кравчук и В. М. Валяшко [16] делают вывод о постепенном превращении этой фазы в обычный водный раствор. Такое же явление отмечалось нами в системе гранит —  $H_2O-KF$  [10].

Имеются и другие сходства систем гранит— $H_2O-NaOH$  и  $SiO_2-H_2O-Na_2O$ : в них образуются дисиликат и метасиликат натрия в результате взаимодействия окиси (гидроокиси) натрия с  $SiO_2$ ; температура ликвидуса систем в области составов с дисиликатом и метасиликатом резко снижается (почти до  $400^\circ$  в  $SiO_2-H_2O-Na_2O$  и до  $550^\circ$  в гранит —  $H_2O-NaOH$ ).

Несмесимость расплавов в системах  $SiO_2-H_2O-Na_2O$  и гранит —  $H_2O-NaOH$  хорошо подтверждает существование области метастабильной ликвации в безводных щелочно-силикатных системах, которую предсказал Р. Рой [25], основываясь на *s*-образном ходе кривой ликвидуса систем  $SiO_2-R_2O$  вблизи состава  $SiO_2$ . Впоследствии в системах  $SiO_2-Li_2O$  и  $SiO_2-Na_2O$  метастабильная ликвация обнаружена Н. С. Андреевым и др. [2, 3] при очень низких температурах ( $700-800^\circ C$ ). В присутствии воды ликвидус этих систем снижается до еще более низких температур, при этом метастабильная подликвидусная ликвация превращается в стабильную надликвидусную.

Расслоение расплавов, подобное описанному, отмечалось также в системе гранит —  $H_2O-Na_2SiO_3$  [4]. Ликваты этой системы по составу очень близки ликватам гранит —  $H_2O-NaOH$ . Аналогичны также и формы проявления несмесимости.

Если нанести составы сосуществующих расплавов и водных растворов системы гранит —  $H_2O-NaOH$  на тройную диаграмму, компонентами которой являются гранит, условно принятый за один компонент,  $H_2O$  и  $Na_2O$ , вскрываются вполне закономерные изменения составов этих фаз, отчетливо вырисовывается область несмесимости расплавов (рис. 3). Тенденции изменения составов фаз следующие: с увеличением содержания в системе  $Na_2O$  первый (кислый) расплав обогащается окисью натрия и водой до определенного предела; состав водного раствора изменяется мало — его фигуративная точка находится вблизи вершины  $H_2O$ ; сосуществующий с этими фазами в поле трехфазового равновесия щелочной расплав с ростом в системе содержания  $Na_2O$  прогрессивно обогащается водой и его фигуративная точка смещается в сторону угла  $H_2O$ , что, очевидно, может свидетельствовать о возможности постепенного превращения этого расплава в концентрированный водный раствор.

Как видно из приведенной диаграммы, составы сосуществующих фаз в поле трехфазового равновесия непостоянны — следствие многокомпо-

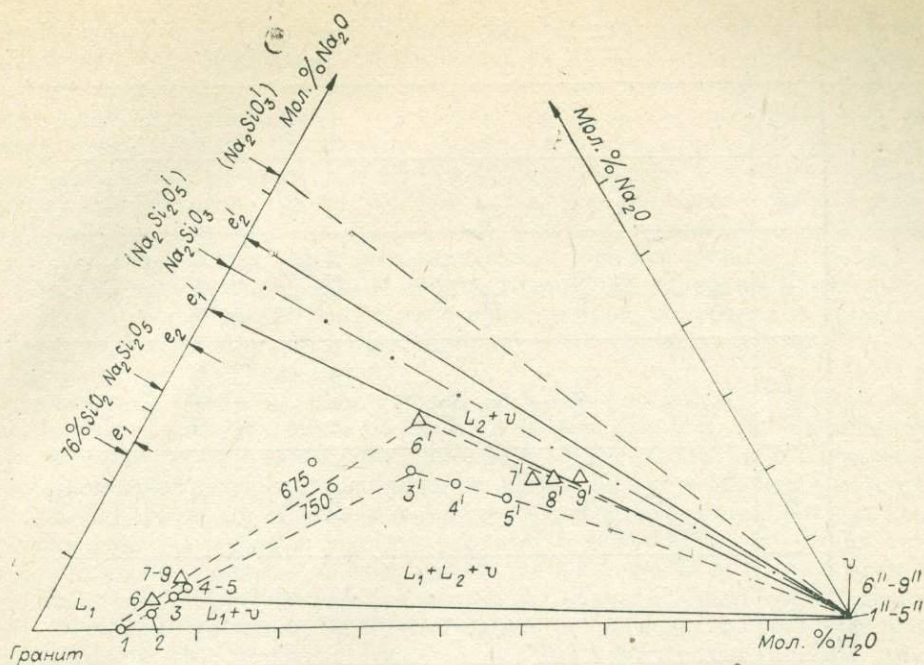


Рис. 3. Схематическая тройная диаграмма системы гранит —  $H_2O$  —  $NaOH$ .

1—9 — опыты: 1 — 127—50; 2 — 90—1; 3 — 90—3; 4 — 90—4; 5 — 90—15; 6 — 100—4; 7 — 98—7; 8 — 98—5; 9 — 98—8.  
Ост. усл. обозн. см. на рис. 1.

нентности системы. Составы расплава повышенной щелочности располагаются вблизи прямой, соединяющей точку  $E_1'$  — эвтектику системы  $Na_2O$  —  $SiO_2$ , положение которой пересчитано с учетом содержания  $SiO_2$  в граните (76%), с вершиной  $H_2O$ , приближаясь к ней по мере снижения температуры (см. рис. 3). Концентрация водного раствора с понижением температуры несколько возрастает, однако в изученном интервале температур эти изменения сравнительно невелики.

Причины несмесимости силикатных расплавов достаточно подробно рассмотрены В. Н. Анфиловым [6]. По его представлениям, причина расслаивания силикатных расплавов заключается в ограниченной растворимости «линейных квазимолекулярных форм и окиси металла в субстрате, сложенном каркасными элементами» [6, с. 1037]. В описываемых системах этот принцип выдерживается: основу кислого расплава составляют каркасные постройки полевых шпатов и кварца, а второго, более щелочного расплава — силикаты (ди-, мета-, гидросиликаты) щелочных металлов. Несмешивающиеся расплавы описываемых систем отвечают обоснованным В. Н. Анфиловым петрографическим критериям ликвации [6].

### НЕКОТОРЫЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Геологические объекты с повышенными содержаниями щелочных элементов в природе встречаются нередко: щелочные сиениты, фonoлиты, трахиты, многие пегматиты, ультракалийевые липариты и трахиты и др. Химические составы некоторых из них очень близки составам твердофазных продуктов опытов и расплавов описанных систем (табл. 4). Однако проявление расслаивания в природных силикатных расплавах отмечается довольно редко. Чаще они относятся к основным расплавам, тогда как примеры расслаивания в кислых системах, встречающиеся в литературе, большей частью являются, по-видимому, результатами других процессов. Так, в работе [19] приведены многочисленные примеры «расслаивания» в кислых вулканических стеклах. Однако во всех описанных там случаях

Состав расплавов изученных систем и некоторых горных пород

Система, расплав, горная порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
Гранит—H <sub>2</sub> O—NaOH, L <sub>1</sub>	73	—	11	—	—	—	—	—	7	4	5	—	—
Без H <sub>2</sub> O	76,8	—	11,5	—	—	—	—	—	7,3	4,4	—	—	—
L <sub>2</sub> — опыт 90-3	51,5	—	10	—	—	—	—	—	18	4,5	16	—	—
Без H <sub>2</sub> O и Na <sub>2</sub> O	66	—	14,0	—	—	—	—	—	14,0	6,0	—	—	—
Гранит—H <sub>2</sub> O — KOH, L <sub>1</sub>	71	—	11	—	—	—	—	—	4	9	5	—	—
L <sub>2</sub>	51	—	12	—	—	—	—	—	5	21	11	—	—
Без H <sub>2</sub> O и K <sub>2</sub> O	66	—	15	—	—	—	—	—	5	14	—	—	—
Ультракалиевые липариты [15]:													
сферонды	77,58	0,22	9,67	1,31	2,46	0,03	0,30	1,03	0,59	6,45	—	0,14	0,42
мезастиасис	66,82	0,64	15,24	0,65	1,26	0,04	0,66	0,94	1,04	14,84	0,08	0,06	0,33
Ультракалиевые липариты [7]	74—78	—	10—14	—	—	—	—	—	0,3—3	До 12	—	—	—
Ультракалиевые трахиты [9]	61	0,8	14	2	2—5	0,03	4—5	0,3	0,1—2	До 10	3	—	—
Щелочной трахит [14]	63,91	0,59	15,88	3,2	2,23	0,01	1,14	2,81	3,08	5,80	0,7	—	—
Луаврит [14]	53,78	1,02	16,33	6,9	3,0	0,55	0,62	1,70	10,45	3,48	0,22	—	—
Пантеллерит [14]	68,63	0,35	10,30	5,6	2,61	0,21	0,37	1,07	6,14	4,17	0,53	—	—

химические составы матрицы и сферолитов настолько близки, что предположения о расслаивании таких расплавов, на наш взгляд, лишены всяких оснований. Даже если предположить, что добавочные компоненты, вызвавшие ликвацию, были удалены из системы при излиянии лавы на поверхность, такое сближение составов сосуществующих расплавов невозможно (см. выше). Образование сферолитов [19], очевидно, обзано другим процессам, например течению вязкой кислой лавы с образованием турбулентных структур, когда расплав может распадаться на отдельные ограниченные участки, «закатывающиеся» в процессе движения потока и приобретающие сфероидальный облик. Возможны и другие объяснения.

Тем не менее в описаниях некоторых природных объектов довольно отчетливо видны признаки ликвационного их происхождения [15, 24; и др.].

Особенно четко, на наш взгляд, явления расслоения в природных силикатных расплавах описаны Н. В. Короновским и Э. Д. Фромбергом [15] на примере ультракалиевых липаритов Рудного Алтая и Приморья. Приведенные ими составы сфероидов и мезостазиса из сфероидальных калиевых липаритов по основным компонентам весьма близки составам расслаивающихся расплавов системы гранит —  $H_2O$ — $KOH$  (см. табл. 4), особенно после удаления из этих расплавов избыточной воды и свободной окиси калия. Такой тип расслоения можно назвать липарит-трахитовым [18], поскольку расплавы отличаются друг от друга только соотношением  $SiO_2$  и щелочных элементов. Один из них отвечает кислым магмам, другой — щелочным. А. А. Маракушев и др. [18] считают, что «с подобным ликвационным механизмом дифференциации может связываться генезис калиевых трахитовых магм, дающих начало ортофирмам в ассоциации с кислыми вулканическими породами». Далее они указывают, что «это расщепление магмы связано с обогащением ее фтором». Как видно из приведенного выше материала, обогащение фтором необязательно. Вполне достаточно обогащения расплава калием и водой. Недостаток воды приводит к угнетению расслоения, а в безводной системе гранит— $K_2O$  оно вообще отсутствует. Следовательно, весьма активным фактором ликвации в силикатных системах является вода в сочетании с щелочными компонентами. Это отмечалось также Н. И. Хитаровым и В. А. Пугным [22].

Представляется возможным образование щелочных фельдшпатоидных магм при расслоении водно-щелочных магм в ходе их эволюции. Фтор еще больше усиливает эффект расслоения, однако его присутствие, по-видимому, необязательно. Процессы такого типа в природе, вероятно, не так уже редки, но результаты их исследователями трактуются по-разному вследствие пространственной разобщенности ликватов или в силу других причин.

Вероятность проявления несмесимости расплавов в природных условиях многими исследователями по разным причинам ставится под сомнение. Например, О. П. Ушаков [21], подробно разбирая каждое положение Н. В. Короновского и Э. Д. Фромберга [15] и упрекая их в недооценке конвергентности структурно-вещественных признаков горных пород, сам впадает в крайность, не оставляя и тени сомнения в том, что описанные образования не являются результатом ликвации. Из его критических замечаний следует, что описанные Н. В. Короновским и Э. Д. Фромбергом образования могут быть чем угодно, но только не продуктом ликвации. Такая категоричность суждений, на наш взгляд, совершенно не оправдана. Большая часть замечаний О. П. Ушакова весьма спорна. В частности, он, ссылаясь на изучение силикатной ликвации в металлургических шлаках [17], говорит, что «обособления всегда оказывались менее кислыми, чем базальная масса». Это верно лишь отчасти, поскольку здесь большую роль играет количественное соотношение сосуществующих расплавных фаз. В наших опытах, например в расплавах, отвечающих по составу областям вблизи левого склона купола ликвации, действительно, обособления более щелочные, чем базис. Однако увеличение содержания

добавочного щелочного катиона до 2—3 вес. % на систему приводит к тому, что фазы меняются местами: сфероидальные обособления представлены здесь кислым стеклом, а базис — щелочным. Аналогичное явление наблюдали В. И. Аверьянов, Е. А. Порай-Кошиц [1] в системе  $\text{SiO}_2\text{—Li}_2\text{O}$ .

Характерно также следующее высказывание О. П. Ушакова: «Однозначным доказательством ликвации, которая могла бы иметь существенное петрологическое значение, было бы обнаружение достаточно крупных обособлений изотропного (неизмененного) стекла одного состава в другом изотропном стекле... Между тем неизменные полностью изотропные стекла встречаются не так уже редко, и если бы ликвация имела широкое распространение, указанные однозначные доказательства ее существования (имеется в виду [15].— Д. Г.) отмечались бы достаточно часто» [21, с. 103].

Н. В. Короновский, Э. Д. Фромберг [15] как раз и говорят о включениях одного гомогенного, хотя и раскристаллизованного (микрофельзит), стекла в другом гомогенном слабораскристаллизованном микрзернистом агрегате. Как упоминалось выше, одно из стекол изученных нами систем уже через несколько дней после опыта изменяет свой состав (теряет воду) и раскристаллизовывается. То есть включения неизмененного стекла в неизмененном же стекле, о которых говорит О. П. Ушаков, в случае ликвации щелочно-силикатных расплавов с летучими вообще вряд ли возможны. Следовательно, даже при значительной распространенности ликвации в природных процессах ее продукты, по-видимому, не будут иметь тех ярких особенностей, которые нам хотелось бы увидеть. Поэтому нужны особая тщательность при изучении проявлений, похожих на ликвационные, и всесторонний их анализ. При этом необходимо иметь в виду, что метасоматические процессы, отсутствующие в «сухих» ликвационных системах, для природных ликвационных образований несколько не противопоказаны. Наоборот, компоненты, способствующие ликвации (вода, фтор, щелочи и др.), в процессе эволюции системы склонны переходить в гидротермы, существенно преобразующие материнские породы. Поэтому «тонкие проводнички», соединяющие отдельные сфероидальные обособления, которые настораживают О. П. Ушакова, вполне имеют право на существование и в расслаивающихся системах.

Неверен, видимо, также тезис О. П. Ушакова о бесплодности ликвации в отношении оруденения. Ликваты, обогащенные щелочными металлами и водой (и фтором), могут активно участвовать в транспортировке рудного вещества (Sn, W, Mo и др.), о чем свидетельствуют экспериментальные исследования М. Штемпрока, О. В. Брызгалова и др. [8, 13, 23; и др.]. Так как вязкость таких расплавов мала, а растворимость рудных компонентов в них высока, масштабы рудопереноса здесь могут быть огромными. Этот вывод не противоречит геологическим данным о том, что ультращелочные породы (в частности, ультракальциевые липариты и трахиты) являются весьма характерными образованиями многих рудных районов (Рудный Алтай, Сихотэ-Алинь, Мексика и др.).

Все сказанное, на наш взгляд, вполне определенно подтверждает тезис А. А. Маракушева [18] о том, что «ликвация является процессом, во многом определяющим контрастность состава ассоциирующих пород и металлогеническую специализацию магматических комплексов».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аверьянов В. И., Порай-Кошиц Е. А. Электронно-микроскопическое исследование расслаивания стекол литиево-силикатной системы. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.: Наука, 1965, с. 14—16.
2. Андреев Н. С., Гоганов Д. А., Порай-Кошиц Е. А., Соколов Ю. С. Химически неоднородное строение двухкомпонентных натриево- и литиево-силикатных стекол. — В кн.: Стеклообразное состояние. Вып. 1. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 46—53.

3. Андреев Н. С., Бойко Г. Г. Влияние окислов лития, калия и цезия на расслаивание натриево-силикатных стекол.— В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Л.: Наука, 1969, с. 48—52.
4. Анфилов В. Н., Абрамов В. А., Коваленко В. И., Огородова В. Я. Фазовые отношения в агпаитовой области системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$ .— Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 4, с. 944—947.
5. Анфилов В. Н., Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Фазовые равновесия при взаимодействии гранита с фторидом натрия при давлении паров  $\text{H}_2\text{O}$   $1000 \text{ кг/см}^2$ .— Геохимия, 1973, № 1, с. 44—49.
6. Анфилов В. Н. Природа и петрографические критерии ликвации магматических расплавов.— Геохимия, 1975, № 7, с. 1035—1042.
7. Баскина В. А. Ультракалийевые липариты Приморья.— Сов. геология, 1978, № 1, с. 72—84.
8. Брызгалин О. В. Геохимия вольфрама в гидротермальном процессе. М.: Наука, 1976. 72 с.
9. Ваганов В. И., Константиновский А. А. Ультракалийевые трахиты на восточном склоне Анабарского массива.— Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 3, с. 691—694.
10. Глюк Д. С., Анфилов В. Н. Фазовые равновесия в системе гранит —  $\text{H}_2\text{O}-\text{KF}$  при давлении паров воды  $1000 \text{ кг/см}^2$ .— Геохимия, 1973, № 10, с. 1560—1565.
11. Глюк Д. С., Анфилов В. Н. Экспериментальные исследования взаимодействия гранита с фторидами в присутствии воды.— В кн.: Эксперимент в петрологии и геохимии. М.: Наука, 1975, с. 55—58.
12. Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Плавление в системе гранит —  $\text{H}_2\text{O}$  с добавками  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ , фторидов, хлоридов и гидроокислов лития, натрия и калия при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$ .— Геохимия, 1977, № 7, с. 1003—1012.
13. Дурасова Н. А., Барсуков В. Л. Поведение олова в ликвирующих борсодержащих силикатных расплавах.— Геохимия, 1973, № 8, с. 1132—1135.
14. Заварицкий А. Н. Пересчет химических анализов изверженных горных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1960. 155 с.
15. Короновский Н. В., Фромберг Э. Д. Возможные признаки ликвации в кислых вулканических породах.— Бюл. МОИП. Отдел геол., 1980, вып. 5, т. 54, с. 47—54.
16. Кравчук К. Г., Валишко В. М. Диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ .— В кн.: Методы экспериментальных исследований гидротермальных равновесий. Новосибирск: Наука, 1979, с. 105—116.
17. Лалин В. В. Ликвация силикатного расплава в металлургическом шлаке.— Тр. Петрограф. института им. Левинсон-Лессинга, 1938, вып. 13, с. 247—274.
18. Маракушев А. А., Иванов И. П., Римкевич В. С. Значение ликвации в генезисе магматических горных пород.— Вестн. МГУ. Сер. геол., 1979, № 1, с. 3—22.
19. Петрографические критерии ликвации в кислых лавах. М.: Изд-во ИГЕМ АН СССР, 1963. 100 с.
20. Труфанова Л. Г., Глюк Д. С. Кулонометрический метод определения воды в твердых телах.— Геохимия, 1979, № 3, с. 475—479.
21. Ушаков О. П. Об одностороннем рассмотрении генезиса округлых образований в вулканических породах.— Бюл. МОИП. Отдел геол., 1981, т. 56, вып. 6, с. 102—104.
22. Хитаров Н. И., Пугин В. А. Ликвация в природных силикатных системах.— Геохимия, 1978, № 6, с. 803—820.
23. Штемпрок М. Геологическое значение несмесимости в расплавах силикатных систем, содержащих вольфрам и молибден.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 4, с. 60—71.
24. Roedder E., Coombs D. S. Immiscibility in granitic melts indicated by fluid inclusions in ejected blocks from Ascension Island.— J. Petrol., 1967, v. 8, N 3, p. 417—451.
25. Roy R. Metastable liquid immiscibility and subsolidus nucleation.— J. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 43, N 12, p. 670—671.
26. Tuttle O. F., Freedman L. J. Liquid immiscibility in the system  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .— J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 919—926.

—◆—

А. И. Альмухамедов, А. Я. Медведев

### ГЕОХИМИЯ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БАЗИТАХ И НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕНЕЗИСА СУЛЬФИДНЫХ Cu-Ni МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Формационный анализ показывает, что сульфидные медно-никелевые месторождения могут ассоциировать с различными типами интрузий основного и ультраосновного состава [35]. В то же время, несмотря на

присутствие акцессорной сульфидной минерализации в большинстве изверженных горных пород [12], промышленные месторождения достаточно редки. Они приурочены лишь к некоторым дифференцированным массивам и комплексам перидотит-пироксенитовой, оливин-гарцбургитовой, трапной и других формаций.

Существуют многочисленные взгляды на генетическую природу медно-никелевых месторождений. С одной стороны, это объясняется сложностью процессов их формирования, с другой — потенциально различными источниками рудных металлов и серы [6, 26]. Многие исследователи приходят к выводу о глубинном, мантийном происхождении металлов. Относительно серы единого мнения нет, что, по существу, и порождает противоречивость генетических концепций. Накоплен большой фактический материал по геохимии халькофильных элементов и серы, который позволяет рассмотреть вопросы генезиса месторождений на фоне процессов эволюции магматических расплавов, начиная от их зарождения в мантии до окончательной кристаллизации в камере внедрения. Основное внимание в статье уделено факторам концентрирования и рассеяния рудных элементов в процессах формирования дифференцированных серий. Постановка такой задачи определяется тем, что, несмотря на наличие обобщающих работ [5, 41; и др.], до сих пор нет исследований, которые рассматривают «сквозную» геохимию халькофильных элементов в базитах. Однако выполненный анализ носит все же формальный характер, поскольку практически не затрагиваются геодинамические аспекты генерации магм и детально не рассмотрены возможные взаимоотношения основных и ультраосновных пород. Правомерность такого «ограниченного» подхода вытекает из факта преобладания процессов фракционирования как при формировании, так и при последующей кристаллизации базальтоидных расплавов, независимо от *PT*-условий их эволюции [28]. Помимо эмпирических данных по геохимии, для анализа привлекаются также результаты экспериментальных исследований и термодинамических расчетов по растворимости серы и распределению халькофильных элементов между фазами магматических систем.

Отметим, что главными рудными металлами сульфидных месторождений, ассоциирующих с базитами и ультрабазитами, помимо железа являются никель, медь, кобальт, элементы платиновой группы и золото. В соответствии с термодинамическими расчетами [36], эмпирическими построениями [52] и экспериментальными исследованиями по распределению между силикатными и сульфидными фазами при высоких температурах [5], ряд их уменьшающегося сродства к сере выглядит следующим образом:

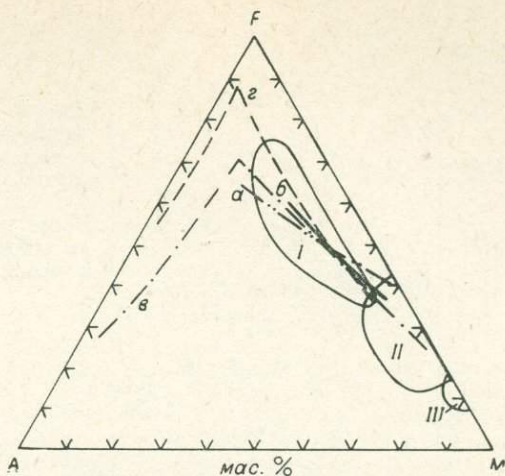


Это, естественно, отражается и в формах нахождения указанных металлов в изверженных горных породах. Действительно, платина и золото концентрируются преимущественно в интерметаллических соединениях, а также в сульфидах; медь — в сульфидах; никель и кобальт — в сульфидах и силикатах; железо — в силикатных, окисно-рудных и в меньшей степени сульфидных фазах. Главное внимание при рассмотрении геохимии халькофильных элементов авторы сосредоточили на поведении никеля и меди как металлов, с одной стороны, обладающих различным сродством к сере и поэтому позволяющих оценить их поведение в процессах эволюции силикатных и сульфидно-силикатных систем, с другой — наиболее типичных для магматогенных сульфидных месторождений.

Совокупность процессов эволюции основных магматических систем можно условно разбить на три этапа — выплавление расплавов из астеносферного слоя мантии, возможную дифференциацию первичных магм в промежуточных очагах и кристаллизацию в камере внедрения (для интрузивных фаций) и излияние на дневную поверхность или поверхность дна океана. Для толлитовых серий, наиболее широко развитых среди базитов, первичные расплавы, по крайней мере для фанерозоя, отвечают

Рис. 1. AFM — диаграмма дифференциации толеитовых магм.

I—III — поля: I — океанические базальты по Э. Бонатти и др. [10] с дополнениями; II и III — кумулятивные серии и гипербазиты офиолитовых комплексов [29].  $a$ — $z$  — тренды дифференциации:  $a$  — наиболее распространенные базальты Норильского района Сибирской платформы [17];  $b$  — толеиты Гавайских островов [67];  $c$  — трапловые интрузии Сибирской платформы [1];  $z$  — Скаердгаардская интрузия, Гренландия [50]. Утолщенной линией на стороне FM диаграммы показаны составы оливинов 1 генерации в толеитах Красного моря [2] и Восточно-Тихоокеанского поднятия в районе 21° с. ш. [65].



оливиновым толеитам [25] или пикритами [44]. Их состав определяется на основе изучения расплавных включений в предположительно первичных минеральных фазах или расчетным путем — по трендам дифференциации генетически связанных серий базальтоидов и офиолитовых ассоциаций в сопоставлении с экспериментальными данными по фазовым отношениям при плавлении различных гипотетических субстратов и реальных горных пород. Наиболее вероятной моделью генерации первичных магм в зонах выплавления их из мантии является, по современным представлениям, частичное плавление исходного пиrolитового [43] или лерцолитового [24] субстрата по фракционной схеме. Это подтверждается как содержанием многих редких элементов в породах, эквивалентных различным типам исходных магм, так и расчетами баланса вещества в зависимости от степени частичного плавления [43].

Второй этап эволюции расплавов, т. е. процесс дифференциации в промежуточных магматических очагах, может быть изучен в ряде случаев прямыми наблюдениями. Наиболее полно этот процесс рассмотрен для офиолитовых комплексов [27] и эффузивных серий океанов и платформ [1, 2, 25, 56]. Если для офиолитовых ассоциаций, которые непосредственно параллелизуются с разрезами промежуточных очагов [27, 42, 64], представляется возможным сопоставить все дифференциаты, включая кумулятивные серии, то для эффузивных образований наблюдению и изучению доступны только наиболее низкотемпературные породы существенно базальтового состава. Однако нередко удается восстановить процессы дифференциации в полной мере, с привлечением главным образом различных механизмов фракционирования [62].

Обобщенная AFM-диаграмма дифференциации первичных толеитовых расплавов в промежуточных магматических очагах приведена на рис. 1. Отчетливо устанавливается генетическое родство серий основных и ультраосновных пород и их формирование в рамках законов фракционной кристаллизации, согласно которым более магнезиальные члены являются ранними и относительно высокотемпературными, железистые — поздними и низкотемпературными. Не рассматривая характер поведения всех петрогенных компонентов, отметим, что в соответствии с AFM-диаграммой достаточно информативным показателем дифференциации первичных расплавов для толеитовых серий может быть коэффициент фракционирования ( $K_f = [(FeO + Fe_2O_3)/(FeO + Fe_2O_3 + MgO)] \cdot 100$  мас. %), предложенный в свое время Л. Р. Уэйджером и Р. Л. Митчеллом [75]. Это вытекает, собственно, из положения трендов дифференциации субпараллельно стороне FM диаграммы AFM, что определяется резко различными температурами кристаллизации магнезиальных и железистых темных минералов.

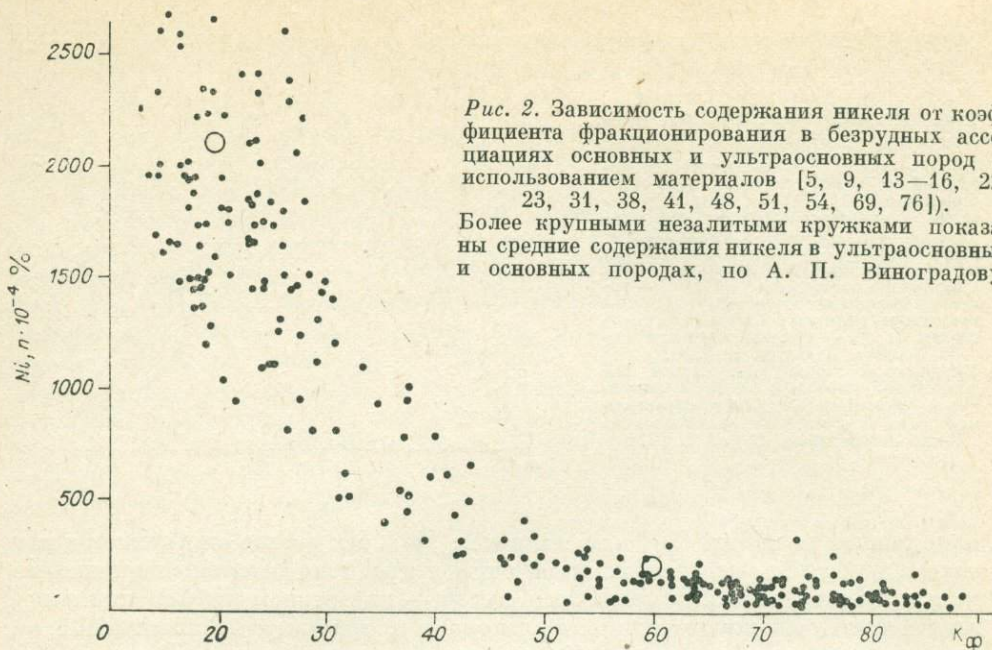


Рис. 2. Зависимость содержания никеля от коэффициента фракционирования в безрудных ассоциациях основных и ультраосновных пород (с использованием материалов [5, 9, 13—16, 22, 23, 31, 38, 41, 48, 51, 54, 69, 76]). Более крупными незалитыми кружками показаны средние содержания никеля в ультраосновных и основных породах, по А. П. Виноградову.

Аналогичными соотношениями характеризуются породы, объединяемые процессами внутрикамерной дифференциации, хотя в этом случае исследователи привлекают иногда для объяснения происхождения аномальных ассоциаций, помимо фракционирования, механизмы силикат-силикатной ликвации, ассимиляции, магматического замещения и др. Часто тренды дифференциации расслоенных интрузий основного и ультраосновного состава совпадают с трендом эволюции первичных магм в промежуточных магматических очагах (см. рис. 1), что свидетельствует о преобладании кристаллизационных процессов при эволюции расплавов и в камере внедрения [1, 37, 50].

При дифференциации магм во внутрикамерных условиях, как и в случае эволюции в промежуточных очагах, наиболее ранние породы обогащены магнием и обеднены кремнием, а породы заключительного этапа кристаллизации обогащены железом, титаном, кремнием и щелочами. Гравитационная кумуляция ранних кристаллических фаз (темноцветные минералы) стимулирует пространственное разделение пород по железистости — магнезиальности, в связи с чем более магнезиальные разности единых серий концентрируются, как правило, в приподошвенных горизонтах расслоенных интрузий, железистые — в верхних частях разреза [50]. Эта схема дифференциации доказана многими примерами на массивах различных формационных типов и подтверждена расчетными [30] и экспериментальными [55] данными.

Таким образом, можно заключить, что на всех этапах эволюции основных магм ведущим механизмом дифференциации является фракционирование со знаком плюс (в пользу расплава) при плавлении и со знаком минус — при кристаллизации. Иными словами, «в земной коре или непосредственно подстилающей ее верхней мантии последовательность плавления должна быть близка к последовательности кристаллизации» [28, с. 233]. Этот вывод позволяет объединить совокупность процессов, приводящих к формированию ассоциаций базитов, в единый механизм, в рамках которого становится более понятным поведение халькофильных элементов.

Многочисленные данные показывают, что никель в малосернистых\* породах основного и ультраосновного состава рассеивается

\* Выделение класса малосернистых пород условное. Поскольку в базитах и ультрабазитах сера находится главным образом в сульфидной форме [5], малосернистые породы характеризуются только акцессорной сульфидной вкрапленностью.

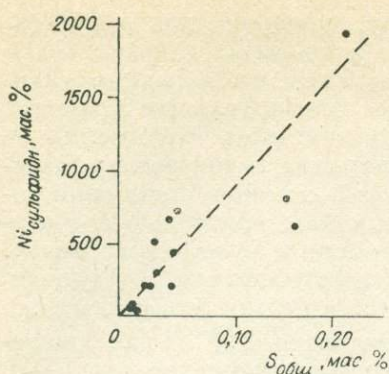


Рис. 3. Характер изменения концентраций сульфидной формы никеля в породах основного и ультраосновного состава в зависимости от валового содержания серы [14, 31, 41].

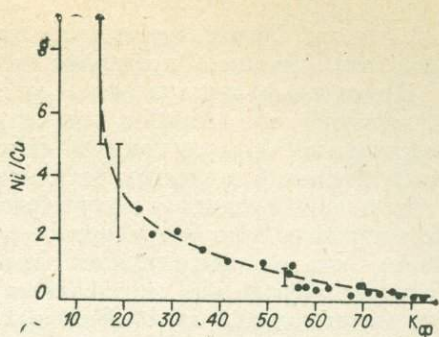


Рис. 4. Изменения отношения Ni/Cu в породах основного и ультраосновного состава в зависимости от величины  $K_{\phi}$  (по [5, 35, 38, 41]).

Точки — частные пробы пород; вертикальные линии с ограничениями — средние значения по типам пород (по [35]); штриховая линия — тренд изменения зависимости Ni/Cu от  $K_{\phi}$ .

преимущественно среди темноцветных силикатных минералов (коэффициенты распределения никеля ( $K_{Me}$ ) значительно превышают единицу в пользу минеральных фаз [8, 61; и др.] при отчетливой тенденции их увеличения с ростом магнезиальности минералов [46]). В связи с такой особенностью на всех этапах эволюции магм, включая этап их генерации, никель (а вместе с ним и кобальт) накапливается в магнезиальных членах серий, в то время как железистые породы характеризуются минимальными его концентрациями (рис. 2). Четкая зависимость содержания никеля от величины  $K_{\phi}$  еще раз подчеркивает преобладание процессов фракционирования при формировании базит-гипербазитовых ассоциаций. В то же время при рассмотрении геохимии никеля нельзя игнорировать его возможную сульфидную форму нахождения. Если в породах только с аксессуарной сульфидной вкрапленностью поведение никеля определяется главным образом процессами фракционирования, то при наличии повышенного количества серы картина распределения никеля, как и других халькофильных элементов, заметно усложняется. Действительно, для ряда формаций однозначно устанавливается смещение форм его нахождения в сторону уменьшения силикатной формы при увеличении валового содержания серы в породах. Например, в базальтах и нерудоносных дифференциальных траппах Сибирской платформы количество силикатного никеля составляет 70—90% от его валового содержания, а в массивах, несущих сульфидное оруденение, — не более 10—20% [41]. Не случайно поэтому данные фазового анализа показывают достаточно отчетливую тенденцию увеличения количества несиликатного (т. е. главным образом сульфидного) никеля с ростом содержания серы в породах как основного, так и ультраосновного состава (рис. 3).

Хотя поведение меди в отличие от поведения никеля более сложно [41] и для нее типична преимущественно сульфидная форма нахождения, наблюдается отчетливое накопление меди в поздних, относительно низкотемпературных породах. Специфика поведения этого элемента определяется затруднительностью его вхождения в силикатные кристаллические фазы, в том числе ранние магнезиальные, в связи с чем при малых концентрациях серы медь остается мобильной до конца кристаллизации. В подтверждение такой особенности на рис. 4 показано (правда, на основе ограниченных материалов) изменение отношений Ni/Cu в «эволюционном ряду» базитов — ультрабазитов. Данное отношение в ультрабазитах почти на порядок выше по сравнению с базитами. Однако, как и для никеля, в случае повышенных концентраций серы поведение меди существенно изменяется, вплоть до образования максимумов ее концентраций, сопряженных с магнезиальными

ми породами. Такая особенность характерна, например, для дифференцированных траппов, преимущественно для рудоносных интрузий [53].

Приведенные эмпирические данные показывают, что характер, а также, вероятно, и масштабы концентрирования халькофильных элементов существенным образом определяются поведением серы. При малых ее концентрациях в исходных расплавах все элементы, в том числе обладающие высоким сродством к сере, рассеиваются в основном среди силикатных минералов или акцессорных сульфидных фаз, при больших содержаниях они концентрируются преимущественно в сульфидных фазах. В первую очередь это определяется несравненно большими коэффициентами распределения халькофильных элементов в пользу сульфидных фаз по сравнению с силикатными минералами. Так, если  $K_{Ni}^{Fo-Liq}$  для температур магматического процесса оценивается величинами порядка 5—10 [8, 61], то  $K_{Ni}^{FeS-Liq}$  для тех же условий составляет 35—60, а  $K_{Cu}^{FeS-Liq}$  — 53—123 [6] и, возможно, больше [73]. Поэтому поведение халькофильных элементов в процессах эволюции силикатных систем практически невозможно интерпретировать без одновременного рассмотрения поведения серы, также в рамках модели фракционирования. Детально этот вопрос освещен в недавно опубликованной обобщающей работе [5], в связи с чем мы остановимся только на ключевых моментах геохимии серы в основных и ультраосновных породах.

На рис. 5 показана «зависимость» содержаний серы в породах и комплексах различных формационных типов от коэффициента фракционирования. Отчетливо устанавливается, что как для основных, так и для ультраосновных пород для серы (в отличие от халькофильных элементов) не наблюдается коррелятивных связей с величиной  $K_{\phi}$ . Такая особенность определяется несколькими причинами. Из экспериментальных данных (см. таблицу) видно, что растворимость серы в расплавах, близких по составу к природным магмам, незначительна. Для базальтоидных систем она оценивается величинами 0,10—0,15 мас. % и несколько выше для ультраосновных расплавов. Но даже и эти низкие величины превышают наиболее типичные содержания серы в большинстве изверженных пород, что является следствием их недосыщенности серой. С другой стороны, сера находится в изверженных горных породах преимущественно в суль-

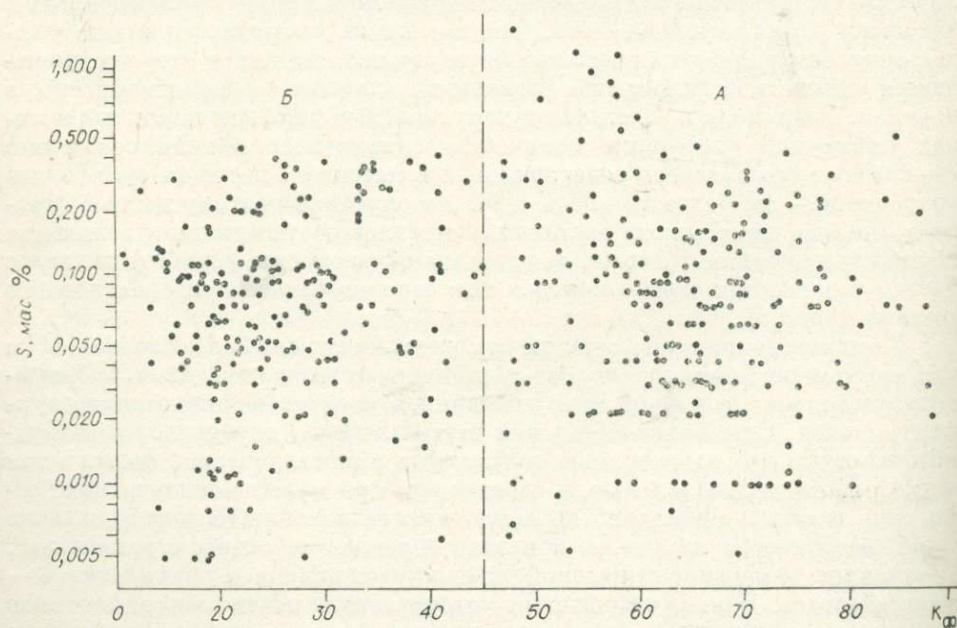


Рис. 5. Отсутствие взаимосвязи между содержанием S и  $K_{\phi}$  для пород основного (А) и ультраосновного (Б) состава (по [5] с дополнениями).

Экспериментальные данные по растворимости серы в расплавах различного состава

Состав расплава, системы	T, °C	P <sub>O<sub>2</sub></sub> , атм; f <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>общ</sub> , атм	Растворимость S, мас. %	Источник
Кислый	1200	Буфер C-CO-CO <sub>2</sub>	1	0,014	[32]
Нефелиновый сиенит	1200	Буфер C-CO-CO <sub>2</sub>	1	0,029	[32]
Апайтовый нефелиновый сиенит	1200	Буфер C-CO-CO <sub>2</sub>	1	0,76	[32]
Средний	1250—1300	10 <sup>-2,45</sup> —10 <sup>-11,8</sup>	1	0,001—0,040	[66]
Основной	1200	10 <sup>-9,08</sup>	1	0,104	[58]
	1400—1600	?	1	0,03	[34]
	1000—1500	10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-10</sup>	1	0,071—0,217	[7]
	1250—1300	10 <sup>-2,45</sup> —10 <sup>-11,8</sup>	1	0,001—0,110	[66]
	1200	10 <sup>-6,06</sup> —10 <sup>-10,92</sup>	1	0,04—0,33	[63]
	1200	10 <sup>-10,50</sup> —10 <sup>-11,50</sup>	1	0,13—0,15	[57]
Ультраосновной	1450	10 <sup>-9,2</sup> —10 <sup>-10,4</sup>	1	0,008—0,186	[74]
Na <sub>2</sub> O — SiO <sub>2</sub>	1250	10 <sup>-8</sup> —10 <sup>-12</sup>	1	0,017—0,053	[71]
FeO—SiO <sub>2</sub>	1350—1500	10 <sup>-7</sup> —10 <sup>-8</sup>	1	0,017—0,066	[60]
FeS—FeO—SiO <sub>2</sub> — —K <sub>2</sub> O—H <sub>2</sub> O—CO <sub>2</sub>	750	Буфер магнетит- пирротин	1000—10000	0,14—2,09	[48]
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1065	Буфер C-CO-CO <sub>2</sub>	30000	1,0—1,5	[70]
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1065	Буфер C-CO-CO <sub>2</sub>	30000	0,3—0,5	[70]

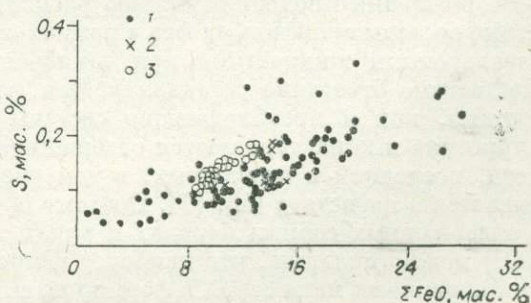
фидной форме и не входит в состав ни одного из породообразующих минералов. Эксперименты показывают, что она практически не сохраняется в растворенном виде и при стекловании расплавов [7]. Следовательно, процессы дифференциации природных магматических систем, в основе которых лежат механизмы фракционирования, не могут приводить к существенному концентрированию серы ни на ранних, ни на поздних этапах их эволюции. Лишь для насыщенных серой магм (а в природных первичных расплавах это, вероятно, чрезвычайно редкое явление) наблюдается взаимосвязь серы с петрохимическими параметрами. Однако в этом случае обогащаются серой наиболее железистые, т. е. относительно низкотемпературные породы (рис. 6), поскольку ее растворимость в силикатных расплавах (в соответствии с экспериментальными данными) лимитируется в основном содержанием железа [5].

Таким образом, геохимическая история халькофильных элементов и серы в процессах эволюции природных магматических систем является существенно различной. В первую очередь это определяется, по-видимому, индифферентностью серы к процессам фракционирования и недосыщенностью серой базальтоидных магм.

Отметим, что в пределах формаций при сходных петрохимических параметрах рудоносные интрузии от нерудоносных отличаются прежде всего высокими содержаниями серы. Например, для Талнахской группы интрузий (Сибирская платформа) среднее количество серы, даже без учета

Рис. 6. Изменения содержаний серы в природных и синтетических расплавах основного состава для условий насыщения.

1 — экспериментальные данные Д. Хейтона и др. [63]; 2 — то же, по А. И. Альмухамедову и др. [71]; 3 — данные Е. Метьюза [68] для глубоководных океанических базальтов,



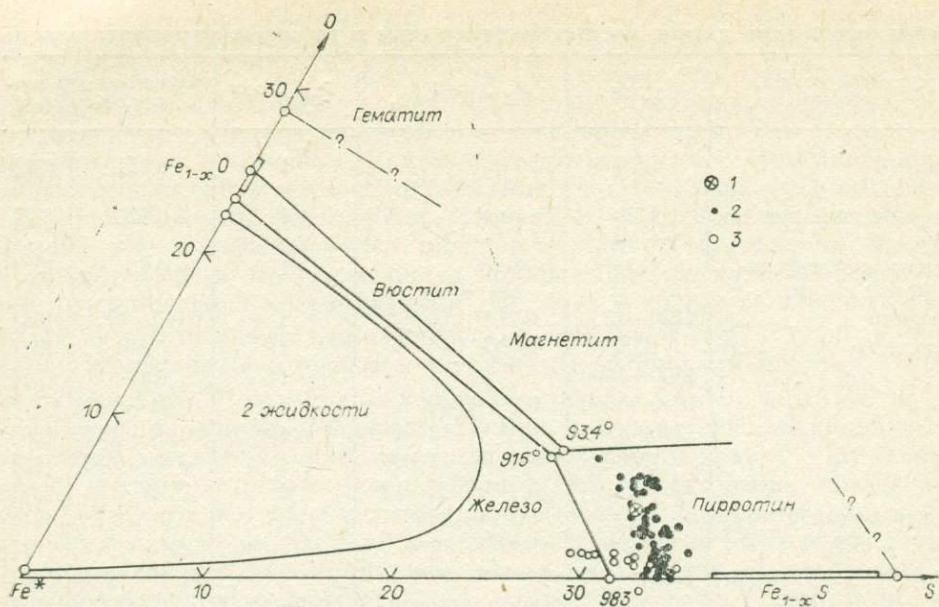


Рис. 7. Составы сульфидных фаз в рамках системы  $Fe-S-O$ , равновесных с базальтовыми расплавами.

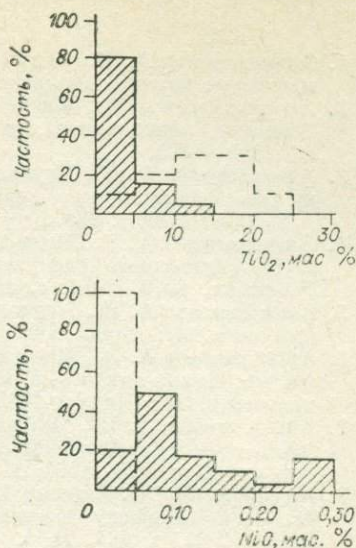
1 — вулкан Килауэа [45]; 2 — Срединно-Атлантический хребет в районе FAMOUS [59]; 3 — экспериментальные данные о взаимодействии базальтовых расплавов с серосодержащими фазами [4]. Поля устойчивости фаз в системе  $Fe-S-O$  даны по А. Налдрету [72];  $Fe^*$  — сумма железа и никеля.

сплошных сульфидных руд, составляет 0,71—1,17 мас. % [9, 40]. Это почти на порядок больше возможной ее растворимости в базитовых магмах (см. таблицу). Естественно, что в рудоносных интрузиях халькофильные элементы находятся преимущественно в сульфидной форме.

Возникает вопрос, может ли происходить насыщение расплавов серой с образованием несмешивающейся сульфидной жидкости на собственно магматической стадии и, если может, то на каком этапе эволюции первичных магм? Ликвационный механизм, в соответствии с которым предполагается концентрирование сульфидных фаз в промежуточных очагах или камере внедрения [17], в связи с новыми данными по геохимии серы [3] вряд ли является ответственным за формирование промышленных месторождений. Это обусловлено как низкими содержаниями серы в мантийных породах [21], в связи с чем наблюдается систематическое недосыщение генерируемых магм, так и малой растворимостью серы в базитовых расплавах, что не обеспечивает наблюдаемого баланса вещества в рудоносных массивах. Эти же два момента противоречат, на наш взгляд, и гипотезе формирования первичных магм, изначально обогащенных несмешивающейся сульфидной жидкостью [33].

Детальное изучение сульфидно-силикатных систем, как на примерах природных объектов, так и на основе экспериментальных исследований, дает основание утверждать, что сульфидные фазы многих медно-никелевых месторождений проходили стадию расплава [5]. На рис. 7 приведены валовые составы сульфидных фаз в рамках системы  $Fe-S-O$ , равновесных с базальтовыми жидкостями при температурах магматического процесса. Достаточно отчетливо устанавливается, что практически все приведенные составы, как и преобладающие составы  $Cu-Ni$  руд, попадают в поле пирротина и характеризуются содержанием некоторого количества кислорода, последний в природных, в том числе и рудных, ассоциациях связывается в магнетите [45, 47]. Поэтому (с учетом данных по изотопии серы в изверженных горных породах и рудах медно-никелевых месторождений [20]) можно полагать, что наиболее непротиворечивой гипотезой насыщения первичных магм серой и формирования несмешивающейся сульфидной

Рис. 8. Гистограмма содержаний Ti и Ni в аксессуарных (штриховые линии) и ассоциирующих с сульфидными фазами (сплошные линии) магнетитах сульфидно-силикатных систем (по данным [5, 39, 47]).



жидкости является гипотеза магматической сульфуризации [3]. Согласно этой гипотезе, сульфуризация протекает, вероятней всего, на втором этапе эволюции магм, после их выплавления из мантии, на пути следования расплава к камере внедрения. Источником серы, в отличие от рудных компонентов, в этом случае являются коровые породы [6, 49]. Изучение конкретных месторождений показывает, что они в основном характеризуются сложной историей формирования, в которой несомненно участвовали и постмагматические процессы [19]. Особенно это свойственно месторождениям, ассоциирующим с породами древних комплексов. Одним из критериев проявления собственно магматических процессов в первичном концентрировании рудных элементов по механизму магматической сульфуризации может быть состав магнетитов, парагенных сульфидным рудам, на что впервые обратили внимание Б. Скиннер и Д. Пек [45]. На рис. 8 приведены гистограммы содержания никеля и титана в аксессуарных магнетитах основных пород и магнетитах медно-никелевых руд некоторых месторождений. В соответствии с этими данными для магнетитов сульфидных руд типичными являются повышенные концентрации никеля и пониженные титана, что не характерно для магнетитов месторождений других типов, в частности постмагматических [11]. Такая особенность состава окисно-рудных фаз находит объяснение, по-видимому, только в рамках кристаллизации их из первично-гомогенного существенно сульфидного расплава, равновесного с железосодержащими магмами [45]. Для окончательного решения этого вопроса требуются, однако, прямые экспериментальные исследования распределения титана и никеля между магнетитом и пирротинном в широком температурном интервале.

## ВЫВОДЫ

1. Поведение халькофильных элементов в процессах эволюции магматических систем двояко. При малых содержаниях серы в исходных расплавах они распределяются среди силикатных и окисно-рудных минералов и, в соответствии с фракционным характером дифференциации первичных магм, обогащают либо магнезиальные (Ni, Co), либо железистые (Cu) породы. При высоких концентрациях серы халькофильные элементы концентрируются главным образом в сульфидных фазах.

2. Первичные магматические расплавы являются недосыщенными серой. Их насыщение определяется, вероятней всего, магматической сульфуризацией, которая приводит к формированию несмешивающейся сульфидной жидкости уже после выплавления расплавов в зонах магмообразования.

3. Поскольку сульфидная жидкость, равновесная с базальтоидными расплавами, характеризуется специфическим составом, имеются предпосылки определения температурных режимов кристаллизации парагенных окисных и сульфидных фаз на основе коэффициентов распределения металлов (в частности, никеля и титана) между ними.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Альмухамедов А. П. Некоторые черты докамерной дифференциации базальтовой магмы (на примере сибирских траппов).— Геол. и геофиз., 1972, № 1, с. 43—52.
2. Альмухамедов А. П., Жюто Т., Матвеев В. В., Эйсен Дж. Р., Кашицев Л. Г. Геохимия низкотемпературных толеитов Красного моря.— Геохимия, 1982, № 42, с. 1860—1873.
3. Альмухамедов А. П., Медведев А. Я. Сульфуризация — один из возможных механизмов формирования сульфидных медно-никелевых месторождений.— Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 4, с. 965—968.
4. Альмухамедов А. П., Медведев А. Я. Экспериментальное исследование взаимодействия силикатного расплава основного состава с серосодержащими фазами.— Геохимия, 1979, № 1, с. 18—29.
5. Альмухамедов А. П., Медведев А. Я. Геохимия серы в процессах эволюции основных магм. М.: Наука, 1982. 148 с.
6. Альмухамедов А. П., Медведев А. Я. Источники серы и рудных элементов в сульфидных медно-никелевых месторождениях.— В кн.: Флюиды в магматических процессах. М.: Наука, 1982, с. 280—292.
7. Альмухамедов А. П., Медведев А. Я., Соломонова Л. А., Тароев В. К. Растворимость серы в основных силикатных расплавах и некоторые геохимические следствия.— Геохимия, 1974, № 11, с. 1672—1681.
8. Арутюнян Л. А., Саргсян Г. О. Экспериментальное исследование распределения Ni, Co и Mn между фазами в системах Fo—Ab и Fo—Di—Ab—An.— Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 1, с. 159—164.
9. Архипова А. П. Геохимическая характеристика интрузивных траппов Норильского плато. Л.: Недра, 1975. 136 с.
10. Бонатти Э., Гонорец Х., Феррара Г. Перидотит-габбро-базальтовый комплекс экваториальной части Средиземно-Атлантического хребта.— В кн.: Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М.: Мир, 1973, с. 9—24.
11. Борисенко Л. Ф., Лавин А. В. О концентрациях элементов-примесей в титаномagnetите и magnetите месторождений различных типов.— Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 6, с. 1441—1444.
12. Вахрушев В. А. Рудные минералы изверженных пород и их значение при петрологических исследованиях. Новосибирск: Наука, 1973. 123 с.
13. Гаврилова С. И. Петролого-минералогические особенности гипербазитов Пай-Ер. М.: Наука, 1977. 146 с.
14. Геохимические особенности основных и ультраосновных интрузивных комплексов Украинского щита/Бурцева Э. А., Ильвицкий М. М., Колбанерев Р. В. и др. Л.: Недра, 1976. 152 с.
15. Глазунов О. М., Корпаков Ю. Н., Стамборовский Н. Н., Пятов О. П., Шестаков Ю. Г., Фролова Л. П. Геохимическая характеристика и сопоставление габброидов Саяно-Байкальской складчатой области.— В кн.: Геохимия редких элементов в ультраосновных и основных комплексах Восточной Сибири. М.: Наука, 1973, с. 82—109.
16. Глазунов О. М., Сутурин А. Н., Глазунова А. Д., Мехоношин А. С. Генезис и геохимические особенности пироксенитов Восточного Саяна.— В кн.: Геохимия редких элементов в ультраосновных и основных комплексах Восточной Сибири. М.: Наука, 1973, с. 56—81.
17. Годлевский М. Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 68 с.
18. Горбачев Н. А., Некрасов П. Я. О содержании серы в силикатных расплавах системы FeS—FeO—SiO<sub>2</sub>—K<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> при давлении 1, 5 и 10 кбар.— В кн.: Проблемы петрогенезиса и рудообразования, корреляция эндогенных процессов. (Тезисы докладов.) Иркутск, 1979, с. 25.
19. Горбунов Г. П. Геология и генезис сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. М.: Недра, 1968. 352 с.
20. Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
21. Гриненко В. А., Дмитриев Л. В., Мигдисов А. А., Шараськин А. Я. Содержание и изотопный состав серы в магматических и метаморфических породах срединных океанических хребтов.— Геохимия, 1975, № 2, с. 199—206.
22. Грудшин М. П. Петрография Нюрундуканского и Довыренского габбро-перидотитовых массивов (Северное Прибайкалье).— В кн.: Петрография Восточной Сибири. Т. III. М.: Наука, 1965, с. 5—112.
23. Гурулев С. А. Геология и условия формирования Июко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М.: Наука, 1965. 122 с.
24. Дмитриев Л. В. Геохимия и петрология коренных пород срединных океанических хребтов. Автореф. докт. дис. М., 1973. 45 с.
25. Дмитриев Л. В., Соболев А. В., Суцеская Н. М. Условия формирования первичного расплава океанических толеитов и вариации его состава.— Геохимия, 1979, № 2, с. 163—178.
26. Золотухин В. В. Об источнике вещества медно-никелевых сульфидных руд.— В кн.: Природа растворов и источники рудообразующих веществ эндогенных месторождений. Новосибирск: Наука, 1979, с. 4—15.
27. Зоненшайн Л. П., Кузьмин М. И. Хан-Тайширский офиолитовый комплекс За-

- падной Монголии и проблема офиолитов.— Геотектоника, 1978, № 1, с. 19—42.
28. Иодер Г. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965. 248 с.
  29. Колман Р. Г. Офиолиты. М.: Мир, 1979. 262 с.
  30. Коптев-Дворников Е. В., Ярошевский А. А., Френкель М. Я. Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава.— Геохимия, 1979, № 4, с. 488—508.
  31. Корнаков Ю. Н., Глазунов О. М., Фролова Л. П. Основные черты геохимии Идарского белогорья (Восточный Саян).— В кн.: Геохимия редких элементов в ультраосновных и основных комплексах Восточной Сибири. М.: Наука, 1973, с. 33—55.
  32. Кузнецова С. Я., Кригман Л. Д. Растворимость серы в силикатных расплавах — моделях природных магм.— Геохимия, 1978, № 2, с. 238—247.
  33. Лихачев А. П. Об условиях образования рудосносных и безрудных магм базит-гипербазитового состава.— Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 447—450.
  34. Лихачев А. П., Кукоев В. А. О плавлении и фазовых отношениях в сульфидных, силикатных и сульфидно-силикатных системах.— Геол. рудн. месторожд., 1973, т. 25, № 5, с. 32—45.
  35. Ляхницкая П. В., Туганова Е. В. Региональные и локальные закономерности размещения медно-никелевых сульфидных месторождений. Л.: Недра, 1977. 78 с.
  36. Маракушев А. А., Безмен Н. И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М.: Наука, 1972. 229 с.
  37. Масайтис В. Л. Петрология Аламджахской трапшовой интрузии (бассейн р. Вилюй). Л.: Гостеолтехиздат, 1958. 135 с.
  38. Медведев А. Я., Альмухамедов А. И. Геохимическая характеристика Чинейского габбро-анортозитового массива (Забайкалье).— Геол. и геофиз., 1983, № 4, с. 62—70.
  39. Медно-никелевые руды в гранулитовом комплексе/Яковлев Ю. Н., Яковлева А. К., Балобонин Н. Л., Орсов Д. А. Л.: Наука, 1979. 208 с.
  40. Наторхин И. А., Архипова А. И., Батуев Б. Н. Петрология Талнахских интрузий. Л.: Недра, 1977. 236 с.
  41. Нестеренко Г. В., Альмухамедов А. И. Геохимия дифференцированных трапфов (Сибирская платформа). М.: Наука, 1973. 198 с.
  42. Пейве А. В., Богданов Н. А., Книппер А. Л., Перфильев А. С. Офиолиты: современное состояние и задачи исследований.— Геотектоника, 1977, № 6, с. 4—14.
  43. Рингвуд А. Е. Состав и петрология мантии земли. М.: Недра, 1981. 584 с.
  44. Рябчиков И. Д., Богатиков О. А., Пилоян Г. О., Бабанский А. Д. Первичные магмы серий океанических толетов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 8, с. 5—20.
  45. Скиппер Б. И., Пек Д. Л. Несменяющийся сульфидный расплав с острова Гавайи.— В кн.: Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1973, с. 195—207.
  46. Смирнова Н. П., Нестеренко Г. В., Альмухамедов А. И. О формах нахождения никеля и кобальта в основных породах.— Геохимия, 1968, № 4, с. 411—421.
  47. Сульфидные медно-никелевые руды порильских месторождений/Генкин А. Д., Дистлер В. В., Гладышев Г. Д. и др. М.: Наука, 1981. 234 с.
  48. Сутурин А. Н., Глазунов О. М., Фролова Л. П. Геохимия и петрология Улан-Сарьдагского дунитового массива.— В кн.: Геохимия редких элементов в ультраосновных и основных комплексах Восточной Сибири. М.: Наука, 1973, с. 7—32.
  49. Урванцев Н. Н. Геолого-тектонические факторы становления медно-никелевых месторождений севера Средней Сибири.— Геол. и геофиз., 1982, № 1, с. 64—69.
  50. Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М.: Мир, 1970. 552 с.
  51. Чернышов Н. М., Бочаров В. Л., Фролов С. М. Гипербазиты КМА. Воронеж: изд. Воронежск. ун-та, 1981. 252 с.
  52. Щербина В. В. К геохимии сульфидной серы: взаимосвязь сульфидов и окислов.— Геохимия, 1969, № 5, с. 536—540.
  53. Al'mukhamedov A. I. Factors of concentration of chalcophile elements in the evolution of plateau-basaltic magmas.— J. Geol. Soc. India, 1980, v. 21, N 2, p. 57—74.
  54. Barnes S. J., Coats C. J. A., Naldrett A. G. Petrogenesis nickel sulfid-komatiit association: the Kating Sill, Ungava, Quebec.— Econ. Geol., 1982, v. 7, N 3, p. 576—591.
  55. Bowen N. L. The evolution of the igneous rocks. Princeton Univ. Press, 1928, 332 p.
  56. Bryan W. B., Moore J. G. Compositional variations of young basalts in the Mid-Atlantic Ridge rift valley near lat 36°49' N.— Geol. Soc., Amer. Bull., 1977, v. 88, N 4, p. 556—570.
  57. Buchanan D. L., Nolan J. Solubility of sulfur and sulfide immiscibility in synthetic tholeiitemelts and their relevance to Bushveld complex rocks.— Can. Mineral., 1979, v. 17, N 2, p. 483—494.
  58. Connoly J. W. D., Haughton D. R. The valence of sulfur in glass of basaltic composition formed under conditions of low oxidation potential.— Am. Mineral., 1972, v. 57, N 9/10, p. 1515—1517.
  59. Czamanske G. K., Moore J. G. Composition and phasechemistry of sulfide globules in basalt from Mid-Atlantic Ridge rift valley near 37° N lat.— Geol. Soc. Amer. Bull., 1977, v. 88, N 4, p. 587—599.
  60. Fincham C. J. B., Richardson F. D. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts.— Proc. Roy. Soc., 1954, v. 223, N 1152, p. 40—62.

61. Fleet M. E., Mac Rae N. D., Osborne M. D. The partition of nickel between olivine, magma and immiscible sulfide liquid.— *Chem. Geol.*, 1981, v. 32, N 1/2, p. 119—127.
62. Flower M. F. J. Accumulation of calcic plagioclase in oceanridge tholeiite: an indication of spreading rate?— *Nature*, 1980, v. 287, N 5782, p. 530—532.
63. Haughton D. R., Roeder P. L., Skinner B. J. Solubility of sulfur in mafic magmas.— *Econ. Geol.*, 1974, v. 69, N 4, p. 451—467.
64. Jutean T. La naissance de la croûte océanique.— *Geophysique*, 1980, v. 11, N 117, p. 1374—1383.
65. Jutean T., Eissen J. P., Francheteau J. e. a. Homogeneous basalts from the East Pacific Rise at 21°N: steady state magma reservoirs at moderately fast spreading centers.— *Oceanol. Acta*, 1980, v. 3, N 4, p. 487—503.
66. Katsura S., Nagashima T. Solubility of sulfur in some magmas at 1 atmosphere.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1974, v. 38, N 4, p. 517—521.
67. Macdonald G. A., Katsura T. Chemical composition of Hawaiian lavas.— *J. Petrol.*, 1964, v. 5, N 1, p. 82—133.
68. Mathez E. A. Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine basalt glass.— *J. Geophys. Res.*, 1976, v 81, N 23, p. 4269—4276.
69. Moutte J. Chromite deposits of Tiebaghi ultramafic massif, New Caledonia.— *Econ. Geol.*, 1982, v. 77, N 3, p. 576—591.
70. Mysen B. O., Popp R. K. Solubility of sulfur in  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  melt at high pressure and temperature with controlled  $\text{fO}_2$  and  $\text{fS}_2$ .— *Am. Mineral.*, 1980, v. 280, N 1, p. 78—92.
71. Nagashima S., Katsura T. The Solubility of sulfur in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  melts under various oxygen partial pressures at 1100, 1250 and 1350°C.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, N 10, p. 3099—3103.
72. Naldrett A. J. A portion of system Fe—S—O between 900 and 1080°C to sulfide ore magmas.— *J. Petrol.*, 1969, v. 10, N 2, p. 171—201.
73. Rajamani V., Naldrett A. J. Partitioning of Fe, Co, Ni and Cu between sulfide liquid and basaltic melts and composition of Ni—Cu sulfide deposits.— *Econ. Geol.*, 1978, v. 73, N 1, p. 82—93.
74. Shima H., Naldrett A. J. Solubility of sulfur in an ultramafic melt and relevance of system Fe—S—O.— *Econ. Geol.*, 1975, v. 70, N 5, p. 960—967.
75. Wager L. R., Mitchell R. L. The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma — a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1951, v. 1, N 3, p. 131—207.
76. Wilson A. H. The geology of great «Dyke», Zimbabwe: The ultramafic rocks.— *J. Petrol.*, 1982, v. 23, № 2, p. 240—292.

—◆—

П. И. Дорогокупец, И. К. Карпов

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАСПОРА, ПИРОФИЛЛИТА И КАОЛИНИТА

Система  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  имеет важное значение для понимания процессов метаморфизма, выветривания и гидротермальных изменений горных пород и в то же время является одной из модельных систем по приложению различных методов согласования термодинамических свойств минералов [2, 8, 9, 30, 31, 33, 64, 65].

Ниже в табличной форме приведены входные экспериментальные данные и рассматриваются имеющиеся термохимические определения, использованные в модели согласования, приводятся результаты оптимального согласования термодинамических свойств диаспора, пирофиллита и каолинита и сопоставления полученных данных с литературными.

По экспериментальным данным определены свободные энергии реакций для каждой экспериментальной точки (табл. 1). Эти величины включены в систему ограничений модели согласования термодинамических свойств диаспора, пирофиллита и каолинита.

Е. Кингом и У. Уэллером [40] измерена низкотемпературная теплоемкость и рассчитана стандартная энтропия диаспора:  $35,23 \pm \pm 0,13$  Дж/(моль·К). Недавно Д. Перкинс и др. [48] выполнили переопределение теплоемкости диаспора при более низких температурах и рассчитали термодинамические функции диаспора в интервале 5—510 К. По дан-

ным Д. Перкинса и др.  $S_{298}^0$  (Дс) = 35,34 Дж/(моль·К). Пределы двухсторонних ограничений на энтропию диаспора определяем с учетом этих данных:  $35,1 \leq S_{298}^0 \leq 35,47$  Дж/(моль·К).

Обработка данных [48] приводит к следующему уравнению теплоемкости диаспора:

$$C_p^0 = 49,44 + 57,82 \cdot 10^{-3} T - 11,86 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298 - 510 \text{ К}, S_R = \pm 0,23 \text{ Дж/(моль·К)}),$$

которое используется в настоящей работе.

Стандартная энтропия пирофиллита известна:  $S_{298}^0 = 236,8 \pm \pm 2,1$  Дж/(моль·К) [41]. Р. Роби и др. [53] из определений теплоемкости пирофиллита в интервале 15—375 К получили более высокое значение стандартной энтропии:  $239,4 \pm 0,4$  Дж/(моль·К). Это значение с соответствующими двухсторонними ограничениями включено в модель согласования. О. Л. Кусковым [12] определена теплоемкость пирофиллита до температуры 773 К, которая в пределах 5% согласуется с более поздними определениями Р. Роби и др. [44, 45, 53]. Надо отметить, что Р. Роби и др. [45] приводят ошибочное уравнение. Нами проведена повторная обработка данных [45] и получено следующее уравнение теплоемкости пирофиллита:  $C_p^0 = 218,77 + 507,1 \cdot 10^{-3} T - 46,83 \cdot 10^5 T^{-2} - 264,35 \cdot 10^{-6} T^2$  (298—700 К),  $S_R = \pm 1,73$  Дж/(моль·К).

Согласно [40], стандартная энтропия каолинита равна  $203,05 \pm \pm 1,26$  Дж/(моль·К). Недавно Е. Г. Куковский и др. [11] в тезисной форме сообщили об измерении теплоемкости нескольких образцов каолинита в интервале 2—300 К. По этим данным стандартная энтропия каолинита меняется от 198,8 до 202,3 Дж/(моль·К). В модель согласования включены данные [40] с соответствующими ограничениями. Теплоемкость каолинита в интервале 100—400°C впервые определена О. Л. Кусковым и Н. И. Хитаровым [13] методом теплового анализа и в пределах 3% согласуется с недавними измерениями теплоемкости, выполненными Б. Хемингуэем и др. [35] в интервале 340—600 К. Нами используется рекомендованное Б. Хемингуэем и др. [35] уравнение теплоемкости каолинита:

$$C_p^0 = 1430,26 - 788,5 \cdot 10^{-3} T + 83,341 \cdot 10^5 T^{-2} + + 303,4 \cdot 10^{-6} T^2 - 1851,58 \cdot 10 T^{-0,5}.$$

Эмпирические оценки теплоемкости [33] и энтропии [48] каолинита завышены в области 500—800 К на 5—15%.

Система ограничений в модели согласования базируется на уравнениях реакций, представленных в табл. 1, и включает 51 уравнение с шестью неизвестными:  $\Delta G_{f,298}^0$  и  $S_{298}^0$  диаспора, пирофиллита и каолинита. Уравнения теплоемкости включены в систему в детерминированном виде, ограничения на стандартную энтропию рассматривались выше. Двухсторонние ограничения на стандартную энергию Гиббса каолинита введены в соответствии с рекомендациями [34]:  $-3802025 \leq \Delta G_{f,298}^0 \leq \leq -3796675$  Дж/моль, пирофиллита и диаспора — в соответствии с нашими более ранними данными [2, 7]:  $-5270800 \leq \Delta G_{f,298}^0$  (Пф)  $\leq \leq -5266600$  Дж/моль и  $-922580 \leq \Delta G_{f,298}^0$  (Дс)  $\leq \leq -920480$  Дж/моль.

В ходе оптимизационных расчетов было выполнено более 10 итерационных циклов. На первой итерации чебышевское отклонение превышало 14 кДж/моль. Анализ двойственного решения и невязок между входными значениями  $\Delta G_T^0$  и вычисленными  $\Theta_{\hat{y}}$  показал, что ошибка содержится в реакции 35 (см. табл. 1). Исправление  $\Delta G_T^0$  этой реакции снизило чебышевское отклонение более чем в два раза. Далее были исправлены  $\Delta G_T^0$  ряда других реакций (7, 8, 20, 21—26, 32—35), благодаря чему чебышевское отклонение составило около 2 кДж/моль. Дальнейшее снижение

Входные экспериментальные данные ( $T, P_{H_2O}$ ), входные  $\Delta(G_T^0)$  и рассчитанные по согласованным данным ( $\Theta\hat{y}$ ) значения свободных энергий реакций в системе  $SiO_2-Al_2O_3-H_2O$

№ реакции	№ п/п	Реакция	T, °C	P, кбар	Источник	Дж/моль		
						$\Delta G_T^0$	$\Theta y$	$\Delta G_T^0 - \Theta\hat{y}$
1	1	2Дс = Кр + H <sub>2</sub> O	398,5±9,5	1,75	[28]	-31130±860	-31676	546
	2		404±7	2,4	[28]	-32450±650	-32589	139
	3		419±7	3,5	[28]	-35077±680	-35076	-1
	4		425,5±8,5	4,8	[28]	-37216±850	-36484	-732
	5		461,5±6,5	7	[28]	-42489±550	-42129	-360
	6		475±10	10	[61]	-46250±970	-44396	-1854
	7		500±10	15	[61]	-52207±990	-48392	-3815
	8		520±10	20	[61]	-57215±1000	-51640	-5575
	9		575±10	17,5	[46]	-61265±1000	-60522	-743
	10		630±10	22	[46]	-69348±1000	-69277	-71
	11		394±10	1	[37]	-29648±860	-30927	1279
2	12	Пф = Анд + 3Кв + H <sub>2</sub> O	381±11	2,4	[29]	-30761±1020	-30416	-345
	13		400±5	3,5	[29]	-33949±480	-33494	-455
	14		420±5	4,8	[29]	-37361±500	-36724	-637
	15		460±5	7	[29]	-43585±430	-43173	-412
	16		410±15	1,8	[39]	-32530±1350	-35109	-2579
	17		430±15	3,9	[39]	-37215±1430	-38338	-1123
	18		366±10	1	[37]	-27363±860	-27983	620
	19		400±15	1	[36]	-30352±1290	-33494	3142
	20		487±5	2	[18]	-39541±420	-47516	7975
	21		513±10	6,9	[18]	-48467±950	-51689	3222

3	22	$\text{Пф} = \text{Дис} + 3\text{Кв} + \text{Н}_2\text{O}$	512±10	7	[18]	-43334±930	-48461	5127
	23		528±10	12	[18]	-46201±970	-50874	4673
	24		505±5	5,88	[4]	-42224±460	-47405	5181
	25		560±10	17	[46]	-49457±1000	-55704	6247
	26		570±10	20	[46]	-51103±1010	-57211	6108
4	27	$0,25\text{Пф} + 1,5\text{Дс} = \text{Анд} + \text{Н}_2\text{O}$	367±17	2,4	[29]	-29747±1600	-29319	-428
	28		383±10	3,5	[29]	-32752±900	-31978	-774
	29		406±6	4,8	[29]	-36601±600	-35789	-814
	30		445±3	7	[29]	-42969±320	-42213	-756
	31		337±10	1	[36]	-24877±920	-24313	-564
5	32	$0,25\text{Пф} + 1,5\text{Дс} = \text{Дис} + \text{Н}_2\text{O}$	535±5	12	[46]	-48275±490	-53560	5285
	33		555±5	22	[46]	-52036±530	-56586	4550
6	34	$\text{Пф} + 3\text{Кр} = 4\text{Дис} + \text{Н}_2\text{O}$	520±5	7	[46]	-35588±470	-50199	14611
7	35	$\text{Пф} + 3\text{Кр} = 4\text{Анд} + \text{Н}_2\text{O}$	370±10	0,98	[4]	-28657±880	-38493	9836
8	36	$\text{Кл} = \text{Дс} + 0,5\text{Пф} + \text{Н}_2\text{O}$	340±10	0,98	[4]	-24058±920	-25838	1780
	37		300±10	1	[37]	-20390±920	-20616	226
9	38	$0,6\text{Кл} = 0,2\text{Пф} + 0,4\text{Анд} + \text{Н}_2\text{O}$	364±12	1	[60]	-26653±1100	-28915	2262
	39		397±12	2	[60]	-30605±1100	-33688	3083
10	40	$\text{Кл} + 2\text{Кв} = \text{Пф} + \text{Н}_2\text{O}$	325±20	1	[57]	-22767±1840	-24540	1773
	41		345±10	2	[57]	-25126±950	-27120	2084
	42		375±15	4	[57]	-28619±1430	-31228	2609
	43		300±10	1	[50]	-20467±920	-21201	734
	44		273±10	1	[37]	-17892±950	-17595	-297
	45		301±14	1,05	[60]	-20581±1310	-21335	754
	46		309±13	2	[60]	-21714±1230	-22403	689
	47		340±10	0,5	[18]	-23791±900	-26543	2752
	48		360±10	1	[18]	-25946±880	-29218	3272
	49		390±10	2	[18]	-29253±910	-33215	3962
	50		405±5	6,9	[18]	-32050±480	-35200	3150
51	290	0,667	по [65]	-19222	-19513	291		

Примечание. Анд — андалузит, Дис — дистен, Дс — диаспор, Кв — кварц, Кл — каолинит, Кр — корунд, Пф — пирофиллит.

невязки до 1120 Дж/моль было обеспечено незначительной корректировкой остальных реакций. На последней итерации проведено зондирование интервалов неопределенности входных значений  $\Delta G_T^0$ , которые рассчитывались с учетом погрешности эксперимента, но ошибки простых веществ, окислов и базисных минералов не учитывались. Выполнено 53 испытания, среднее чебышевское отклонение составило 1690 Дж/моль. Средние по 53 испытаниям значения энергии Гиббса и энтальпии диаспора, пирофиллита и каолинита приводятся в табл. 2 (см. также [3]), причем стандартные энтропии равны соответственно  $35,15 \pm 0,04$ ,  $239,12 \pm 0,08$  и  $203,18 \pm 0,33$  Дж/(моль·К).

По полученным данным рассчитаны согласованные значения свободных энергий реакций  $\Theta_y$  и их невязки с исходными значениями эксперимента  $\Delta G_T^0$ . Невязки  $\Delta G_T^0 - \Theta_y$  приведены в табл. 1 и характеризуют соответствие каждой входной экспериментальной точки, пересчитанной по согласованным данным. Линия равновесия реакции дегидратации диаспора (см. табл. 1) находится в хорошем согласии с экспериментальными данными большинства авторов, особенно в области низких давлений. Весьма близки друг к другу данные по энтальпии и энергии Гиббса диаспора, рекомендованные разными авторами (см. табл. 2). Неоднократно проводилось обсуждение этих работ [17, 35]. Б. Хемингуэй и др. [47] в обработке данных [28] используют рассчитанную Х. Хаасом энтропию и функцию энергии Гиббса диаспора, которая оказалась существенно заниженной по сравнению с экспериментальной [48] (до 10 Дж/(моль·К) при  $T = 800$  К). Б. Хемингуэй и др. отмечают также довольно значительное систематическое расхождение энергии Гиббса диаспора, полученной по данным растворимости (см. табл. 2) и из высокотемпературных равновесных данных по [28].

Топология системы детально рассматривалась Х. Дзем [24] с привлечением петрографических, экспериментальных и термодинамических данных. Согласно Х. Дзю, бескварцевая неинвариантная точка имеет координаты  $340^\circ\text{C}$  и 2 кбар. Таким образом, имеют место стабильные реакции  $3 \text{ Пф} + 10 \text{ Дс} = 4 \text{ Кл} + 4 \text{ Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Кл} + 2 \text{ Дс} = 2 \text{ Al}_2\text{SiO}_5 + 3 \text{ H}_2\text{O}$  и  $3 \text{ Кл} = \text{Пф} + 2 \text{ Анд} + 5 \text{ H}_2\text{O}$  в области давлений меньше 2 кбар, причем опорные реакции (1, 2, 4, 10, см. табл. 1) не противоречат известным данным [28, 29, 36, 50].

Д. Перкинс и др. [48] рассмотрели четыре варианта топологии системы на базе различных экспериментальных данных. Сопоставив их с петрографическими данными, Д. Перкинс и др. пришли к выводу о несовместимости двух вариантов топологии на основе работ [39, 50, 57] с геологическими наблюдениями, тогда как два других варианта на основе данных [29, 50, 57] практически равнозначны с точки зрения описания природных парагенезисов.

Построенная по согласованным данным [3] фазовая диаграмма систем  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$  приведена на рис. 1, 2. Сходный вариант получили ранее В. Уолл и Э. Эссене [1, 63]. В области невысоких давлений к ней близки диаграммы Д. Перкинса и др. [48] (модель 4) и Дж. Хемли и др. [37]. Можно полагать, что систематическое исследование последних по растворимости минералов в воде внесло ясность в вопрос о топологии системы, по крайней мере для пирофиллита, каолинита, диаспора, андалузита конкретного состава [28, 29, 37].

Кратко рассмотрим термодинамические свойства каолинита и пирофиллита (см. табл. 2). Зен Е-ан [64] рассчитал термодинамические свойства пирофиллита по разным реакциям и получил два значения энергии Гиббса с разницей около 29 кДж/моль, что выходит за разумные пределы допустимых погрешностей эксперимента и расчета. Анализ термодинамических, экспериментальных и петрографических данных привел Зен Е-ана к предположению о значительной ошибке в энтальпии и энергии Гиббса полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , а ошибка в энтальпии образования каолинита им почти исключалась. Позже [65] он приводит две

## Энтальпия и энергия Гиббса диаспора пирофиллита и каолинита, Дж/моль

$\Delta H_f^0, 298$	$\Delta G_f^0, 298$	Источник
1	2	3
—AlOОН, диаспор		
—	—918390±2090	[25]
—999641±710 <sup>(1)</sup>	—921108	[25]
—	—914620±1670	[5]
—1002070±2200	—	[47]
—1003700±880 <sup>(1)</sup>	—	[47]
—999980±2200	—921320	[14]
—1000850±840	—922375±2070	[28]
—999680±840 <sup>(1)</sup>	—	[28]
—998680±1590	—920187±1590	[65]
—	—920060	[58]
—995040±1400	—916500±1380	[59]
—996090	—917580	[10]
—	—919940	[8]
—	—921525	[2,
—1002357	—922204	[21]
—1000585±5000	—922000±5000	[35, 54]
—992320	—913794	[33]
—999045 <sup>(3)</sup>	—920800 <sup>(3)</sup>	[33]
—	—918388	[5]
—999640±710	—921107	[17]
—999460±370	—920900±360	[30]
—999456±366	—920945±362	[31]
—	—920060	[55]
—998803	—920240±3800	[37]
—999760±82	—921191±82	Наши данные
Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> , пирофиллит		
—	—5280800	[16]
—	—5274940	[16]
—	—5266400±3350	[51]
—	—5263470	[64]
—5647145±6280	—5272677±6280	[65]
—5617440±5860	—5242970±5440	[12]
—5629150±10500	—5260960±1500	[29]
—5640032±3765	—5265980±2930	[29]
—	—5268070	[58]
—5616685±2635	—5242260±2680	[59]
—5640609	—5269936	[10]
—	—5270125	[8]
—	—5268700	[2, 7]
—5643367	—5268970	[21]
—5643300±4410	—5269384±4420	[54]
—5639800±4000	—5265900±4000	[35, 45]
—5628790	—5255090	[33]
—5642827 <sup>(3)</sup>	—5269100 <sup>(3)</sup>	[33]
—5642020±1160	—5268130±1040	[30]
—5642023±1158	—5268357±1043	[31]
—	—5267735	[55]
—	—5266400	[5]
—	—5266499	[37]

1	2	3
-5641154±170	-5267390±170	Наши данные
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , каолинит		
—	-3765600	[26]
—	-3778150	[49]
—	-3795000 <sup>(2)</sup>	[49]
-4100400	—	[32]
-4099065 <sup>(4)</sup>	-3778570 <sup>(4)</sup>	[42]
—	-3776000	[42]
—	-3781500	[42]
—	-3794000±2000 <sup>(2)</sup>	[42]
—	-3783200	[43]
—	-3997000±3000 <sup>(2)</sup>	[43]
—	-3776500	[38]
—	-3782000 <sup>(2)</sup>	[38]
-4098080±4000 <sup>(4)</sup>	-3777600±4000 <sup>(5)</sup>	[52]
-4098646±2930 <sup>(6)</sup>	-3778148 <sup>(6)</sup>	[14]
—	-3807440	[65]
—	-3802000	[58]
-4100400±4000	-3779950±4000	[59]
-4122725	-3802243	[21]
-4120115±2645	-3799350±2675	[34]
-4120114±3975	-3799364±4017	[54]
-4120100±2600	-3799500±4000	[35]
-4124250	-3803340	[10]
—	-3805344	[8]
—	-3801917	[2, 7]
—	-3798400	[5]
-4109613	-3789089	[33]
-4123650 <sup>(3)</sup>	-3803097 <sup>(3)</sup>	[33]
-4119780±1070	-3799610±980	[30]
-4119780±1065	-3799823±982	[31]
—	-3803300	[55]
-4122750±2930	-3804100±3300	[56]
-4120900	-3800350	[20]
-4120595±240	-3800100±240	Наши данные

Примечание. 1 — расчет И. Л. Ходаковского и др. [17] и 2 — В. Хемингуэя и др. [35]; 3 — данные Г. Хелгесона и др. [33], пересчитанные с учетом рекомендаций CODATA [22]; 4 — расчет Дж. Киттрика по [19] и 5 — Р. Роби и Д. Вальдбаума по [19]; 6 — данные Р. Барани и К. Келли [19].

серии согласованных термодинамических данных, базирующихся на энтальпии каолинита и корунда. В работе И. К. Карпова и др. [9] указано на ошибочность определения энтальпии образования каолинита, мусковита и некоторых других минералов, полученных в результате термохимических измерений Р. Барани и др. [19].

Позже многими авторами был пересмотрен термохимический цикл Р. Барани и К. Келли и исправлена ошибочная энтальпия образования гиббсита, каолинита, галлуазита, дикита, мусковита и др. [21, 34, 54, 58]. В то же время Х. Ульбрих и Э. Мерино [59], рассмотрев ряд гидротермальных равновесий, реакций дегидратации, данных по растворимости минералов в воде, рекомендовали серию согласованных термодинамических данных, которая близка данным Р. Барани и К. Келли по гиббситу, каолиниту и мусковиту. Но для этого им пришлось увеличить энтальпию образования корунда почти на 36 кДж/моль по сравнению с расчетами Р. А. Роби и Д. Р. Вальдбаума [52].



объясняют ошибку Р. Барани и К. Келли как высокой гигроскопичностью  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (Дж. Кофлин [23] хранил  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  в закрытой стеклянной ампуле, а Р. Барани и К. Келли, вероятно, в желатиновой капсуле), так и некоторыми различиями энтальпии растворения воды в водном растворе фтористоводородной кислоты. С использованием нового значения энтальпии образования гиббсита в ряде работ [15, 34, 45, 54] вслед за А. Томпсоном и Н. Чаттерджи [21, 58] проведена корректировка данных Р. Барани по энтальпии образования каолинита, мусковита, анортита и других алюмосиликатов. Однако нами [2, 7] была показана неправомочность такой корректировки в отношении кальциевых алюмосиликатов, в частности анортита.

Кратко остановимся на работе Г. Хелгесона и др. [33], позиции которых по проблеме согласования термодинамических свойств минералов совпадают с нашими, за одним исключением. Г. Хелгесон и др. полагают, что корректировка энтальпии образования минералов по данным кислотной калориметрии ошибочна, а расхождения в энтальпии образования гиббсита по данным разных авторов [19, 34] связывают со степенью измельчения. Однако это не доказано, так как образец исследованного Р. Барани и К. Келли гиббсита утерян [33], а вклад в ошибку вносят, вероятно, и факторы, отмеченные Б. Хемингуэем и Р. Роби. Г. Хелгесон и др. считают, что если гиббсит Р. Барани и К. Келли был криптокристаллическим, то при корректировке этих данных нельзя использовать энтальпию образования крупнокристаллического гиббсита Б. Хемингуэя и Р. Роби. Поэтому Г. Хелгесон и др. строят систему согласованных термодинамических данных по алюмосиликатам на основе энтальпии образования гиббсита [34], не зависящей от энтальпии образования  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  и корунда, и на основе энергии Гиббса водного кремнезема, функция  $g_T$  которого табулирована ими ранее [62]. Следующим звеном в цепи согласования Г. Хелгесона и др. является каолинит, термодинамические свойства которого рассчитаны вслед за Р. Гаррелсом [26] по реакции  $Kл + H_2O = 2Гб + 2SiO_{2aq}$  с учетом состава интерстиционных вод в гиббсит-каолинитовых бокситах и корах выветривания гавайских базальтов [33]. По справедливому замечанию Дж. Хемли и др. [37], природные воды могут очень легко пересыщаться кремнеземом, особенно в условиях очень низкой концентрации кремнезема в воде. Поэтому энтальпия и энергия Гиббса каолинита завышены у Г. Хелгесона и др. примерно на 11 кДж/моль по сравнению с данными Р. Роби и др. и нашими. Затем Г. Хелгесон и др. по результатам Х. Хааса и др. [29] и тогда еще неопубликованным данным Дж. Хемли рассчитали термодинамические свойства пиррофиллита, бемита, диаспора, корунда и полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$ . В результате энтальпия образования корунда оказалась равной  $-1661655$  кДж/моль и завышенной по отношению к рекомендациям КОДАТА-МСНС [22] на  $14045$  Дж/моль, что вызвало резкую критику [17, 37]. Исправленные на эту величину значения  $\Delta H_{7,298}^0$  и  $\Delta G_{7,298}^0$  диаспора, каолинита и пиррофиллита достаточно хорошо согласуются с нашими данными и другими современными рекомендациями и приведены в табл. 2.

В противоположность Г. Хелгесону и др. [33] Дж. Хемли и др. [37] строят систему согласованных термодинамических величин на базе собственных данных о растворимости минералов в воде, термодинамических свойствах  $H_4SiO_4$ , рассчитанных по растворимости кварца в воде, каолинита и кварца из справочника Р. Роби и др. [54]. Рассчитанная Дж. Хемли и др. энергия Гиббса диаспора, пиррофиллита и полиморфов  $Al_2SiO_5$  согласуется с нашими результатами в пределах  $\pm 1$  кДж/моль, за исключением корунда, энергия Гиббса и энтальпия образования которого завышены на  $3155$  Дж/моль. При этом Дж. Хемли и др. ссылаются на мнение Б. Хемингуэя и др. [35], которые полагают, что две независимые системы термодинамических данных, базирующихся на энтальпии образования гиббсита и корунда, могут иметь систематическую погрешность до  $\pm 4$  кДж/моль.

Наши расчеты (см. табл. 1) хорошо согласуются с наиболее надежными экспериментами по реакциям дегидратации и десиликфикации. Таким образом, в настоящее время рекомендации КОДАТА-МСНС [22] по корунду надо принимать а priori, хотя это не значит, что попытки их исправления оказываются бесплодными — необходимо накопление дополнительной информации по данному вопросу.

Одновременно возникает вопрос об оценке влияния полиптиии каолинита и пирофиллита на условия равновесия реакций. Если допустить, что современные экспериментальные работы в методическом отношении безупречны, то расхождения в линиях дегидратации пирофиллита надо связывать с различиями в стартовом материале. Действительно, в работах [28, 29, 37] пирофиллит, диаспор и андалузит одного происхождения и линии равновесия согласуются в пределах экспериментальной погрешности, тогда как данные работ [4, 6, 18, 46, 60] имеют значительные отклонения, достигающие 100 К, эквивалентные стандартной энергии Гиббса пирофиллита порядка  $-5272$  кДж/моль. Окончательное решение этих вопросов требует проведения детальных экспериментальных и термодинамических исследований с учетом рекомендаций Зен Е-ана [66].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вернон Р. Х. *Метаморфические процессы*. М.: Недра, 1980. 227 с.
2. Дорогокупец П. И., Карпов И. К. Термодинамические свойства некоторых породообразующих минералов. — В кн.: *Физико-химия эндогенных процессов*. Новосибирск: Наука, 1979, с. 77—128.
3. Дорогокупец П. И., Карпов И. К. Оптимальные термодинамические свойства минералов в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—H}_2\text{O—CO}_2$ . — В кн.: *IV Всесоюзная школа-семинар «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий»*. Иркутск, 1982, с. 6—10 (тезисы докладов).
4. Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. Минеральные равновесия в системе  $\text{K}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ . М.: Наука, 1972. 160 с.
5. Иванов И. П., Безмен Н. И., Ступакова Г. Д. Расчеты и построение на ЭВМ диаграмм состояния сложных минеральных систем. — В кн.: *Очерки физико-химической петрологии*. Вып. VIII. М.: Наука, 1978, с. 48—75.
6. Калинин Д. В., Шаповалова М. А., Шурупов Ю. В. К вопросу определения предела стабильности пирофиллита методом «моновариантных смесей». — В кн.: *Экспериментальные исследования по минералогии (1972—1973)*. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1974, с. 36—39.
7. Карпов И. К., Дорогокупец П. И., Лашкевич В. В. Оптимальные по критерию минимакса ошибки термодинамические характеристики породообразующих минералов. — В кн.: *Геохимия эндогенных процессов*. Иркутск: Институт геохимии СО АН СССР, 1977, с. 196—202.
8. Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976. 132 с.
9. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск: Институт геохимии и Институт земной коры СО АН СССР, 1971. 385 с.
10. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 255с.
11. Куковский Е. Г., Мовчан Н. П., Ячменев В. Е., Колесникова Е. А. Анализ термодинамических характеристик каолинитов по экспериментальным данным. — В кн.: *X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (тезисы докладов)*. Киев: Наукова думка, 1978, с. 63.
12. Кусков О. Л. Термодинамические константы пирофиллита и аномальные теплоемкости метапирофиллита и метакаолинита. — *Геохимия*, 1973, № 4, с. 537—544.
13. Кусков О. Л., Хитаров Н. И. Определение некоторых термодинамических констант каолинита и кинетических параметров реакции его дегидратации. — *Геохимия*, 1969, № 12, с. 1501—1506.
14. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
15. *Термические константы веществ*. Вып. V. М.: ВИНТИ, 1971. 530 с.
16. Фонарев В. И. Термодинамические константы пирофиллита. — *Геохимия*, 1967, № 12, с. 1505—1508.
17. Ходаковский И. Л., Каторча Л. В., Куянок Н. С. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ , и их равновесные соотношения в интервале температур 25—300°C. — *Геохимия*, 1980, № 11, с. 1606—1624.

18. **Althaus E.** Das System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ . Experimentelle Untersuchungen und Folgerungen für die Petrogenese der metamorphen Gesteine.— N. Jb. Miner. Abh., 1969, Bd 111, № 1—2, S. 74—161.
19. **Barany R., Kelley K. K.** Heats and free energy of formation of gibbsite, kaolinite, halloysite and dickite.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv. 5825, 1961, p. 13.
20. **Bronevoy V. A., Kopeykin V. A.** Temperature: one the factors of lateritic bauxite formation.— In: Characterization and processing of bauxite. Budapest, 1979, p. 13—36.
21. **Chatterjee N. D.** Margarite stability and compatibility relations in the system  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ , as a pressure—temperature indicator.— Am. Mineral., 1976, v. 61, N 7—8, p. 699—710.
22. **CODATA** recommended key values for thermodynamics, 1977.— J. Chem. Thermodynamics, 1978, v. 10, p. 903—906.
23. **Coughlin J. P.** Heats of formation and hydration of anhydrous aluminum chloride.— J. Phys. Chem., 1958, v. 62, N 4, p. 419—421.
24. **Day H. W.** A working model of some equilibria in the system  $\text{lumina—silica—water}$ .— Am. J. Sci., 1976, v. 276, N 10, p. 1254—1284.
25. **Fyfe W. S., Hollander M. A.** Equilibrium dehydration of diaspore at low temperatures.— Am. J. Sci., 1964, v. 262, N 6, p. 709—712.
26. **Garrels R. M.** Some free energy values from geologic relations.— Am. Mineral., 1957, v. 42, N 11—12, p. 780—791.
27. **Gross Ph., Christie J., Hayman C.** Heat of formation of light element compounds.— U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD, 1970, N 704139, p. 14.
28. **Haas H.** Diaspore-corundum equilibrium determined by epitaxis of diaspore on corundum.— Am. Mineral., 1972, v. 57, N 9—10, p. 1375—1385.
29. **Haas H., Holdaway M. J.** Equilibria in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  involving the stability limits of pyrophyllite, and thermodynamic data of pyrophyllite.— Am. J. Sci., 1973, v. 273, N 6, p. 449—464.
30. **Haas J. L., Robinson C. R., Hemingway B. S.** Thermodynamic data for  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  system.— EOS Trans. Amer. Geophys. Union, 1979, v. 60, N 46, p. 968.
31. **Haas J. L., Robinson G. R., Hemingway B. S.** Thermodynamic tabulations for selected phases in the system  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  at 101.325 kPa (1atm.) between 273.15 and 1800 K.— J. Phys. Chem. Ref. Data, 1981, v. 10, N 3, p. 575—669.
32. **Helgeson H. C.** Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.— Am. J. Sci., 1969, v. 267, N 7, p. 729—804.
33. **Helgeson H. C., Delany J. M., Nesbitt H. W., Bird D. K.** Summary and critique of the thermodynamic properties of rockforming minerals.— Am. J. Sci., 1978, v. 278-A, p. 1—229.
34. **Hemingway B. S., Robie R. A.** Enthalpies of formation of low albite,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , gibbsite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , and  $\text{NaAlO}_2$ ; revised values for  $\Delta H_f^\circ$  and  $\Delta G_f^\circ$  of some aluminosilicate minerals.— J. Res. U. S. Geol. Survey, 1977, v. 5, N 4, p. 413—429.
35. **Hemingway B. S., Robie R. A., Kittrick J. A.** Revised values for the Gibbs free energy of formation of  $\text{Al}(\text{OH})_{4aq}^-$ , diaspore, boehmite and bayerite at 298.15 K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of solution of several gibbsite samples.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, N 10, p. 1533—1543.
36. **Hemley J. J.** Stability relations of pyrophyllite, andalusite, and quartz at elevated temperatures.— EOS Trans. Amer. Geophys. Union, 1967, v. 48, N 1, p. 224.
37. **Hemley J. J., Montoya J. W., Marinenko J. W., Luse R. W.** Equilibria in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  and some general implications for alteration/mineralization processes.— Econ. Geol., 1980, v. 75, N 2, p. 210—228.
38. **Huang W. H., Keller W. D.** Gibbs free energy of formation calculated from dissolution data using specific mineral analyses. III. Clay minerals.— Am. Mineral., 1973, v. 58, N 11—12, p. 1023—1028.
39. **Kerrick D. M.** Experiments on the upper stability limit of pyrophyllite at 1.8 kilobars and 3.9 kilobars water pressure.— Am. J. Sci., 1968, v. 266, N 3, p. 204—214.
40. **King E. G., Weller W. W.** Low-temperature heat capacities and entropies at 298.15 K of diaspore, kaolinite, dickite and halloysite.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv. 5810, 1961, p. 10.
41. **King E. G., Weller W. W.** Low-temperature heat capacities and entropies at 298.15 K of goethite and pyrophyllite.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv. 7369, 1970, p. 6.
42. **Kittrick J. A.** Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements.— Am. Mineral., 1966, v. 51, N 9—10, p. 1457—1466.
43. **Kittrick J. A.** Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 atm.— Clays and Clay Mineral., 1970, v. 18, N 5, p. 261—267.
44. **Krupka K. M., Robie R. A., Hemingway B. S.** The heat capacities of corundum, periclase, anorthite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass, muscovite, pyrophyllite;  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  glass, grossular and  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  glass, between 350 and 1000 K.— EOS Trans. Amer. Geophys. Union, 1977, v. 58, p. 532.
45. **Krupka K. M., Robie R. A., Hemingway B. S.** High-temperature heat capacities of corundum, periclase, anorthite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass, muscovite, pyrophyllite,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  glass, grossular and  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  glass.— Am. Mineral., 1979, v. 64, N 1—2, p. 86—101.

46. Matsushima S., Kennedy G. C., Akella J., Haygarth J. A study of equilibrium relations in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ .— *Am. J. Sci.*, 1967, v. 265, N 1, p. 28—44.
47. Mukaibo T., Takahashi Y., Yamada K. The heat capacity and the heat of dehydration of the hydrated aluminas.— In: Proceedings of the first international conference on calorimetry and thermodynamics (Warszawa, august 31 — september 4, 1969). Warszawa: PWN, 1969, p. 375—380.
48. Perkins D. III., Westrum E. F., Jr., Essene E. J. The thermodynamic properties and phase relations of some minerals in the system  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ .— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, v. 44, N 1, p. 61—84.
49. Polzer W. L., Hem J. D. The dissolution of kaolinite.— *J. Geophys. Res.* 1965, v. 70, N 24, p. 6233—6240.
50. Reed B. L., Hemley J. J. Occurrence of pyrophyllite in the Kekiktuk conglomerate, Brooks Range, northeastern Alaska.— *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, 1966, N 550-C, p. C162—C166.
51. Reesman A. L., Keller W. D. Aqueous solubility studies of high alumina and clay minerals.— *Am. Mineral.*, 1968, v. 53, N 5—6, p. 929—942.
52. Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K (25°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at high temperatures.— *U. S. Geol. Survey Bull.* 1968, N 1259, p. 256.
53. Robie R. A., Hemingway B. S., Wilson W. H. The heat capacities of calorimetry conference copper and of muscovite  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , pyrophyllite  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  and illite  $\text{K}_3(\text{Al}_7\text{Mg})(\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{40})_3(\text{OH})_3$  between 15 and 375 K and their standard entropies at 298.15 K.— *J. Res. U. S. Geol. Survey*, 1976, v. 4, N 6, p. 631—644.
54. Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at high temperatures.— *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1978, N 1452, p. 456.
55. Sadiq M., Lindsay W. L. Selection of standard free energies of formation for use in soil chemistry.— *Colorado St. Univ. Tech. Bull.*, 1979, N 134, p. 1074.
56. Sadiq M., Lindsay W. L. Standard free energy of formation of some chemical species: discrepancies and selections.— *Arabian J. Sci. and Eng.*, 1981, v. 6, N 2, p. 95—104.
57. Thompson A. B. A note of the kaolinite — pyrophyllite equilibrium.— *Am. J. Sci.*, 1970, v. 268, N 5, p. 454—458.
58. Thompson A. B. Gibbs energy of aluminous minerals.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1974, v. 48, N 2, p. 123—136.
59. Ulbrich H. H., Merino E. An examination of standard enthalpies of formation of selected minerals in the system  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ .— *Am. J. Sci.*, 1974, v. 274, N 5, p. 510—542.
60. Velde B., Kornprobst J. Stabilite des silicates d'alumine hydrates.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1969, v. 21, N 1, p. 63—74.
61. Voigt R., Seifert K. F., Neuhaus A. Ein Beitrag zum System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$  unter hohen Drücken.— *N. Jb. Mineral. Mh.*, 1977, N 5, S. 238—240.
62. Walther J. V., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of the quartz and its polymorph at high pressures and temperatures.— *Am. J. Sci.*, 1977, v. 277, N 10, p. 1315—1351.
63. Wall V. J., Essene E. Subsolidus equilibria in  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ .— *Geol. Soc. Amer. Abs. Progr.*, 1972, v. 4, p. 700.
64. Zen E-an. Free energy of formation of pyrophyllite from hydrothermal data: values, discrepancies and implications.— *Am. Mineral.*, 1969, v. 54, N 11—12, p. 1592—1606.
65. Zen E-an. Gibbs free energy, enthalpies and entropies of ten rock — forming minerals: calculation, discrepancies, implications.— *Am. Mineral.*, 1972, v. 57, N 3—4, p. 524—553.
66. Zen E-an. The phase equilibrium calorimeter, the petrogenetic grid, and a tyranny of numbers.— *Am. Mineral.*, 1977, v. 62, N 3—4, p. 189—205.

А. П. Жидикова, И. Л. Ходаковский

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРБЕРИТА, ГЮБНЕРИТА, ШЕЕЛИТА И ПОВЕЛЛИТА

Значения термодинамических свойств минералов вольфрам-молибденовых месторождений, таких как ферберит, гюбнерит, шеелит и повеллит [9, 13, 19, 31—34], существенно различаются между собой. В последнее время появились новые работы, которые позволяют дать более надежные

рекомендации термодинамических свойств этих минералов. Нами проведен анализ литературных данных, на основании которых рассчитаны и рекомендованы уравнения температурной зависимости теплоемкости ( $C_{P,T}$ ), стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_{f,298,15}^0$ ) и произведения активности ( $pL_T^0$ ) указанных минералов.

#### ФЕРБЕРИТ — $\text{FeWO}_4(\text{K})$

В. В. Веллер [37] на основании калориметрических измерений теплоемкости  $\text{FeWO}_4(\text{K})$  в интервале температур 51—300 К рассчитал величину  $S_{298,15}^0 = 131,80 \pm 1,67 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ .

Позже В. Г. Лион и Е. Ф. Веструм [28] по данным измерения теплоемкости в интервале 6—535 К уточнили это значение:  $S_{298,15}^0 = 132,26 \pm \pm 0,21 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ .

Экспериментальные значения теплоемкости [28] были использованы А. Трумм и Х. Шреке [36], которые по трем экспериментальным точкам рассчитали коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости ферберита в интервале 300—500 К:

$$C_{P,T} = 125,52 + 45,56 \cdot 10^{-3} T - 20,84 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Для уточнения коэффициентов уравнения (1) нами использован метод согласования экспериментальных значений теплоемкости и энтальпии, описанный В. А. Дорофеевой и И. Л. Ходаковским [4]. По всем экспериментальным данным  $C_{P,T} \text{FeWO}_4(\text{K})$ , полученным в интервале 300—535 К с учетом фиксированного значения  $C_{P,298,15}^0 = 115,73 \pm \pm 0,13 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$  [28], получена температурная зависимость теплоемкости  $\text{FeWO}_4(\text{K})$ :

$$C_{P,T} = 123,05 + 49,79 \cdot 10^{-3} T - 19,71 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Это уравнение использовалось для расчета стандартной энтальпии образования  $\text{FeWO}_4(\text{K})$  ( $T = 298,15 \text{ К}$ ) при анализе литературных данных, полученных в условиях высоких температур. При этом использовались справочные термодинамические значения  $\Delta H_{f,298,15}^0$ ,  $S_{298,15}^0$  [5],  $C_{P,T}^0$  [3], следующих веществ:  $\text{Fe}_{(\text{K})}$ ,  $\text{W}_{(\text{K})}$ ,  $\text{FeWO}_4(\text{K})$ ,  $\text{O}_{2(\text{r})}$ ,  $\text{CO}_{(\text{r})}$  и  $\text{CO}_{2(\text{r})}$ .

#### Стандартная энтальпия образования ( $\Delta H_{f,298,15}^0$ )

Наиболее ранней является работа Г. Таммана [35], касающаяся определения энтальпии образования  $\text{FeWO}_4(\text{K})$  из окислов  $\text{FeO}$  и  $\text{WO}_3$ . Величина  $\Delta H_{f,298,15}^0$  (из окислов) =  $-41,8 \text{ кДж}/\text{моль}$  получена с использованием эмпирической зависимости, установленной по данным теплот осаждения безводных вольфраматов и молибдатов ряда двухвалентных металлов, а также по данным теплот нагревания этих соединений и смесей окислов, из которых они образованы.

А. С. Дубровиным и др. [5] при изучении металлотермических процессов методом высокотемпературной калориметрии измерены тепловые эффекты реакций восстановления алюминием шихты, состоящей из смесей  $\text{FeWO}_4 + \text{FeO}$  и  $\text{FeO} + \text{WO}_3$ . Величина энтальпии образования  $\text{FeWO}_4(\text{K})$  из окислов, по данным А. С. Дубровина и др. [5], равна  $-41,84 \text{ кДж}/\text{моль}$ , что хорошо согласуется с результатами Г. Таммана [35]. Совпадение этих величин может иметь случайный характер, а сами они являются недостаточно надежными, поскольку в описании эксперимента не приведен химический состав исходных веществ, а главное, в них отсутствуют результаты самих экспериментальных измерений тепловых эффектов реакций.

Результаты определений  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{FeWO}_{4(\text{K})}$ , кДж/моль

Метод	Реакции	$\Delta H_{298,15}^0$ (реакции)	$\Delta H_{f,298,15}^0$ $\text{FeWO}_{4(\text{K})}$	Источ- ник
Циркуляционная диффузия, 1170—1425 К	$\text{FeWO}_{4(\text{K})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} =$ $= 1/7\text{Fe}_7\text{W}_6(\text{K}) + 1/7\text{W}_{(\text{K})} +$ $+ 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	—	$-1159,8 \pm 8,4$	[2, 18]
ЭДС, 1200—1300 К	$\text{Fe}_{(\text{K})} + \text{W}_{(\text{K})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} =$ $= \text{FeWO}_{4(\text{K})}$	—	$-1172,36 \pm 8,4$	[30]
ЭДС, 1273, 15 К	$2\text{Fe}_{(\text{K})} + \text{W}_{(\text{K})} = \text{Fe}_2\text{W}_{(\text{K})}$	—	$-1172,36$	[30]
ЭДС, 1273 15 К	$\text{Fe}_2\text{W}_{(\text{K})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} =$ $= \text{FeWO}_{4(\text{K})} + \text{Fe}_{(\text{K})}$	—		[36]
Определение равновесного состава газов 1173,15 К	$\text{Fe}_{(\text{K})} + \text{W}_{(\text{K})} + 4\text{CO}_{(\text{r})} =$ $= \text{FeWO}_{4(\text{K})} + 4\text{CO}_{(\text{r})}$	$-41,70 \pm 3,4$	$-1173,6 \pm 4,2$	[33]
Калориметрия растворения, расплав $0,5\text{LiBO}_2 + 0,5\text{NaBO}_2$ , 940,15 К	$\text{FeO}_{(\text{K})} + \text{WO}_{3(\text{K})} =$ $= \text{FeWO}_{4(\text{K})}$	$-77,1 \pm 8,4$	$-1186,6 \pm 2,5$	[23]

Т. Н. Резухина и др. [2, 18] методом циркуляционной диффузии определили температурную зависимость константы равновесия реакции восстановления  $\text{FeWO}_4$  водородом (табл. 1) и получили в интервале 1170—1425 К следующее уравнение:

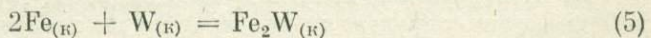
$$\Delta G_T^0 = 38,761 - 19,9514T. \quad (3)$$

Оценка значения  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{FeWO}_{4(\text{K})}$  по данным уравнения (3) недостаточно надежна, поскольку использовались термодинамические свойства  $\text{CO}_7\text{Mo}_6$ , так как для  $\text{Fe}_7\text{W}_6$  эти данные отсутствуют. Кроме того, отмечено [30], что метод циркуляционной диффузии не обеспечивает истинной равновесности рассматриваемого процесса.

Позже Т. Н. Резухина и Т. А. Кашина [30] методом ЭДС в интервале температур 1200—1400 К определили зависимость изменения свободной энергии в ряде окислительно-восстановительных реакций. В качестве электролита использовался твердый раствор  $(\text{ThO}_2)_{0,85} (\text{LaO}_{1,5})_{0,15}$ , а в качестве электрода сравнения — смесь  $\text{Fe} + \text{Fe}_{0,947}\text{O}$ . Из экспериментальных данных получены температурные зависимости  $\Delta G_{f,T}^0$  следующих веществ:  $\text{Fe}_2\text{W}_{(\text{K})}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_{2(\text{K})}$ ,  $\text{Fe}_{0,96}\text{W}_{0,04(\text{K})}$ ,  $\text{FeWO}_{4(\text{K})}$ , причем для  $\text{FeWO}_{4(\text{K})}$  приведено следующее уравнение:

$$\Delta G_{f,T}^0 (\pm 0,50) = (-1122,02 \pm 4,85) + (286,35 \pm 3,97) \cdot 10^{-3}T. \quad (4)$$

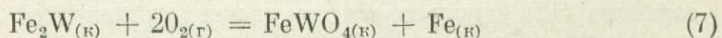
Рассчитанное отсюда значение  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{FeWO}_{4(\text{K})}$  с использованием рекомендованного уравнения  $C_{p,T} \text{FeWO}_{4(\text{K})}$  (2) приведено в табл. 1. В этой же работе [30] в указанном интервале температур для реакции



определена зависимость

$$\Delta G_{f,T}^0 = (-22,93 \pm 2,38) + (13,10 \pm 1,92) \cdot 10^{-3}T. \quad (6)$$

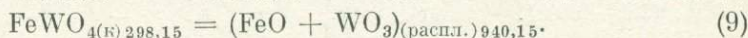
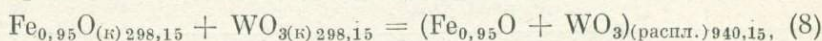
Для реакции



А. Трумм и К. Шреке [36] потенциометрически измерили равновесное давление кислорода при 1273,15 К и определили  $\Delta G_{1273,15}^0$  реакции (7)

$= -750,48$  кДж/моль, откуда можно получить величину  $\Delta G_{f,1273,15}^0$   $\text{FeWO}_{4(\text{к})} = -756,76$  кДж/моль и, следовательно, рассчитать значение  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{FeWO}_{4(\text{к})}$  (см. табл. 1). Близкое значение получено также Н. Г. Шмалем и Х. Дилленбургом [33], которые определили равновесное давление газов CO и CO<sub>2</sub> при 1173,15 К для реакции окисления Fe и W до FeWO<sub>4</sub> (см. табл. 1).

Дж. Аммос и Дж. Матье [23] методом калориметрии растворения при 940,15 К определили энтальпии следующих реакций:



Авторами вычислена также энтальпия образования FeWO<sub>4(к)</sub> из окислов (см. табл. 1). Пересчет к величине  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{FeWO}_{4(\text{к})}$  из элементов (см. табл. 1) показывает ее явное расхождение с данными многих авторов [30, 33, 36], достигающее 13–14 кДж/моль. Одной из причин столь сильного различия может быть неконтролируемость области гомогенности вюстита в расплаве (FeO + WO<sub>3</sub>).

Таким образом, из рассмотренных данных окончательно выбраны значения  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{FeWO}_{4(\text{к})}$ , полученные по данным [30, 33, 36], которые использованы в расчете средневзвешенной величины  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{FeWO}_{4(\text{к})} = -1172,98 \pm 2,5$  кДж/моль.

#### ГЮБЕРИТ — MnWO<sub>4</sub>

Ч. П. Ленди и Е. Ф. Веструм [26] измерили низкотемпературную теплоемкость MnWO<sub>4(к)</sub> в интервале 4–350 К и вычислили величину  $S_{298,15}^0 \cdot \text{MnWO}_{4(\text{к})} = 132,47 \pm 0,13$  Дж/(моль·град).

Р. А. Яковлева и Т. Н. Резухина [22] в калориметре смешения измерили энтальпии  $H_T^0 - H_{294}^0$  в интервале 574–1074 К с погрешностью  $\pm 2\%$  и рассчитали уравнение теплоемкости:

$$C_{P,T} = 108,78 + 51,30 \cdot 10^{-3} T. \quad (10)$$

Из экспериментальных данных [22, 26] с использованием фиксированного значения  $C_{P,298,15}^0 \text{MnWO}_{4(\text{к})} = 114,64 \pm 0,21$  Дж/(моль·град) [26] методом согласования получено следующее уравнение в интервале 270–1074 К:

$$C_{P,T} = 129,66 + 31,92 \cdot 10^{-3} T - 21,80 \cdot 10^{-5} T^{-2}. \quad (11)$$

#### Стандартная энтальпия образования MnWO<sub>4(к)</sub>

Анализ литературных данных, использованных для расчета  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{MnWO}_{4(\text{к})}$ , проведен с учетом следующих справочных величин для  $\text{Mn}_{(\text{р-р})}^{2+}$ ,  $\text{MnWO}_{4(\text{к})}$ ,  $\text{MnO}_{(\text{к})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ,  $\text{H}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{O}_{2(\text{г})}$ :  $\Delta H_{f,298,15}^0$ ,  $S_{298,15}^0$  [19],  $C_{P,T}^0$  [13].

Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина и др. [2, 16] методом циркуляционной диффузии определили температурную зависимость константы гетерогенного равновесия при восстановлении MnWO<sub>4</sub> водородом (табл. 2) в интервале 1240–1390 К, которая представлена следующим уравнением:

$$\lg K(\pm 0,015) = -8443(\pm 520) + 3,798(\pm 0,09) T. \quad (12)$$

Уравнение (12) использовано для расчета стандартной энтальпии образования MnWO<sub>4(к)</sub> (см. табл. 2).

З. В. Прошина и Т. Н. Резухина [14] сожжением в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода порошковых смесей марганца и

Результаты определений  $\Delta H_{f,298,15}^{\circ} \text{MnWO}_{4(\text{к})}$ , кДж/моль

Метод	Реакции	$\Delta H_{298,15}^{\circ}$ (реакции)	$\Delta H_{f,289,15}^{\circ}$ $\text{MnWO}_{4(\text{к})}$	Источ- ник
Циркуляционная диф-фузия, 1240—1390 К	$\text{MnWO}_{4(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} =$ $= \text{MnO}_{(\text{к})} + \text{W}_{(\text{к})} +$ $+ 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-385,1	-1331,6±4,2	[2, 16]
Калориметрический, сожжение порошковых смесей в атмосфере O <sub>2</sub>	$\text{Mn}_{(\text{к})} + \text{W}_{(\text{к})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} =$ $= \text{MnWO}_{4(\text{к})}$ , $\text{MnO}_{(\text{к})} + \text{W}_{(\text{к})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} =$ $= \text{MnWO}_{4(\text{к})}$	— -918,6±2,1	-1307,6±4,2 -1303,7±2,1	[14]
ЭДС, 1300—1378 К	$\text{MnO}_{(\text{к})} + \text{W}_{(\text{к})} +$ $+ 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{MnWO}_{4(\text{к})}$	-1172,48	-1317,0±1,3	[17]
Калориметрия раство-рения, расплав 0,5LiBO <sub>2</sub> + + 0,5NaBO <sub>2</sub> , 940,15 К	$\text{MnO}_{(\text{к})} + \text{WO}_{3(\text{к})} =$ $= \text{MnWO}_{4(\text{к})}$	-103,8±6,7	-1331,6±6,9	[23]

вольфрама, а также окиси марганца и металлического вольфрама определили энтальпии реакций сгорания (см. табл. 2). Нужно отметить, что значения  $\Delta H_{f,298,15}^{\circ} \text{MnWO}_{4(\text{к})}$  по данным двух независимых экспериментов хорошо согласуются между собой.

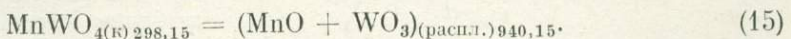
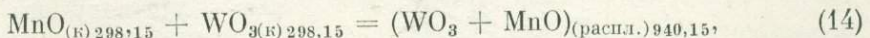
Позже А. С. Дубровин и др. [5] калориметрическим методом определили тепловой эффект реакций восстановления алюминием природной шихты, состоящей из  $\text{MnO} + \text{MnWO}_4$  и  $\text{MnO} + \text{WO}_3$ . Значение рассчитанной энтальпии образования  $\text{MnWO}_4$  из окислов [5] приведено в табл. 2. Надежность этой величины можно поставить под сомнение по тем же причинам, что и в случае  $\text{FeWO}_4$ .

Т. Н. Резухиной и Т. А. Кашиной [17] методом ЭДС с твердым электролитом в интервале 1300—1378 К изучен ряд окислительно-восстановительных реакций, сочетанием которых получено уравнение стандартной свободной энергии для реакции окисления  $\text{MnO} + \text{W}$  до  $\text{MnWO}_4$  (см. табл. 2)

$$\Delta G_T^{\circ} (\text{реакции}) = -895,75 (\pm 3,77) + 238,40 (\pm 3,01) \cdot 10^{-3} T. \quad (13)$$

Т. Н. Резухина и Т. А. Кашина [17] отмечают высокую точность полученных данных, которая обусловлена длительным отжигом компонентов рабочего электрода, что значительно снижает накопление поверхностной энергии на дефектах и мелких фазах кристаллов.

Дж. Аммос и Дж. Матье [23] калориметрическим методом измерили энтальпии растворения окисей  $\text{MnO}$  и  $\text{WO}_3$ , а также  $\text{MnWO}_4$  в расплаве при 940,15 К и определили тепловые эффекты реакций:



Сочетанием этих реакций определена энтальпия образования  $\text{MnWO}_{4(\text{к})}$  из окислов при 298,15 и рассчитана величина  $\Delta H_{f,298,15}^{\circ} \text{MnWO}_4$  из элементов (см. табл. 2).

Из табл. 2 видно хорошее совпадение результатов работ [23] и [16]. Однако позднее Т. Н. Резухина и др. [17] отмечают, что данные работы [16] не надежны вследствие возможной неравновесности изученной реакции. Нами выбраны значения  $\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$ , приведенные в [14, 17], на осно-

вании которых рассчитано средневзвешенное значение  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{MnWO}_{4(\text{к})} = -1311,2 \pm 6,0$  кДж/моль.

Отметим, что необходимы новые экспериментальные определения стандартной энтальпии образования вольфрамата марганца, уточняющие эту величину, поскольку максимальная разница значений  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{MnWO}_{4(\text{к})}$ , приведенных в работах [14, 17], соответствует  $\sim 13$  кДж/моль, а по данным калориметрических определений [17, 23] она достигает  $\sim 28$  кДж/моль, что, по-видимому, можно объяснить систематическими ошибками измерений.

#### ШЕЕЛИТ — $\text{CaWO}_{4(\text{к})}$

Е. Г. Кинг и В. В. Веллер [25] калориметрическим методом измерили теплоемкость  $\text{CaWO}_{4(\text{к})}$  в интервале 40—296 К. Позже В. Г. Лион и Е. Ф. Веструм [27] провели более тщательное измерение теплоемкости  $\text{CaWO}_{4(\text{к})}$  в интервале 5—350 К. Абсолютное значение энтропии, полученное в работе [27], соответствует  $126,40 \pm 21$  Дж/(моль·град).

Р. А. Яковлева и Т. Н. Резухина [22] измерили энтальпии  $H_T^0 - H_{294}^0 \text{CaWO}_{4(\text{к})}$  в интервале 574—1073 К и получили уравнение температурной зависимости теплоемкости:

$$C_{P,T} = 110,79 + 45,79 \cdot 10^{-3} T^* \quad (16)$$

И. А. Киселева и др. [10] определили величину  $H_{973,15}^0 - H_{298,15}^0$ , равную  $94,98 \pm 4,2$  кДж/моль. По данным работ [10, 22, 27] с учетом величины  $C_{P,298,15}^0 = 114,14 \pm 0,13$  Дж/(моль·град) [27] методом согласования получено уравнение теплоемкости  $\text{CaWO}_{4(\text{к})}$  в интервале 314—1073 К (рис. 1):

$$C_{P,T} = 123,01 + 37,70 \cdot 10^{-3} T - 17,87 \cdot 10^{-5} T^{-2}. \quad (17)$$

Термодинамические свойства вольфрамата кальция рассмотрены в работе И. А. Киселевой и др. [10], в которой на основании литературных данных и собственных измерений авторов получены следующие величины:  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{CaWO}_{4(\text{к})} = 1640,54 \pm 2,1$  кДж/моль,  $\Delta G_{f,298,15}^0 \text{CaWO}_{4(\text{к})} = -1533,81 \pm 2,1$  кДж/моль и  $S_{298,15}^0 \text{CaWO}_{4(\text{к})} = 126,40 \pm 0,21$  Дж/(моль·град).

#### ПОВЕЛЛИТ — $\text{CaMoO}_4(\text{к})$

В. В. Веллер и Е. Г. Кинг [38] методом низкотемпературной калориметрии в интервале 51—300 К измерили теплоемкость  $\text{CaMoO}_4(\text{к})$  и вычислили энтропию:  $S_{298,15}^0 = 122,59 \pm 1,26$  Дж/(моль·град).

А. П. Жидиковой и О. Л. Кусковым [6] методом теплового анализа с точностью  $\pm 2\%$  получены данные по теплоемкости повеллита в более высоком интервале температур 373,15—1273,15 К и рассчитаны коэффициен-

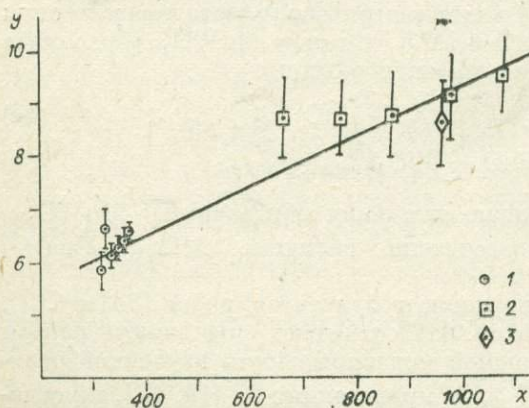


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{CaWO}_4$ , рассчитанная методом согласования [4] по экспериментальным данным.

1 — [27]; 2 — [22]; 3 — [10].

ты уравнения изменения теплоемкости  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$

$$C_{P,T}^0 = 124,77 + 45,61 \cdot 10^{-3} T - 21,34 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (18)$$

И. А. Киселева и др. [11] методом дифференциальной сканирующей калориметрии с точностью  $\pm 2,0-2,5\%$  измерили величину  $H_{973,15}^0 - H_{298,15}^0 = 94,98 \pm 1,38$  кДж/моль, а также привели уравнение температурной зависимости теплоемкости  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  в интервале 298,15—823,15 К:

$$C_{P,T}^0 = 119,12 + 56,15 \cdot 10^{-3} T - 22,76 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (19)$$

К сожалению, сравнить экспериментальные данные [6] и [11] оказалось невозможным, поскольку в [11] они приведены в виде уравнения  $C_{P,T} \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$ . Для расчета коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоемкости  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  использованы  $C_{P,T}^0_{298,15} = 114,35 \pm \pm 0,4$  Дж/(моль·град) [38] в качестве закрепленной точки, энтальпии  $H_{973,15}^0 - H_{298,15}^0$  [11] и экспериментальные значения теплоемкости, полученные в [6]:

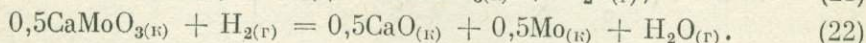
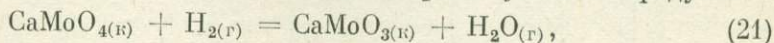
$$C_{P,T} = 137,61 + 25,73 \cdot 10^{-3} T - 27,53 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (20)$$

#### Стандартная энтальпия образования $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$

Для расчета энтальпии образования  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  использованы следующие справочные величины:  $\Delta H_f^0_{298,15}$ ,  $S_{298,15}^0$ ,  $\text{CaO}_{(\text{к})}$ ,  $\text{MoO}_{3(\text{к})}$ ,  $\text{MoO}_{4(\text{р-р})}^{2-}$ ,  $\text{Mo}_{(\text{к})}$ ,  $\text{CaF}_{2(\text{к})}$ ,  $\text{F}_{(\text{р-р})}^-$  [19],  $C_{P,T}^0 \text{Mo}_{(\text{к})}$ ,  $\text{CaO}_{(\text{к})}$ ,  $\text{O}_{2(\text{г})}$  [13].

Г. Тамман [35] определил энтальпию реакции образования  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  из окислов:  $\Delta H_{298,15}^0 = -112,5 \pm 5,4$  кДж/моль.

Я. И. Герасимов и др. [2, 15] методом циркуляционной диффузии доказали, что процесс восстановления водородом  $\text{CaMoO}_4$  протекает в две стадии с образованием  $\text{CaMoO}_3$  в качестве промежуточного продукта

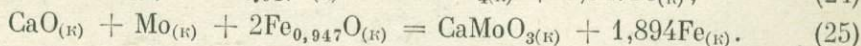
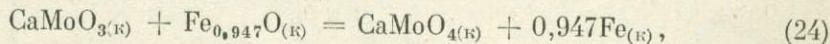


Для реакции полного восстановления  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  водородом (табл. 3) в интервале 1073,15—1373,15 К получена следующая зависимость:

$$\Delta G_T^0 = 166398 - 62,07T. \quad (23)$$

По данным уравнения (23) нами рассчитано значение  $\Delta H_f^0_{298,15} \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$ , представленное в табл. 3.

В. А. Левицкий и др. [12] учли двухстадийный процесс реакции восстановления  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  водородом. Методом ЭДС в интервале 1160—1573 К ими изучены реакции восстановления  $\text{CaMoO}_{3(\text{к})}$  и  $\text{CaO}_{(\text{к})}$ , протекающие с образованием  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$ :



Для этих реакций рассчитаны температурные зависимости изменения свободной энергии.

$$\Delta G_T^0 (\text{реакции 24}) = -27154 (\pm 1925) + 8,41 (\pm 1,21) T, \quad (26)$$

$$\Delta G_T^0 (\text{реакции 25}) = -71392 (\pm 6192) + 18,66 (\pm 4,23) T. \quad (27)$$

По данным реакций (26, 27) с учетом  $\Delta G_T^0$  реакции образования  $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$  из элементов [3] получена температурная зависимость реакции образования повеллита при взаимодействии  $\text{CaO}_{(\text{к})}$ ,  $\text{Mo}_{(\text{к})}$  и  $\text{O}_{2(\text{г})}$  (см. табл. 3)

$$\Delta G_T^0 = -900116 (\pm 12552) + 230,16 (\pm 8,70) T. \quad (28)$$

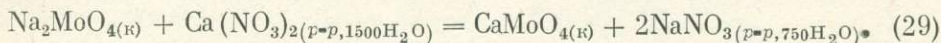
Результаты определений  $H_{f,298,15}^0$   $\text{CaMoO}_4(\text{к})$ , кДж/моль

Метод	Реакция	$\Delta H_{298,15}^0$ (реакции)	$\Delta H_{f,298,15}^0$ $\text{CaMoO}_4(\text{к})$	Источник
Циркуляционная диффузия, 1073, 15—1373,15 К	$\text{CaMoO}_4(\text{к}) + 3\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{Mo}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	—	—1560,8	[2, 15]
ЭДС, атмосфера Ag или вакуум, 1160,15—1573,15 К	$\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{Mo}_{(\text{к})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CaMoO}_4(\text{к})$	—932,74	—1538,5±3,4	[12]
Калориметрия растворения в растворе $\text{NH}_4\text{F}$ , 298,15 К	$\text{CaMoO}_4(\text{к}) + 2\text{F}_{(\text{p-p})}^- = \text{MoO}_4^{2-}_{(\text{p-p})} + \text{CaF}_2(\text{к})$	17,49±0,4	—1573,3±1,7	[8]
Калориметрия растворения, 298,15 К	1) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{к}) + \text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{p-p}) = \text{CaMoO}_4(\text{к}) + 2\text{NaNO}_3(\text{p-p})$ 2) $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{к}) + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{p-p}) = \text{CaMoO}_4(\text{к}) + 2\text{NaNO}_3(\text{p-p})$	—14,64 —7,07	—1540,1±3,8	[29]
Калориметрия растворения в HF и $\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{MoO}_3(\text{к}) = \text{CaMoO}_4(\text{к})$	—165,7±1,1	—1545,99±1,05	[24]
Калориметрия растворения, расплав $2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ , 973,15 К	$\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{MoO}_3(\text{к}) = \text{CaMoO}_4(\text{к})$	—161,8±2,2	—1548,7±2,9	[11]

По уравнению (28) нами рассчитана величина  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  (см. табл. 3).

А. Н. Зеликман и Н. Н. Ракова [8] определили тепловой эффект реакции растворения  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  в растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  при 298,15 (см. табл. 3). Подробности постановки эксперимента и непосредственные измерения в работе не приводятся, вследствие чего трудно оценить надежность значения  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$ , полученного по данным [8].

К. Н. Малдрои и Л. Г. Хеплер [29] определили энтальпии реакций растворения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})}$  в растворе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{к})}$  в растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (см. табл. 3), а также энтальпии реакций растворения в воде  $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{к})}$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})}$  при 298,15 К. Наиболее надежной авторы считают энтальпию реакции растворения  $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{к})}$  в растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , при этом они не исключают возможности образования полимолибдатов в растворе:



При расчете  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  (см. табл. 3) использованы величины:  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(p-p,1500\text{H}_2\text{O})}$  [34],  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{NaNO}_{3(p-p,750\text{H}_2\text{O})}$  [32].

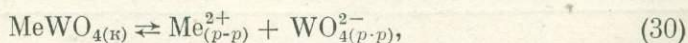
Р. Барани [24] калориметрическим методом определил тепловые эффекты реакций растворения  $\text{MoO}_{3(\text{к})}$  в воде, а также  $\text{CaO}_{(\text{к})}$  и  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  в растворе  $\text{HF}$  при 346,85 К и получил энтальпию реакции образования  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  из окислов (см. табл. 3).

И. А. Киселева и др. [11] методом высокотемпературной калориметрии определили теплоту растворения  $\text{CaO}_{(\text{к})}$ ,  $\text{MoO}_{3(\text{к})}$  и  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  при 973,15К. Величина  $\Delta H_{f,973,15}^0 \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  (из окислов) =  $-167,49 \pm \pm 2,16$  к Дж/моль пересчитана нами с учетом предложенного уравнения теплоемкости  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  (20). Значения энтальпии образования повеллита из окислов и элементов представлены в табл. 3.

Анализ экспериментальных данных показывает, что значения  $\Delta H_{f,298,15}^0 \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$ , полученные калориметрическими измерениями [11, 24], хорошо согласованы между собой и могут быть рекомендованы для термодинамических расчетов. Средневзвешенное значение  $\Delta H_{f,289,15}^0 \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$ , полученное по данным [11, 24], соответствует  $-1546,4 \pm 2,1$  к Дж/моль.

Термодинамические свойства минералов использованы для расчета температурной зависимости произведений активности  $\text{FeWO}_{4(\text{к})}$ ,  $\text{MnWO}_{4(\text{к})}$ ,  $\text{CaWO}_{4(\text{к})}$  (рис. 2). Зависимость  $pL_T^0 \text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  получена экспериментально по данным растворимости  $\text{CaMoO}_{4(\text{к})}$  в растворах  $\text{NaCl}$  в интервале 25—300°C [7].

Известно, что процесс растворения труднорастворимых солей, например вольфраматов двухвалентных металлов, можно представить реакцией



для которой

$$\Delta G_T^0 = RT_p L_T^0, \quad (31)$$

где

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298,15}^0 - T\Delta S_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT - T \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (32)$$

Отсутствие данных по  $C_{p,T}$  ионов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ), необходимых для определения температурной зависимости теплоемкости реакции растворения (30), затрудняет расчет изменения свободной энергии этой реакции ( $\Delta G_T^0$ ). Однако, принимая условие, что  $\Delta C_{p,T}$  реакции =  $\Delta C_{p,298,15} = \text{const}$  [20], или  $\Delta C_{p,T}$  реакции =  $bT$  [21], можно рассчитать значения  $\Delta G_T^0$  реакции (30), а следовательно, и  $pL_T^0$  вещества без

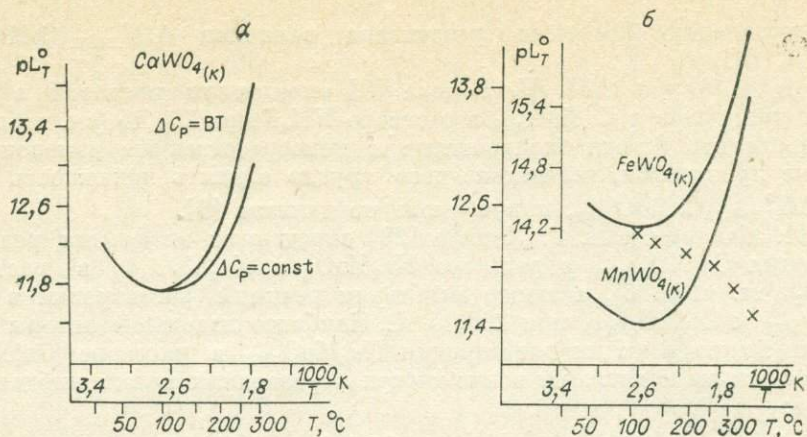


Рис. 2. Температурная зависимость произведения активности  $\text{CaWO}_4$  (а),  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{FeWO}_4$  (б).  $\times$  — экспериментальные величины  $pL_T^0 \text{MnWO}_{4(\text{к})}$  [1].

существенных погрешностей до 200—250°C. На рис. 2, а показана температурная зависимость  $pL_T^0 \text{CaWO}_{4(\text{к})}$ , полученная двумя способами расчета, а на рис. 2, б температурная зависимость  $pL_T^0 \text{FeWO}_{4(\text{к})}$  и  $\text{MnWO}_{4(\text{к})}$ , полученная при условии  $\Delta C_{p,T} = bT$ . Термодинамические данные используемые для расчета зависимости  $pL_T^0$  минералов, приведены в табл. 4.

$$pL_T^0 \text{FeWO}_{4(\text{к})} = \frac{3009}{T} - 2,8270 + 0,0240T, \quad (33)$$

$$pL_T^0 \text{MnWO}_{4(\text{к})} = \frac{3677}{T} - 9,0689 + 0,0285T, \quad (34)$$

$$pL_T^0 \text{CaWO}_{4(\text{к})} = \frac{4153}{T} - 10,6283 + 0,0301T, \quad (35)$$

$$pL_T^0 \text{CaMoO}_{4(\text{к})} = \frac{2896}{T} - 8,3687 + 0,0235T. \quad (36)$$

Заметим, что в работе [10] приведено ошибочное значение  $\Delta G_{f,298,15}^0 \cdot \text{WO}_{4(p-p)}^{2-}$  и  $pL_T^0 \text{CaWO}_{4(\text{к})}$ . Следует считать  $\Delta G_{f,298,15}^0 \text{WO}_{4(p-p)}^{2-} = -911,02 \pm \pm 1,76$  кДж/моль и  $pL_{298,15}^0 = 12,26$ .

На рис. 2 видно, что кривая растворимости  $\text{FeWO}_{4(\text{к})}$  и  $\text{MnWO}_{4(\text{к})}$  проходит через максимум при температуре около 75°C, после чего резко

Таблица 4

Термодинамические данные, используемые для расчета температурной зависимости  $pL_T^0$  минералов  $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$

Вещество	$\Delta H_{f,298,15}^0$ , кДж/моль	$S_{298,15}^0$ , Дж./((моль·град)	$\Delta C_{p,298,15}^0$ , Дж./((моль·град)	$\Delta G_{f,298,15}^0$ , кДж/моль
$\text{FeWO}_{4(\text{к})}$	$-1172,98 \pm 2,51$	$132,26 \pm 0,21$	$115,73 \pm 0,13$	$-1072,24 \pm 3,29$
$\text{MnWO}_{4(\text{к})}$	$-1311,20 \pm 6,00$	$132,47 \pm 0,13$	$114,64 \pm 0,21$	$-1209,08 \pm 6,6$
$\text{CaWO}_{4(\text{к})}$	$-1640,55 \pm 2,09$	$126,40 \pm 0,21$	$114,14 \pm 0,13$	$-1533,81 \pm 2,09$
$\text{WO}_{4(p-p)}^{2-}$	$-1069,10 \pm 1,00$	$43,30 \pm 4,18$	$-200,00 \pm 4,60$	$-911,02 \pm 1,76$
$\text{Fe}_{(p-p)}^{2+}$	$-87,11 \pm 0,84$	$-130,87 \pm 2,89$	$41,84 \pm 20,92$	$-78,91 \pm 0,21$
$\text{Ca}_{(p-p)}^{2+}$	$-543,08 \pm 0,84$	$-56,48 \pm 0,42$	$-28,87 \pm 2,93$	$-552,76 \pm 0,84$
$\text{Mn}_{(p-p)}^{2+}$	$-220,16 \pm 0,63$	$-62,31 \pm 4,60$	$-10,46 \pm 7,53$	$-230,96 \pm 1,26$

падает с ростом температуры, что характерно для многих труднорастворимых солей. По данным С. И. Бурковского, определившего растворимость  $MnWO_{4(k)}$  в растворах NaCl в интервале 75—300°C [1],  $pL_T^0$  монотонно уменьшается с ростом температуры. Такое расхождение температурной зависимости  $pL_T^0$ , полученной из [1] и наших расчетов, обусловлено несколькими причинами. С одной стороны, С. И. Бурковский не учел процессы гидролиза и комплексообразования ионов  $Mn^{2+}$  и  $Cl^-$ , с другой — в расчете  $pL_T^0$  нами сделаны допущения при определении температурной зависимости теплоемкости реакции (30).

## ВЫВОДЫ

1. На основании анализа литературных данных рассчитаны температурные зависимости теплоемкости  $FeWO_{4(k)}$ ,  $MnWO_{4(k)}$ ,  $CaWO_{4(k)}$  и  $CaMoO_{4(k)}$ .

2. Рассчитаны стандартные энтальпии ( $\Delta H_{f,298,15}^0$ ) вольфраматов железа и марганца, а также  $CaMoO_{4(k)}$ .

3. Получены температурные зависимости произведений активности ( $pL_T^0$ )  $FeWO_{4(k)}$ ,  $MnWO_{4(k)}$ ,  $CaWO_{4(k)}$  в интервале 25—250°C.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бурковский С. И. Экспериментальное исследование равновесий в системе  $MnWO_4 \cdot (FeWO_4) - NaCl - H_2O$  при температурах 75—300°C. — Изв. АН КазССР, 1981, № 3, с. 42—46.
2. Герасимов Я. И., Резухина Т. Н., Симанов Ю. П., Васильева И. А., Куршакова Р. Д. Восстановление водородом вольфраматов и молибдатов и термодинамические свойства этих солей. — Вестн. МГУ. Сер. хим., 1957, № 4, с. 185.
3. Голубенко А. И., Резухина Т. Н. Термодинамические свойства титаната кальция из электрохимических измерений при повышенных температурах. — ЖФХ, 1964, т. 38, № 12, с. 2920.
4. Дорофеева В. А., Ходаковский И. Л. Проблемы физико-химического моделирования природных процессов. — В кн.: Физико-химическое моделирование в геохимии и петрологии (тезисы докладов). Иркутск, 1980, с. 10.
5. Дубровин А. С., Чирков Н. А., Бушуев А. П. Исследование металлотермических процессов в изотермическом калориметре большой емкости. — Сборник трудов Ключевского завода ферросплавов, 1969, № 4, с. 45.
6. Жидикова А. П., Кусков О. Л. Определение термодинамических констант молибдата кальция (повеллита) и молибдата натрия. — Геохимия, 1971, № 9, с. 1149—1151.
7. Жидикова А. П., Малинин С. Д. Экспериментальное изучение растворимости повеллита ( $CaMoO_4$ ) в водных растворах NaCl различных концентраций при температуре 50—300°C. — Геохимия, 1972, № 1, с. 28—34.
8. Зеликман А. Н., Ракова Н. Н. Термохимия реакций обменного взаимодействия вольфрамата и молибдата кальция с растворами фторида аммония. — Научные труды Московского института стали и сплавов, 1972, вып. 75, с. 3.
9. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Я. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
10. Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д. Термодинамические свойства шеелита ( $CaWO_4$ ) и вольфрамат-иона. — Геохимия, 1980, № 8, с. 1123—1130.
11. Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д. Термодинамические свойства повеллита. — Геохимия, 1980, № 11, с. 1752—1756.
12. Левицкий В. А., Френкель М. Я., Резухина Т. Н. Термодинамические свойства молибдатов кальция из электрохимических измерений. — Электрохимия, 1965, т. 1, с. 1371.
13. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
14. Прошина З. В., Резухина Т. Н. Определение теплот образования вольфраматов марганца и никеля. — ЖФХ, 1960, т. 5, с. 1016—1021.
15. Резухина Т. Н., Герасимов Я. И., Симанов Ю. П. Термодинамика редких металлов. Вып. I. Равновесие вольфрамата кальция и магния и молибдата кальция с водородом. — Вестн. МГУ, 1949, № 6, с. 103.
16. Резухина Т. Н., Герасимов Я. И., Мороз В. А. Термодинамика редких металлов. Вып. II. Равновесие вольфрамата марганца с водородом. — ЖФХ, 1951, т. 25, с. 93—95.

17. Резухина Т. Н., Кашина Т. А. Термодинамические свойства вольфрамата марганца и никеля. — ЖФХ, 1974, т. 48, вып. 11, с. 2994.
18. Резухина Т. Н., Симанов Ю. П., Герасимов Я. И. Термодинамика редких элементов. Вып. III. Равновесие вольфрамата железа с водородом. — ЖФХ, 1951, т. 25, с. 305.
19. Термические константы веществ. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965—1981, т. 1—10.
20. Хелгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: Мир, 1967, 183 с.
21. Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (температурная зависимость теплоемкости ионов в водных растворах). — Геохимия, 1968, № 12, с. 1486—1504.
22. Яковлева Р. А., Резухина Т. Н. Теплоемкость вольфраматов кальция, марганца и кобальта при высоких температурах. — ЖФХ, 1960, т. 34, № 4, с. 819.
23. Ammose J., Mathieu J. G. The enthalpies of formation of  $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ , and their solid solutions. — J. Chem. Thermod., 1980, v. 12, p. 683—689.
24. Barany R. Heats and free energies of formation of calcium tungstate, calcium molybdate and megnesium molybdate. — Report Investig. Bur. Mines U. S. Dept. Interior, 1962, N 6143.
25. King E. G., Weller W. W. Low temperature heat capacities and entropies at 298,15 K of monotungstates of sodium, magnesium, and calcium. — US Bureau of mines, Rep. Inv., 1961, N 5791.
26. Landee Ch., P., Westrum E. F. Thermophysical Measurements on transition-metals tungstates. III. Heat capacity of antiferromagnetic manganese tungstate. — J. Chem. Thermod., 1976, v. 8, p. 663—674.
27. Lyon W. G., Westrum E. F. Low temperature-Thermal Properties of Calcium Tungstate. — J. Chem. Phys., 1969, v. 49, N 8, p. 3374—3379.
28. Lyon W. G., Westrum E. F. Heat capacities of zinc tungstate and ferrous tungstate from 5 to 550 K. — J. Chem. Thermod., 1974, v. 6, p. 763—780.
29. Muldrow C. N., Hepler L. G. Heats of precipitation and formation of lead and calcium molybdates. — J. Phys. Chem., 1958, v. 62, N 8, p. 982—984.
30. Rezukhina T. N., Kashina T. A. Thermodynamic properties of  $\text{Fe}_2\text{W}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_2$  and  $\text{FeWO}_4$ : galvanic cell measurements using solid — oxide electrolyte. — J. Chem. Thermod., 1976, v. 8, N 5—6, p. 519.
31. Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamic properties of Minerals and Related Substances at 298, 15 K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. — U. S. Geol. Surv. Bull., 1978, N 1952, p. 231.
32. Rossini F. D., Wagman D. D. Evans W. H., Levine S., Jaffe J. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. — U. S. NBS, Cir. 500, Washington, 1952, p. 472.
33. Schmahl N. G., Dillenburg H. Phasengleichgewichte und Thermodynamik der ternären Systeme Fe—Mo—O und Fe—W—O. — Z. Physik. Chemie, Neue Folge, 1972, Bd 77, S. 113—126.
34. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. — NBS, Technical Note, Washington, 1952, v. 270, N 4—6, p. 472.
35. Tamman G. Chemische Reaktionen in pulverförmigen Gemengen zweier kristallarten. — Z. anorg. allg. Chem., 1925, Bd, 149, S. 21.
36. Trumm A., Schröcke H. Bestimmung Thermodynamischer Parameter mittels elektrochemischer Messungen in System Fe—W—O. — Neues J. Miner. Abhandlungen, 1979, Bd 134, H. 2, S. 117—224.
37. Weller W. W. Low-temperature heat capacities and entropies at 298,15 K of ferrous molybdate and ferrous tungstate. — U. S. Bur. Mines Report. Invest., 1966, N 6782.
38. Weller W. W., King E. G. Low temperature heat capacities and entropies at 51 to 298,15 K of calcium molybdate. — U. S. Bur. Mines Report Invest., 1962, N 6147.

—◆—

А. А. Силков, Ю. Н. Удодов

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДОЛОГИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ

Кондуктометрический метод — один из немногих физико-химических методов, который широко применяется при исследовании ионных равновесий как в нормальных условиях, так и при повышенных температурах и давлениях.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по электропроводности водных растворов сильных и слабых электролитов

в широком диапазоне температур и давлений. Из кондуктометрических данных рассчитаны многие константы ионных равновесий и установлены общие закономерности процессов электролитической диссоциации электролитов в гидротермальных условиях.

Однако критический анализ имеющихся данных показывает, что в большинстве работ по высокотемпературной кондуктометрии (ВТК) используется чисто формальный подход к методу, приводящий к появлению систематических ошибок на стадиях получения и обработки экспериментальных данных по электропроводности (ЭП). Одна из наиболее распространенных ошибок — неправильный учет влияния примесей, концентрации которых возрастают с увеличением температур и давлений. Нами рассмотрены особенности методологии кондуктометрии, источники систематических ошибок в значениях удельной ЭП разбавленных растворов электролитов, обусловленные влиянием ионов-примесей, и возможные пути устранения или учета этих ошибок.

Особенность кондуктометрического метода исследования ионных равновесий — отсутствие селективности, так как удельная ЭП ( $\kappa$ ) определяется концентрациями и подвижностями всех ионных частиц, участвующих в переносе заряда. В общем случае

$$\kappa = \sum_{i=1}^n Z_i \lambda_i c_i, \quad (1)$$

где  $\lambda_i$  — эквивалентная ЭП  $i$ -го иона,  $c_i$  — его концентрация,  $Z_i$  — зарядовое число,  $n$  — общее число ионов в растворе. Поэтому, чтобы получить значение ЭП для изучаемого электролита, которое затем используется для нахождения параметров уравнений ЭП и констант диссоциации, необходимо корректно учесть вклады всех мешающих ионов.

#### ПОПРАВКИ НА ФОНОВУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДЛЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ВОДЫ

Теоретически в водном растворе электролита мешающими ионами являются только ионы гидроксила и гидроксония — продукты самодиссоциации молекул воды. В зависимости от типа электролита будет меняться соотношение между  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  и, соответственно, значение поправок на фоновую ЭП растворителя.

Удельная ЭП раствора соли сильной кислоты и сильной гидроокиси в теоретически чистой воде

$$\kappa = \Lambda c + \Lambda(H_2O) \sqrt{K_w} / \gamma, \quad (2)$$

где  $\Lambda$  и  $\Lambda(H_2O)$  — эквивалентные ЭП соли и воды соответственно;  $c$  — концентрация соли;  $K_w$  — ионное произведение воды;  $\gamma$  — коэффициент активности при данной концентрации электролита. Так как вид зависимости эквивалентных ЭП от концентрации в данных расчетах не имеет особого значения, для простоты будем использовать уравнение Онзагера:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S \sqrt{I}, \quad (3)$$

где  $\Lambda^0$  — предельная ЭП;  $S$  — теоретический коэффициент;  $I$  — ионная сила раствора.

Используя уравнение (3), мы получаем величину поправки на фоновую ЭП ( $\kappa_n$ ) для раствора соли в теоретически чистой воде:

$$\kappa_n = \Lambda(H_2O) \sqrt{K_w} / \gamma = \left[ \Lambda^0(H_2O) - S(H_2O) \sqrt{c + \sqrt{K_w} / \gamma} \right] \sqrt{K_w} / \gamma, \quad (4)$$

которая отличается от значения ЭП чистой воды:

$$\kappa_n = \Lambda(H_2O) \sqrt{K_w} / \gamma = \left[ \Lambda^0(H_2O) - S(H_2O) \sqrt{K_w} \right] \sqrt{K_w}. \quad (5)$$

Так как в реальных экспериментах всегда выполняется условие  $c \gg \sqrt{K_w}$ , эта разница нивелируется.

Удельная ЭП раствора кислоты НА с концентрацией  $c$  равна

$$\kappa(\text{НА}) = \lambda(\text{H}^+)[\text{H}^+] + \lambda(\text{A}^-)[\text{A}^-] + \lambda(\text{OH}^-)[\text{OH}^-], \quad (6)$$

или, учитывая, что

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = c + [\text{OH}^-], \quad (7)$$

и преобразуя уравнение (6), получаем

$$\kappa(\text{НА}) = \Lambda(\text{НА})[\text{A}^-] + \Lambda(\text{H}_2\text{O})[\text{OH}^-]. \quad (8)$$

Концентрация  $\text{OH}^-$  находится из решения уравнения (7). Легко показать, что

$$[\text{OH}^-] = (\sqrt{c^2 + 4K_w/\gamma^2} - c)/2. \quad (9)$$

Следовательно, величина теоретической поправки на фоновую ЭП для кислоты равна

$$\kappa_n = \Lambda(\text{H}_2\text{O})(\sqrt{c^2 + 4K_w/\gamma^2} - c)/2. \quad (10)$$

Очевидно, аналогичный результат мы получим и для раствора гидроокиси. Величина поправки, определяемая выражением (10), очень мала при  $c \gg K_w$  и обычно не учитывается. Однако она сильно возрастает с увеличением температуры и давления в силу увеличения  $K_w$ , и это обстоятельство надо принимать во внимание при изучении разбавленных растворов кислот и оснований в гидротермальных условиях.

Удельная ЭП раствора слабой кислоты в теоретически чистой воде также определяется уравнением (8), однако в отличие от сильной кислоты концентрации гидроксил- и гидроксоний-ионов будут зависеть не только от  $K_w$  и концентрации кислоты ( $c$ ), но и от константы ее диссоциации ( $K_D$ ).

Уравнение электронейтральности для слабой кислоты имеет вид:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = \frac{c}{1 + [\text{H}^+] \gamma^2 / K_D} + \frac{K_w}{\gamma^2 [\text{H}^+]}, \quad (11)$$

поэтому, не зная значения  $K_D$  (собственно, параметра, подлежащего определению), мы в общем случае не можем сделать корректной поправки на фоновую ЭП от мешающих ионов  $\text{OH}^-$ . Экспериментально неопределенность в значении фоновой ЭП для слабого электролита устраняется путем правильного выбора его концентраций, чтобы выполнялись условия  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$  для кислот или  $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$  для гидроокисей. В этом случае величина фоновой ЭП от мешающих ионов не учитывается и уравнение (11) переходит в закон разбавления Оствальда, который используется для определения констант диссоциации из кондуктометрических данных. Если область концентраций слабого электролита выбрана неверно [8] (в частности, при повышенных температурах и давлениях, когда сильно возрастает значение  $K_w$ ), использование этих стандартных методов расчета  $K_D$  не правомочно. Правильное значение  $K_D$  можно получить в этом случае только на основе совместного решения уравнений (8) и (11), естественно при условии работы с теоретически чистой водой.

#### ИОННЫЙ СОСТАВ И ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДЫ В ВТК ЯЧЕЙКАХ

Удельная ЭП предельно чистой воды при 25°C составляет  $0,055 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [24]. Большинство исследований в высокотемпературной области проводилось с водой, имевшей начальное значение удельной ЭП при 25°C  $(0,4-1,5) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . При повышенных температурах раз-

Зависимость удельной электропроводности воды от температуры для различных конструкций кондуктометрических ячеек на линии насыщения пара

Тип	Источник	$\kappa_r \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T, ^\circ\text{C}$						Метод получения воды	Материалы ячейки, контактирующие с водой	Примечание
		25	50	100	150	200	300			
Бомба-ячейка	[18]	0,055	0,17	0,80	1,8	3,0	3,0	И.О., Д.	Нержавеющая сталь, платина, тефлон	A
	[10]	0,1	—	—	—	3,5	3,5	И.О.	Платина, тефлон	B
	[30, 31]	1,4	2,6	4,5	7,3	—	—	Д.	Платина, кварц	C
	[19]	1,2	2,2	3,5	7,0	15,0		Д.	Платина, тефлон	
Автономная ячейка	[5, 11]	0,4	1,0	2,5	4,5	9,0		И.О.	Платина, кварц, титан	
	[7]	0,5	0,8	4,2	13,4			И.О.	Платина, корунд, тефлон	
	[14]	1,5	2,7	5,6	15	32		Д.	Платина, кварц, тефлон	D

Примечание. Д. — дистилляция, И. О. — ионный обмен. А — значения  $\kappa$  соответствуют значениям ЭП теоретически чистой воды и получены из собственных экспериментальных данных с учетом возможных загрязнений; В — ячейка с градиентом температуры, тефлоновое уплотнение токоввода находится при комнатной температуре; С — наблюдается увеличение  $\kappa$  от времени при температурах выше  $150^\circ\text{C}$ ; D — значительное увеличение  $\kappa$  от времени наблюдается при температурах выше  $125^\circ\text{C}$ , приводятся значения, соответствующие времени эксперимента, равному 2 ч (начало отсчета — время заливки горячего теплоносителя в теплообменник).

линие между значениями ЭП теоретически чистой воды ( $\kappa_t$ ) и воды, использовавшейся в ВТК экспериментах ( $\kappa_r$ ), сохраняется. В табл. 1 приведены ВТК данные по ЭП воды на линии давления насыщенного пара, из которых видно, что ее значения и характер изменения от температуры зависят как от конструкции и материалов кондуктометрических ячеек, так и от качества исходной воды. Еще большие различия между  $\kappa_t$  и  $\kappa_r$  наблюдаются при высоких температурах и давлениях (табл. 2).

Чтобы определить природу и источники ионных примесей в воде, использовавшейся в ВТК экспериментах, рассмотрим температурные зави-

Таблица 2

Электропроводность теоретически чистой и реальной воды в ВТК ячейках при повышенных температурах и давлениях

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ МПа}$	$\kappa, 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$				$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ МПа}$	$\kappa, 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
		Теоретическая, расчет	[21, 34]	[7]	Наши данные			Теоретическая, расчет	[21, 34]
25	100	0,085	7	0,7	2,0	250	100	7,8	27
	300	0,16	11	1,1	—		300	15,7	42
50	100	0,253	10	1,2	4,1	300	100	9,7	29
	300	0,46	16	2,3	7		300	22,5	49
100	100	1,18	15	4,7	8,3	350	100	9,2	29
	300	2,06	22	7,4	15		300	26,9	56
150	100	3,20	20	16,8	18	400	100	7,2	28
	300	5,96	28	27,6	28		300	29,4	63
200	100	5,7	25		40	500	100	2,1	22
	300	10,4	35		58		400	28,4	72

Примечание. Теоретические значения  $\kappa_t$  рассчитаны по уравнению  $\kappa_t = \Lambda^0(\text{H}_2\text{O}) \sqrt{K_w}$ . В расчетах использовались данные по предельным ЭП NaOH, NaBr и HBr [33, 36, 37] и значения  $K_w$  для температур 25— $150^\circ$  — данные [4], для температур выше  $200^\circ$  — вычисленные по уравнению, предложенному В. Л. Маршаллом и Е. У. Франком [26].

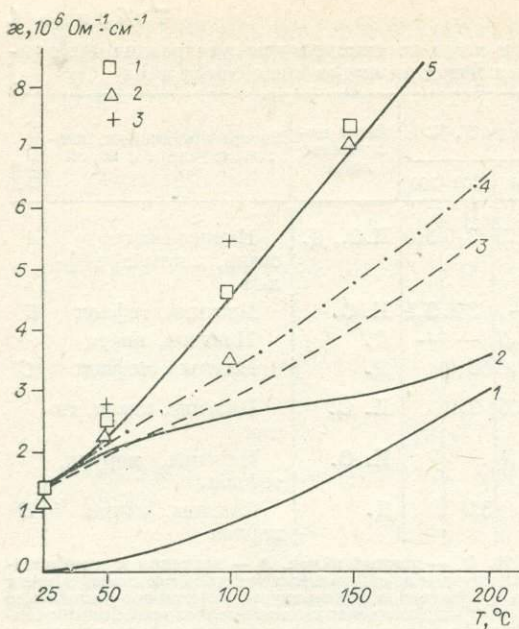


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности теоретически чистой и реальной воды.

1 — теоретически чистая вода, 2 — вода с примесью уголекислоты, 3 — с примесью сильной кислоты, 4 — с примесью гидроксида, 5 — с примесью соли. 1 — данные А. А. Нойеса [30], 2 — данные А. Дж. Эллиса [19], 3 — наши данные; все авторы использовали дистиллированную воду.

симости ее ЭП и ЭП разбавленных растворов сильных и слабых электролитов, которые могут моделировать ионный состав такой воды. В качестве модельных электролитов мы взяли NaCl, HCl, NaOH и H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Их концентрации (с\*) выбирались таким образом, чтобы ЭП растворов при 25°C составляла  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (это значение соответствует ЭП воды, использованной Нойесом).

Расчет ЭП растворов NaCl проводился по уравнению (2), а для HCl и NaOH по уравнениям:

$$\kappa_r = \Lambda^0(\text{HCl})c^* + \kappa_n,$$

$$\kappa_r = \Lambda^0(\text{NaOH})c^* + \kappa_n,$$

где  $\kappa_n$  находится из уравнения (10). В расчетах использовались значения  $K_w$ ,  $\rho$  и  $\Lambda^0$ , приведенные в работах [18, 22, 32]. Расчеты ЭП системы H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> выполнены методом последовательных приближений по уравнениям (8) и (11) с использованием данных А. Дж. Рида [38].

На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности теоретически чистой воды, «модельной» воды с примесями типа соли, кислоты, основания и некоторые экспериментальные данные из табл. 1. Характер изменения ЭП дистиллированной воды, использованной А. А. Нойесом, А. Дж. Эллисом и нами почти количественно укладывается в модель вода — разбавленный раствор соли. Подобная процедура выполнена для всех данных табл. 1 (кроме взятых из работ [10, 18]), и найдено, что ионный состав воды, использованной во всех работах, до определенных температур также описывается этой моделью. Дополнительную информацию о нем можно получить, если рассмотреть вид зависимости ЭП исходной ( $\kappa_r$ ) и теоретически чистой ( $\kappa_t$ ) воды от давления. Данные табл. 2 показывают, что  $\kappa_r$  и  $\kappa_r - \kappa_t$  увеличиваются с ростом давления при всех температурах. Такое поведение ЭП характерно только для слабых электролитов в силу увеличения констант диссоциации. Следовательно, в большинстве ВТК экспериментов исходная вода имела примеси сильных и слабых электролитов, а не только уголекислоты (как обычно предполагается).

Источником этих загрязнений, является химическая посуда, а ионные примеси — продукты гидролиза стекла (катионы Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и анионы H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Другие ионные примеси (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) могут появиться в результате частичного контакта воды с лабораторной атмосферой. Исключение составляет вода в ВТК ячейке Франка. Высокие значения ЭП воды в области температур 25—150°C и более слабая их зависимость от температуры, чем значений ЭП «модельных» сильных электролитов, указывают на значительное загрязнение их исходной воды продуктами коррозии нержавеющей стали — гидросокомплексами металлов подгруппы железа.

С увеличением температуры наблюдается систематическое завышение значений ЭП воды (во всех работах, кроме [31]) над расчетными, что указывает на появление новых источников ионных загрязнений. Причем, чем ниже значение ЭП воды при 25°C, тем раньше начинаются эти отклонения.

Таким образом, абсолютная величина ЭП воды в различных ВТК ячейках и характер ее изменения с температурой и давлением определяются как первичными примесями, образовавшимися в процессе получения и хранения исходной воды, так и вторичными, появляющимися в результате взаимодействия материалов ячейки с исследуемым раствором\*. Молярные концентрации первичных примесей, определяющие значение ЭП исходной воды при 25°C, не зависят от условий эксперимента (температуры, давления и времени) и могут быть проконтролированы либо химико-аналитическими методами, либо путем моделирования ионного состава по зависимостям ЭП воды от температуры и давления. Ионные концентрации первичных примесей можно снизить до минимального значения соответствующей водоподготовкой, выбором «инертного» контейнера для хранения воды и разбавленных растворов, уменьшением времени контакта воды с контейнерами и атмосферой [1, 23].

Решающее значение в ВТК имеют вторичные ионные примеси, концентрация которых зависит от продолжительности эксперимента, скорости растворения, равновесной растворимости и химической чистоты материалов ячеек. Концентрации этих примесей определяются также концентрацией и типом изучаемого электролита, так как в присутствии электролитов скорость растворения возрастает, и кроме того, возможно химическое взаимодействие электролита с материалами ВТК ячейки (например, в случае кислот, гидроокисей, фторидов, сульфидов, карбонатов и т. д.). В качестве элементов конструкций ВТК ячеек обычно используются фторопласт-4, кварцевое стекло, лейкосапфир и платина. Моделирование температурной зависимости ЭП реальной воды и данные табл. 1 и 2 показывают, что наибольший уровень загрязнений в области температур до 200°C наблюдается в погружных фторопластовых ячейках, применяемых Э. Г. Ларионовым и П. А. Крюковым [7] и нами [14], и в «бомбе-ячейке» Е. У. Франка и др. [21]. Заметное отклонение ЭП воды от расчетных значений выше 150°C наблюдается и для «бомбы-ячейки» конструкции А. Дж. Эллиса [19] с фторопластовым уплотнением электроввода. Он сделал предположение, что причиной увеличения ЭП воды является гидролиз фторопласта. На возможность гидролиза фторопласта при повышенных температурах указывают Р. Е. Месмер и др. [28], которые контролировали концентрацию F<sup>-</sup> после серии экспериментов при температурах до 292°C в потенциометрической ячейке с фторопластовой футеровкой. Нами также обнаружен фтор (по качественной реакции с роданистым железом) в воде после ее выдержки во фторопластовой ячейке при 200°C в течение 24 ч. По приблизительной оценке концентрация HF в результате гидролиза фторопласта составляет  $(1-5) \cdot 10^{-6}$  N при 200°C.

Другая особенность фторопласта — его газопроницаемость [6], обнаруженная нами в ВТК ячейках с фторопластовыми мембранами. Уже при температурах выше 75°C наблюдается систематическое увеличение ЭП воды и разбавленных водных растворов солей от времени эксперимента (рис. 2) при фиксированных температурах и давлениях. Такое увеличение ЭП нельзя приписать ни реакции гидролиза фторопласта, ни реакции растворения кварцевого диэлектрика ячейки. Источником загрязнения, по-видимому, является жидкость, передающая давление, — полисилоксановое масло.

При изучении ЭП HCl наблюдалось уменьшение ее ЭП со временем (рис. 3). Причем ЭП растворов HCl, охлажденных до 25°C, была на 0,2—1% ниже, нежели ЭП исходных растворов, что равносильно уменьшению

\* Вторичные ионные загрязнения (смесь сильных и слабых электролитов) могут появиться также в результате термической деструкции органических примесей в воде, полученной методом ионного обмена [3, 9, 13, 17].

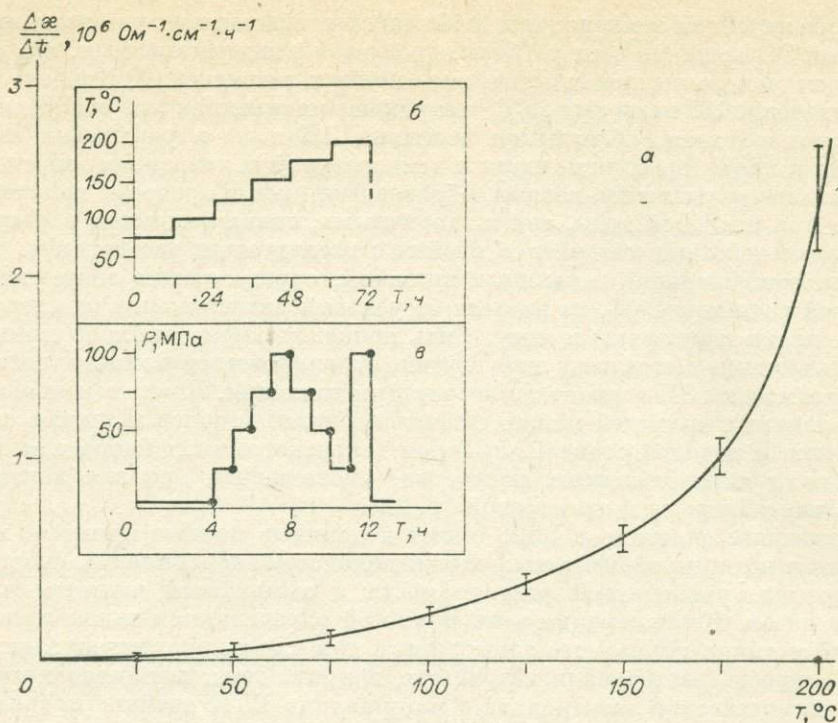


Рис. 2. *a* — температурная зависимость скорости изменения электропроводности воды во фторопластовой ВТК ячейке; *б* — температурный режим автоклава; *в* — режим изменения давления при фиксированной температуре.

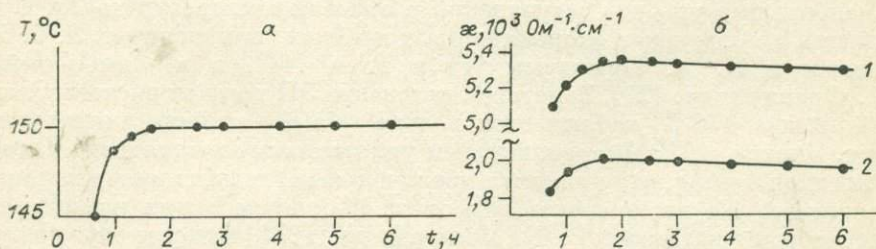


Рис. 3. Режим нагрева автоклава (*a*) и изменение электропроводности растворов соляной кислоты от времени эксперимента при фиксированном давлении и температуре 150°C (*б*).

1 —  $[\text{HCl}] = 0,005 \text{ N}$ ,  $P = 300 \text{ МПа}$ ; 2 —  $[\text{HCl}] = 0,002 \text{ N}$ ,  $P = 100 \text{ МПа}$ ,

концентрации  $\text{HCl}$  в ячейке. Как и в случае разбавленных растворов солей, изменение ЭП  $\text{HCl}$  также можно объяснить газопроницаемостью фторопластовых мембран, но уже не со стороны жидкости, передающей давление, а со стороны исследуемого раствора. Газопроницаемость фторопласта ограничивает температурный диапазон применимости этого материала в конструкциях ВТК ячеек, и использование фторопластовых мембран в ячейках для исследования разбавленных и летучих электролитов выше 100° нежелательно.

При повышенных температурах наиболее подходящими диэлектриками для изготовления кондуктометрических ячеек являются кварцевое стекло,  $\alpha$ -кварц и лейкосапфир. Чтобы оценить влияние их растворимости на величину ЭП воды, мы рассчитали ЭП насыщенных растворов в системах  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  и  $\alpha\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

Данные по растворимости  $\text{SiO}_2$  в воде в интервале 100—300°C взяты из работ [2, 27], при 25°C — из [29]. Растворимость  $\alpha\text{—Al}_2\text{O}_3$  в воде

при разных температурах определялась по уравнению

$$-\lg S^* = 1503,45/T + 0,001743T + 1,45774,$$

полученному методом наименьших квадратов с использованием наших данных для температур 200 и 300°C и давления 100,0 МПа, а также результатов И. Л. Ходаковского [16] при 25°C и Е. У. Франка [20] для 500°C и  $P = 106,0$  МПа.

ЭП для системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$  вычислялась по уравнениям (8) и (11) с  $\gamma = 1$ , а для системы  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  по уравнению

$$\kappa = \Lambda^0(\text{H}_2\text{O})[\text{H}^+] + [\lambda^0(\text{HSiO}_3^-) - \lambda^0(\text{OH}^-)]K_D S^*/[\text{H}^+], \quad (12)$$

где  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w + K_D S^*}$ ,  $S^*$  — растворимость в г экв./л. Данные по предельным подвижностям соответствующих ионов были взяты у А. С. Квиста и В. Л. Маршалла [32], причем допускалось, что  $\lambda^0(\text{HSiO}_3^-) \approx \lambda^0(\text{HSO}_4^-)$  и  $\lambda^0(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \approx \lambda^0(\text{Cl}^-)$ . Константы диссоциации  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  взяты из работы [39], гидролиза  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — из [16], а  $K_w$  рассчитывалась по уравнению, предложенному В. Л. Маршаллом и Е. У. Франком [26].

Вычисленные значения  $\kappa \cdot 10^6 (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$  при различных температурах (°C) на линии насыщенного пара приведены ниже:

Материал ячейки	25	100	150	200	250	300
Аморфный $\text{SiO}_2$	0,25	1,96	4,24	7,39	6,86	6,32
$\alpha\text{—SiO}_2$	0,08	1,06	2,68	4,41	5,24	4,24
$\alpha\text{—Al}_2\text{O}_3$	0,88	0,88	1,99	3,34	3,83	3,77

Полученные данные показывают, что ЭП воды, насыщенной продуктами взаимодействия с  $\alpha\text{—SiO}_2$  и  $\alpha\text{—Al}_2\text{O}_3$  (по крайней мере, до 300°C), мало отличается от ЭП теоретически чистой воды (первая строка табл. 1).

В области высоких температур и давлений, по-видимому, будет наблюдаться также растворение платины и других благородных металлов, используемых в конструкциях ВТК ячеек. Данных по растворимости платины и константам нестойкости ее комплексных соединений в гидротермальных условиях нет, поэтому трудно оценить влияние примесных ионов, появляющихся в результате растворения платины на величину ЭП воды и водных растворов электролитов.

#### ПОПРАВКИ НА ФОНОВУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РЕАЛЬНОЙ ВОДЫ

Поскольку ионный состав реальной воды отличается от теоретически чистой воды, правильно учесть влияние мешающих ионов можно только в случае, если известны химический состав и концентрации примесей в реальной воде (а также подвижности мешающих ионов и константы диссоциации слабых электролитов при всех параметрах эксперимента). Выше было показано, что хорошей моделью для состава реальной воды является модель вода — разбавленный раствор смеси сильных и слабых электролитов. Чтобы конкретизировать дальнейшие расчеты, будем считать, что в реальной воде в качестве примеси присутствуют слабая кислота  $\text{HAn}$  с концентрацией  $c_0^*$  и константой  $K^*$  и ее соль  $\text{CatAn}$  с концентрацией  $c^*$ . Эта модель позволяет учесть первичные ионные примеси воды (продукты гидролиза стекла) и вторичные, связанные только с растворимостью диэлектриков ВТК ячейки при условии, что концентрации мешающих ионов в воде и в растворе электролита близки. Вторичные примеси, появляющиеся в результате химической реакции между электролитом и материалами ВТК ячейки, можно учесть, только зная текущие концентрации всех мешающих ионов в эксперименте или механизм и кинетику реакции взаимодействия.

ЭП такой воды определяется уравнением

$$\kappa_r = \lambda(\text{Cat}^+)c^* + \lambda(\text{An}^-) \frac{c^* + c_0^*}{1 + [\text{H}^+] \gamma^2 / K_D^*} + \lambda(\text{H}^+) [\text{H}^+] + \lambda(\text{OH}^-) \frac{K_w}{\gamma^2 [\text{H}^+]}, \quad (13)$$

причем концентрации  $[\text{H}^+]$  находятся из решения уравнения электро-нейтральности:

$$c^* + [\text{H}^+] = \frac{c_0^* + c^*}{1 + [\text{H}^+] \gamma^2 / K_D^*} + \frac{K_w}{[\text{H}^+] \gamma^2}. \quad (14)$$

Найдем значение поправок на фоновую ЭП ( $\kappa_n$ ) для реальной воды. Очевидно, введение соли сильной кислоты и сильного основания с концентрацией  $c \gg c^*$  сильно не сместит ионное равновесие реальной воды (изменится только коэффициент активности  $\gamma$ ). Поэтому поправка на фоновую ЭП для растворов таких солей будет практически совпадать с величиной ЭП реальной воды, т. е.

$$\kappa_n = \kappa_r,$$

и из экспериментальных значений ЭП раствора соли нужно вычитать значения ЭП воды, определенные при тех же условиях эксперимента.

Для раствора сильной кислоты уравнение электронной нейтральности (14) изменится. В этом случае для концентраций  $c \gg \sqrt{K_w}$  выполняется условие  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ , и уравнение электро-нейтральности имеет вид:

$$c^* + [\text{H}^+] = \frac{c^* + c_0^*}{1 + [\text{H}^+] \gamma^2 / K_D^*} + c \quad (15)$$

или, поскольку обычно  $[\text{H}^+] \cdot \gamma^2 / K_D^* \gg 1$ , получим

$$c^* + [\text{H}^+] = c. \quad (16)$$

Поэтому ЭП раствора сильной кислоты, например HCl, в реальной воде определяется выражением

$$\kappa(\text{HCl}) = \Lambda(\text{HCl})c - [\lambda(\text{H}^+) - \lambda(\text{Cat}^+)]c^*, \quad (17)$$

а величина фоновой ЭП

$$\kappa_n = -[\lambda(\text{H}^+) - \lambda(\text{Cat}^+)]c^* \neq \kappa_r. \quad (18)$$

Мы получаем, можно сказать, неожиданный результат: вместо того, чтобы вычитать поправку  $\kappa_n$  для сильной кислоты, как в случае теоретически чистой воды (10), к экспериментальным значениям ЭП такого раствора нужно прибавить абсолютную величину  $|\kappa_n|$ , определяющуюся выражением (18). Величину  $\kappa_n$  трудно оценить, не зная катионной части состава реальной воды. Однако, как уже отмечалось, моделирование ионного состава воды или количественный химический анализ воды в ВТК ячейках позволяет решить эту проблему. Конечно, имеется некоторая доля неопределенности в рассчитанных по уравнению (18) значениях  $\kappa_n$ , но она гораздо меньше той ошибки, которая делается при вычитании значений ЭП воды из экспериментальных значений ЭП разбавленных растворов кислот.

Для раствора гидроокиси, например NaOH с концентрацией  $c \gg \sqrt{K_w}$ , уравнение электро-нейтральности будет иметь вид:

$$c^* + c = [\text{OH}^-] + \frac{c^* + c_0^*}{1 + K_w / K_D^* [\text{OH}^-]}. \quad (19)$$

Учитывая, что для несильно разбавленных растворов

$$K_D^* [\text{OH}^-] \gg K_w,$$

уравнение (19) примет вид:

$$c = [\text{OH}^-] + c_0^* \quad (20)$$

ЭП раствора NaOH будет равна:

$$\kappa(\text{NaOH}) = \Lambda(\text{NaOH})c - [\lambda(\text{OH}^-) - \lambda(\text{An}^-)]c_0^* \quad (21)$$

Следовательно, так же как и для случая сильной кислоты, величина фоновой ЭП

$$\kappa_n = -[\lambda(\text{OH}^-) - \lambda(\text{An}^-)]c_0^* \neq \kappa_r \quad (22)$$

должна быть прибавлена к измеряемому значению ЭП раствора гидроксида. Однако здесь величина  $\kappa_n$  определяется уже концентрацией слабого электролита в реальной воде.

Для раствора слабой кислоты HL в реальной воде уравнение электро-нейтральности будет иметь вид:

$$c^* + [\text{H}^+] = \frac{c}{1 + [\text{H}^+]\gamma^2/K_D} + \frac{c^* + c_0^*}{1 + [\text{H}^+]\gamma^2/K_D^*} + \frac{K_w}{\gamma^2[\text{H}^+]}, \quad (23)$$

где  $c$  — концентрация кислоты,  $K_D$  — ее константа диссоциации. Даже при соблюдении условия  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$  нахождение константы  $K_D$  изучаемого слабого электролита в реальной воде будет затруднено, так как меняется вид расчетных уравнений. Наиболее простое решение уравнение (23) имеет при  $K_D^* \ll \sqrt{K_w}$ , что выполняется для кремневой и борной кислот. Этот случай обычно реализуется во всех кондуктометрических исследованиях с использованием дистиллированной воды (без  $\text{CO}_2$ ) и стеклянных ячеек.

Если  $K_D^* \ll \sqrt{K_w}$  и  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ , уравнение (23) будет иметь следующий вид:

$$c^* + [\text{H}^+] = c/(1 + [\text{H}^+]\gamma^2/K_D). \quad (24)$$

Решая уравнение (24) относительно  $[\text{H}^+]$  и учитывая, что  $c^* \ll c$  и  $\gamma^2 c/K_D \gg 1$  для  $K_D < 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>, находим

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_D/\gamma^2 - K_D/2\gamma^2 - c^*/2} \approx \alpha c - c^*/2, \quad (25)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации слабой кислоты.

ЭП раствора слабой кислоты с учетом (24) и (25) равна:

$$\kappa(\text{HL}) = \Lambda(\text{HL})\alpha c + [\lambda(\text{Cat}^+) - \lambda(\text{H}^+)/2]c^*. \quad (26)$$

Следовательно, величина фоновой ЭП

$$\kappa_n = [\lambda(\text{Cat}^+) - \lambda(\text{H}^+)/2]c^*. \quad (27)$$

Интересной особенностью этой поправки является то, что в связи с близостью значений  $\lambda(\text{H}^+)/2$  и  $\lambda(\text{Cat}^+)$  и более высоким температурным коэффициентом ЭП катионов, чем протона, она при некоторой температуре (когда  $\lambda(\text{H}^+)/2 = \lambda(\text{Cat}^+)$ ) изменит знак с минуса на плюс. Следовательно, в области низких температур к измеренным значениям ЭП растворов слабой кислоты нужно прибавлять величину  $|\kappa_n|$ , а в области высоких — вычитать.

Неучет этой поправки приводит к получению заниженных значений  $\kappa$ ,  $\Lambda$  и  $K_D$  в области разбавленных концентраций слабого электролита при низких температурах (до 100°C). Этим, по-видимому, и объясняется кажущееся увеличение термодинамических констант диссоциации сероводородной кислоты [12, 25] с ростом концентрации, которое нельзя объяснить влиянием коэффициента активности  $\text{H}_2\text{S}$ . Поэтому экстраполяцию термодинамических констант, полученных из кондуктометрических данных в область  $c = 0$ , нельзя считать обоснованной при использовании стеклянных ячеек и воды с неизвестным ионным составом примесей. Несмещенные значения  $K_D$  получаются при более высоких концентрациях слабого электролита.

Поправки на фоновую ЭП для слабых щелочей и гидролизующихся солей не рассматриваются, так как здесь не получаются простые аналитические решения уравнений электронейтральности. Нахождение истинных значений ЭП таких электролитов возможно только при низком уровне концентраций примесей  $c^*$  и  $c_0^*$  или при использовании полных уравнений электронейтральности, аналогичных, например (23), с учетом всех ионных равновесий в растворе.

### СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ И СЛУЧАЙНЫЕ ОШИБКИ ИЗ-ЗА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ЗНАЧЕНИЯ ФОНОВОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Мы рассмотрели наиболее типичный случай ионного состава реальной воды — разбавленного раствора смеси сильного и слабого электролитов. Конечно, в различных экспериментальных ВТК ячейках могут быть различные композиции химического состава примесей в воде, но при известной природе загрязнений всегда можно найти вид поправок на фоновую ЭП такой воды. Однако в любом случае, если  $\kappa_r \neq \kappa_t$ , то  $\kappa_n \neq \kappa_r$  для растворов сильных и слабых кислот, оснований и гидролизующих солей.

В большинстве ВТК исследований выбор поправок на фоновую ЭП был произволен (без анализа ионного состава, использовавшейся воды и источников загрязнения), поэтому полученные значения ЭП для\* кислот и оснований занижены в области разбавленных растворов и имеют большие дисперсии, чем для солей. Систематическую ошибку от неопределенности  $\kappa_n$  можно уменьшить введением в расчет меньших статистических весов для значений ЭП наиболее разбавленных растворов либо правильным выбором нижней границы концентраций в эксперименте. Условие для выбора минимальных концентраций различных электролитов в реальной воде определяется соотношением

$$\kappa \gg \kappa_n.$$

Тогда, используя выражение (17), мы находим, что с точностью  $\delta \leq 1\%$  значение ЭП раствора HCl можно получить для концентраций ( $c_m$ ):

$$c_m \geq 100 |1 - \Lambda(\text{CatCl})/\Lambda(\text{HCl})| c^*. \quad (28)$$

Для NaOH из уравнения (21) получаем

$$c_m \geq 100 |1 - \Lambda(\text{NaAn})/\Lambda(\text{NaOH})| c_0^*. \quad (29)$$

Для раствора слабой кислоты HL в условиях загрязнения воды только продуктами гидролиза стекла из уравнения (25), учитывая, что  $\alpha c \approx \sqrt{K_D c/\gamma^2}$ , находим

$$c_m \geq 10^4 [0,5 - \Lambda(\text{CatL})/\Lambda(\text{HL})]^2 c^{*2}/K_D. \quad (30)$$

Для растворов солей  $\kappa_n \approx \kappa_r$ , поэтому ошибка от неопределенности значения фоновой ЭП воды значительно ниже, чем для кислот и оснований. Однако в области разбавленных растворов солей появляется другая систематическая ошибка — из-за влияния мешающих ионов на ионную силу раствора, которая приводит к занижению значений эквивалентных ЭП при  $c \rightarrow 0$  и появлению «кажущегося» максимума предельных ЭП при температурах выше 450°C и высоких плотностях [35, 36]. Даже в теоретически чистой воде концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  при высоких температурах и давлениях столь высоки [26], что могут быть сопоставимы с разбавленными концентрациями изучаемого электролита. Поэтому, чтобы не менять структуры уравнений ЭП и не получать смещенных значений параметров, следует ограничить нижний предел концентрации соли в ВТК эксперименте условием

$$c \gg (\sqrt{K_w} + c^*)$$

$$c_m \geq 10(\sqrt{K_w} + c^*).$$

Величина случайной ошибки фоновой ЭП ( $\sigma_{x_n}$ ), определяющаяся воспроизводимостью значений  $x_r$  между отдельными сериями экспериментов для растворов солей или неопределенностью значений  $x_n$  для растворов кислот и оснований, обычно составляет  $(0,05-0,20)x_n$ . Так как ЭП изучаемого электролита

$$x = x_1 \pm x_n,$$

то среднеквадратичная ошибка истинных значений  $x$

$$\sigma_x = \pm \sqrt{\sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_n}^2}, \quad (31)$$

где  $\sigma_{x_1}$  — аппаратурная среднеквадратичная ошибка экспериментальных значений ЭП ( $x_1$ ). Величина  $\sigma_{x_1}$  зависит от концентрации электролита, а  $\sigma_{x_n}$  не зависит и дает постоянный вклад во все экспериментальные значения  $x_1$ . Это приводит к появлению концентрационного коридора ошибок в значениях  $x$  для изучаемого электролита. Поэтому обработка кондуктометрических данных как равноточных в общем случае не оправдана и может привести к получению смещенных параметров уравнений ЭП. Равноточность значений  $x$  для различных концентраций будет наблюдаться только, когда

$$\sigma_{x_n} \ll \sigma_{x_1} = \delta_{x_1} \cdot c\Lambda, \quad (32)$$

где  $\delta_{x_1}$  — относительная аппаратурная ошибка. Из условия (32) следует, что в области высоких концентраций электролита значение  $\sigma_x$  полностью определяется аппаратурной ошибкой, в то время как при  $c \rightarrow 0$  — ошибкой воспроизводимости фоновой ЭП. Чтобы правильно учесть  $\sigma_x$ , нужно построить функцию эффективности [15] ВТК эксперимента либо ввести в расчет статистические веса на основании экспериментальных измерений воспроизводимости значений  $x$  для наиболее разбавленных концентраций электролита.

Нами была сделана попытка рассмотреть наиболее важный методологический вопрос высокотемпературной кондуктометрии, имеющий принципиальное значение для повышения точности и достоверности экспериментальных данных по электропроводности разбавленных растворов электролитов. Особенностью высокотемпературной кондуктометрии является не только аппаратурное оформление, влияющее на метрологию кондуктометрических ячеек. С повышением температуры, с одной стороны, в силу уменьшения диэлектрической проницаемости воды усиливается ассоциация электролитов, с другой — возрастают  $K_w$  воды и растворимость материалов, используемых в кондуктометрических ячейках. Все это приводит к возрастанию доли фоновой электропроводности воды по отношению к электропроводности исследуемых электролитов, причем величина и знак первой зависят как от природы примесей в воде, так и от природы исследуемого электролита.

Правильный учет ионного состава и источников загрязнений высокотемпературных растворов, снижение времени и планирование ВТК экспериментов, а также корректная статистическая обработка экспериментального материала — вот пути повышения точности ВТК данных и эффективности самого метода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Василевская Л. С., Шифрина Г. Г. Фторопласт-4 как заменитель платины. — Зав. лаборатория, 1959, т. 25, № 6, с. 762—763.
2. Волосов А. Г., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. И. Равновесия в системе  $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой). — Геохимия, 1972, № 5, с. 575—591.

3. Карпов О. Н., Тулунов П. Е., Волков В. И. Термогравиметрическое исследование сульфокатионов на основе стирола и дивинилбензола.— ЖФХ, 1971, т. 45, № 7, с. 1759—1763.
4. Крюков П. А., Ларионов Э. Г., Старостина Л. И. Константа ионизации воды при температурах 25—150°C и давлениях 1—6000 кгс/см<sup>2</sup>.— Изв. СО АН СССР, 1980, № 2. Сер. хим. наук, вып. 1, с. 101—110.
5. Крюков П. А., Смоляков Б. С., Синкин В. П. Ячейка для измерения электропроводности водных растворов при повышенных температурах.— Изв. СО АН СССР, 1966, № 7. Сер. хим. наук, вып. 2, с. 149—150.
6. Лазар М., Радо Р., Климан Н. Фторопласты. М.—Л.: Энергия, 1965, с. 158—170.
7. Ларионов Э. Г., Крюков П. А. Предельная эквивалентная электропроводность KCl при температурах до 150°C и давлениях до 8000 кг/см<sup>2</sup>.— Изв. СО АН СССР, 1973, № 7. Сер. хим. наук, вып. 3, с. 105—111.
8. Лукашев Ю. М., Щербаков В. Н. Экспериментальное исследование электролитических свойств солей, кислот и оснований в широком диапазоне температур и давлений.— Рукопись депонирована в НИИТЭХИМ, г. Черкассы, 08.01.80, № 3067—79. Деп. 38 с.
9. Полянский Н. Г., Тулунов П. Е. Термическая устойчивость катионнообменных смол.— Успехи химии, 1971, т. 40, №12, с. 2250—2279.
10. Сирота Н. М., Швыряев Ю. В. Экспериментальное исследование электропроводности водных растворов электролитов.— Теплоэнергетика, 1969, № 3, с. 82—84.
11. Смоляков Б. С. Константы ионизации бензойной, сульфаниловой и метаниловой кислот и 2, 6-динитрофенола при повышенных температурах. Рукопись депонирована в ВИНТИ, г. Люберцы, 13.07.68, № 276—68 Деп. 13 с.
12. Сретенская Н. Г. Электропроводность водных растворов сероводорода и первая константа диссоциации сероводородной кислоты при различной температуре.— Геохимия, 1974, № 7, с. 996—1002.
13. Тулунов П. Е. Кинетика дезаминирования и деградации Cl-формы анионита АВ-17 с различным содержанием воды при нагревании.— ЖФХ, 1971, т. 45, № 3, с. 665—669.
14. Удолов Ю. Н., Силков А. А. Унифицированный комплекс аппаратуры для электрохимических методов исследования свойств растворов при повышенных температурах и давлениях.— В кн.: Методы экспериментального исследования гидротермальных равновесий. Новосибирск: Наука, 1971, с. 36—46.
15. Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1971. 312 с.
16. Ходаковский И. Л., Кагорча Л. В., Куюнко П. С. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O, и их равновесные соотношения в интервале температур 25—300°C.— Геохимия, 1980, № 11, с. 1606—1624.
17. Шабуров М. А., Салдадзе К. М. Исследование поведения гидроксильной формы сильно основных анионитов АВ-17 и АВ-27 при нагревании в воде и некоторых спиртах.— ЖФХ, 1966, т. 40, № 3, с. 561—567.
18. Bignold G. J., Brewer A. D., Hearn V. Specific conductivity and ionic product of water between 50 and 271°C.— Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, N 8, p. 2419—2430.
19. Ellis A. J. The ionization of acetic, propionic, n-butyric and benzoic acid in water, from conductance measurements up to 225°.— J. Chem. Soc., 1963, N 4, p. 2299—2310.
20. Franck E. U. Überkritisches Wasser als elektrolitisches Lösungsmittel.— Angew. Chem., 1961, v. 73, N 10, p. 309—322.
21. Franck E. U., Savolainen J. E., Marshall W. L. Electrical conductance cell assembly for use with aqueous solutions up to 800°C and 4000 bars.— Rev. Sci. Instrum., 1962 v. 33, N 1, p. 115—117.
22. Helgeson N. C., Kirkham D. H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of thermodynamic/electrostatic properties of the solvent.— Am. J. Sci., 1974, v. 274, N 10, p. 1089—1198.
23. Hughes R. C., Mürar P. C., Gundersen G. Ultra-Pure water. Preparation and quality.— Anal. Chem., 1971, v. 43, N 6, p. 691—696.
24. Iverson A. The measured resistivity of pure water and determination of limiting mobility of OH<sup>-</sup> from 5 to 55.— J. Phys. Chem., 1964, v. 68, N 3, p. 515—521.
25. Loy H. L., Himmelblau D. M. The first ionization constant of hydrogen sulfide in water.— J. Phys. Chem., 1961, v. 65, N 2, p. 264—267.
26. Marshall W. L., Franck E. U. An equation for the ion product of water, 0—1000°C, 1—10000 bars.— In: Water and Steam: Prop. and Curr. Ind. Appl. Proc. 9-th Int. Conf., Munich, 1979, Oxford e. a., 1980, p. 506—512.
27. Marshall W. L. Amorphous silica solubility. I Behavior in aqueous sodium nitrate solutions; 25—300°C, 0—6 molal.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, N 7, p. 903—913.
28. Mesmer R. E., Baes C. F., Sweeton Yr. and F. H. Acidity measurements at elevated temperatures. IV. Apparent dissociation product of water in 1 m potassium chloride up to 292°.— J. Phys. Chem., 1970, v. 74, N 9, p. 1937—1942.
29. Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 to 300°C.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1962, v. 26, N 10, p. 1029—1043.

30. Noyes A. A., Coolidge W. D. The electrical conductivity of aqueous solutions at high temperatures.— J. Amer. Chem. Soc., 1904, v. 26, N 2, p. 134—170.
31. Noyes A. H., Johnston J. The conductivity and ionization of polyionic salts.— J. Amer. Chem. Soc., 1909, v. 31, N 9, p. 987—1010.
32. Quist A. S., Marshall W. L. Assignment of limiting equivalent conductances for single ions to 400°.— J. Phys. Chem., 1965, v. 69, N9, p. 2984—2987.
33. Quist A. S., Marshall W. L. Ionization equilibria in ammonia water solutions to 700° and 4000 bars of pressure.— J. Phys. Chem., 1968, v. 72, N 9, p. 3122—3128.
34. Quist A. S., Marshall W. L. Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. III. The conductances of potassium bisulfate solutions from 0 to 700° at pressure to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1966, v. 70, N 4, p. 3714—3725.
35. Quist A. S., Marshall W. L. Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800° and pressures to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1968, v. 72, N 2, p. 684—703.
36. Quist A. S., Marshall W. L. Electrical conductances of aqueous sodium bromide solutions from 0 to 800° and pressures to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1968, v. 72, N 6, p. 2100—2105.
37. Quist A. S., Marshall W. L. Electrical conductances of aqueous hydrogen bromide solutions from 0 to 800° and pressures to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1968, v. 68, N 5, p. 1545—1552.
38. Read A. J. The first ionization constant of carbonic acid from 25 to 200° and to 2000 bars.— J. Sol. Chem., 1975, v. 4, N 1, p. 53—70.
39. Seward T. M. Determination of the first constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1974, v. 38, N 11, p. 1651—1664.

Г. В. Калмычков, А. И. Альмухамедов

### МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ПРЯМОГО ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Структура силикатных расплавов — предмет многочисленных исследований специалистов различных отраслей знаний. Общепринятым является мнение, согласно которому силикатные расплавы представляют собой полианионные жидкости [4, 16]. Это означает, что, кроме простых ионов  $\text{Me}^{2+}(\text{Me}^+)$  и  $\text{O}^{2-}$ , а также недиссоциированных частиц  $\text{MeO}(\text{Me}_2\text{O})$ , в расплаве присутствуют силикатные полимерные комплексы различной степени сложности. Подобная качественная картина строения расплавов позволяет разработать количественную теорию полимеризации, которая дает возможность оценить ряд свойств расплава: вязкость, плотность, средний молекулярный вес и т. д. [2, 12]. Отправным положением при этом служит теория органических полимеров [7].

При рассмотрении систем вида  $\text{MeO}-\text{SiO}_2$  целесообразно выделить два интервала составов: 100° — 50 и 50 — 0 мол. %  $\text{SiO}_2$ .

В первом интервале расплавы являются высокополимерными жидкостями. Для расчета свойств такого рода расплавов можно почти без изменений использовать общие закономерности, полученные в химии органических полимеров. Основной входной параметр при расчетах — средний молекулярный вес расплава, который можно весьма точно определить криоскопическим методом [2].

Во втором интервале в расплавах преобладают линейные полимерные цепи вида  $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{2(n+1)-}$ . Зная распределение полианионов по размерам и концентрацию ионов  $\text{O}^{2-}$ , которая без учета степени диссоциации группировок  $\text{MeO}$  пропорциональна термодинамической активности окиси металла в системе [16], можно рассчитать многие свойства расплава. Однако именно установление реального распределения полимерных форм в расплавах представляет собой наибольшие трудности. В связи с этим до настоящего времени использовались лишь формальные приемы. Так, К. Мэссон и др. [16], впервые давшие количественный вариант полимер-

ной модели строения силикатных расплавов, расчет распределения полианионов базируют на уравнении Бернулли:

$$N_n = \omega_n \alpha^{n-1} (1 - \alpha)^{n+1}, \quad (1)$$

где  $N_n$  — мольная доля  $n$ -мера,  $\alpha$  — степень поликонденсации;  $\omega_n$  — биномиальный множитель. Однако экспериментальной проверки выражения (1), а также других уравнений, используемых для оценки распределения полианионов в расплаве [4], не проведено.

Современные методы исследования силикатов не позволяют количественно оценить распределение полианионов непосредственно в расплаве, поэтому в основном проводятся работы по изучению распределения силикатных полианионов в стеклах, которые рассматриваются как переохлажденные жидкости, «консервирующие» структурный мотив исходного расплава. В пользу правомерности такого подхода можно привести данные рентгеновской дифракции при малых углах рассеяния (МУР), показывающие, что дифракционные картины расплавленных и переохлажденных силикатов практически полностью совпадают [21]. К аналогичным выводам приводит анализ рамановских спектров жидких и стеклообразных силикатов, с помощью которых устанавливается, что структура силикатного расплава при его стекловании остается неизменной [17].

В настоящей статье критически рассматриваются существующие методы прямого определения анионного состава силикатов и рекомендованы оптимальные приемы проведения анализа, приводящие к количественным результатам. Хотя основное внимание уделено кристаллическим силикатам, которые используются в качестве структурных стандартов, разработанная методика может быть с успехом применена для анализа распределения полианионов в стеклах.

#### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОННОГО СОСТАВА СИЛИКАТОВ

Количественное определение анионного состава сложных силикатов, и особенно стекол, невозможно даже такими структурно-чувствительными методами анализа, как ИК-спектроскопия, радиоспектроскопия и МУР. По-видимому, единственными методами таких исследований остаются традиционные методы «мокрой» химии, которые предполагают кислотное разложение силикатов с образованием кремневых кислот, соответствующих анионному составу образцов, и последующий анализ полученных растворов.

Одной из первых работ, посвященных расшифровке анионного состава силикатов химическими методами, является статья Р. Фридриха [8],

Таблица 1

Кристаллические силикаты, используемые в качестве анионных структурных стандартов

Анионный каркас	Силикаты
$[\text{SiO}_4]^{4-}$	$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_4$ (оливин), $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , $\text{MgK}_2\text{SiO}_4$ , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	$\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (каламин), $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (псевдоволластонит)
$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	$\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ , $\text{CaSi}_4\text{Al}_2\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ломонтит), $(\text{K}, \text{H})_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$
$[\text{SiO}_3]_x^{2-x}$	$\text{K}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

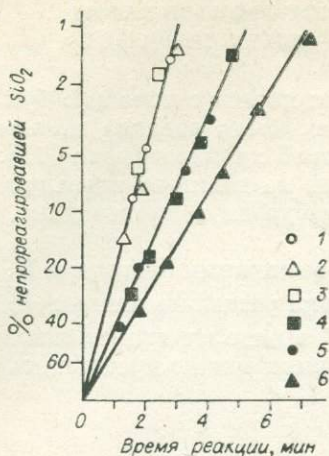


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия различных силикатов с кислотным раствором молибдата аммония [20].  
 1 —  $\gamma\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; 2 —  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{Li}_6\text{SiO}_4$ ; 4 —  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ; 5 —  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ; 6 —  $(\text{KH})_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ .

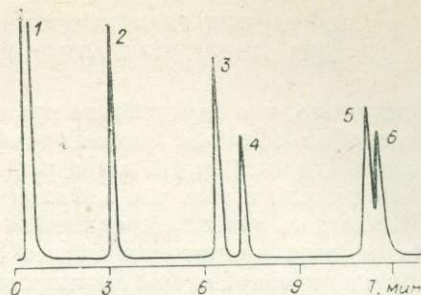


Рис. 2. Хроматограмма искусственно приготовленной смеси различных СКК.

1 — гексаметилдисилоксан; 2 —  $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ ; 3 —  $\text{Si}_2\text{O}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_6$ ; 4 —  $\text{Si}_3\text{O}_3[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_6$ ; 5 —  $\text{Si}_4\text{O}_4[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_8$ ; 6 —  $\text{Si}_5\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_8$ .

который показал, что скорость образования желтого кремнемолибденового комплекса зависит от размера силикатного аниона. При детальном изучении взаимодействия молибдата аммония с растворами кремневых кислот установлено, что образование комплекса является реакцией первого порядка и ее скорость не зависит от способа получения исходной кремневой кислоты [8]. Е. Тило и др. [20] привели константы скорости реакции комплексообразования для различного типа кремневых кислот. Для их определения они использовали целый ряд стандартов — кристаллических силикатов с точно известным мотивом анионного каркаса, дающих при растворении вполне определенный тип кремневой кислоты. Составы силикатов, которые можно использовать в качестве структурных стандартов, даны в табл. 1. На рис. 1 представлены кинетические кривые взаимодействия некоторых минералов с кислотным раствором молибдата аммония. Из данных рис. 1 видно, что скорости комплексообразования определяются только анионным каркасом исходного минерала. Это позволяет надежно определять тип аниона в образцах, содержащих 2—3 аниона существенно различного молекулярного веса. При наличии же в пробе анионов близкого размера и, следовательно, близких скоростей образования Si—Mo-комплекса применение описанной выше методики невозможно, как, впрочем, и любого кинетического метода анализа.

Следующим шагом в разработке химических методов структурного анализа силикатов явилась работа В. Викера и Д. Хобла [22], которые разработали хроматографический (бумажная хроматография) метод определения силикатных анионов. Этот метод позволяет проводить анализ уже сложных анионных смесей. Так, удалось разделить моно-, ди-, три-, тетрацикло- и метакремневые кислоты. Определения проводились методом нисходящей хроматографии. При этом в качестве растворителя использовалась смесь трихлоруксусной кислоты, диоксана и воды. Проявление пятен осуществлялось молибдатом аммония.

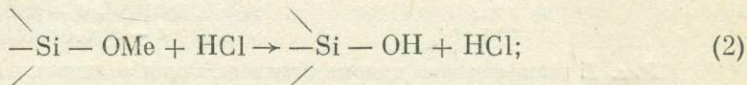
Несмотря на то, что с помощью бумажной хроматографии удается разделить целый ряд силикатных анионов, она не обеспечивает высокой точности определения, поскольку при растворении пробы, нанесении ее на хроматографическую бумагу и в процессе разделения протекают неконтролируемые реакции де- и полимеризации кремневых кислот, что существенно искажает результаты. Дополнительный источник ошибок — низкая точность измерения площади пятна на хроматограмме, что особенно отчетливо наблюдается в случае низкомолекулярных кремневых кислот.

**ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОННОГО СОСТАВА СИЛИКАТОВ**

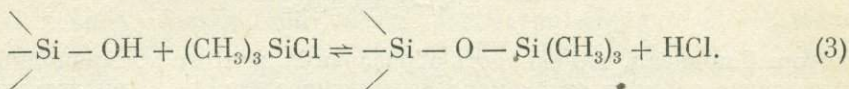
Ввиду того, что определение кремневых кислот с помощью бумажной хроматографии обладает низкой точностью, была сделана попытка использовать для этих целей метод реакционной хроматографии [15]. Сущность его состоит в том, что лабильные или по каким-то иным причинам «неудобные» для анализа соединения переводятся в производные, легко определяющиеся хроматографически [3].

Применение такой схемы анализа стало возможным благодаря К. Лентцу [15], которому удалось хроматографически разделить анионы  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  и  $[\text{Si}_5\text{O}_{10}]^{8-}$  в виде их триметилсилилиловых производных. Получение этих производных можно представить таким образом:

кислотное разложение силиката:



силилирование полученных кремневых кислот:



Образующиеся в результате реакции (3) силилированные кремневые кислоты (СКК) растворяются в большинстве органических растворителей и обладают летучестью и стабильностью, достаточной для анализа их хроматографическим методом.

Известны работы, в которых для анализа СКК используется жидкостная [18] и тонкослойная [13] хроматография. Несмотря на то, что метод жидкостной хроматографии более перспективен, исследования по изучению анионной структуры силикатов выполнены в основном методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [5, 9, 10, 11, 15]. При этом разделение проводилось на различных стационарных фазах: аписорбент L и силиконах SE-30, OV-1 и OV-17. В качестве примера на рис. 2 приведена хроматограмма искусственно приготовленной смеси различных СКК, снятая на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор-катарометр, колонка из нержавеющей стали  $100 \times 0,3$  см, заполненная хромосорбом W с 5% силикона SE-30) при программировании температуры от 140 до 250°C со скоростью 16°C в минуту и конечным изотермическим участком.

Собственно газохроматографический анализ СКК не вызывает особых затруднений, и точность определения концентраций анионов зависит от аппаратного оформления процесса. Основной источник ошибок — процесс подготовки пробы, в данном случае получение СКК. Поэтому к методу их синтеза предъявляются весьма жесткие требования: полный переход кремния в раствор, неизменность анионного состава образца в процессе подготовки пробы и, как следствие этого, количественный выход соответствующих производных. Из известных методик получения СКК вышеперечисленным требованиям удовлетворяет в какой-то степени лишь метод прямой триметилсилиликации [10], который предполагает обработку мелкоизмельченного силиката смесью триметилхлорсилана  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , гексаметилдисилоксана  $(\text{CH}_3)_3\text{Si—O—Si(CH}_3)_3$ , изопропанола и воды. Триметилхлорсилан используется в качестве силилирующего агента, гексаметилдисилоксан — растворителя, изопропанол добавляется для стабилизации кремневых кислот, образующихся при разложении силиката. После растворения пробы реакционная смесь обрабатывается водой, органический слой отделяется и реакция заканчивается в присутствии макропористого катионита амберлит-15. Приготовленный таким образом раствор подвергается анализу методом ГЖХ. Проверка метрологических характеристик метода прямой триметилсилиликации с использованием

Результаты силилирования некоторых кристаллических силикатов методом прямой триметилсилилизации (по [11, 19]), вес. %

Силикат	Основной анион	Переход Si в раствор	Состав раствора			
			$[\text{SiO}_4]^{4-}$	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	$[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$
Оливин	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	—	88,0	9,7	2,3	—
Фаялит	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	—	84,9	14,1	1,0	—
Каламин	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	—	1,1	93,6	—	5,3
Ломонтит	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	—	3,8	—	—	96,2
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4$	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	72,6	1,4	2,8	1,1	94,7
$\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	52,5	6,2	85,4	3,2	5,2

структурных стандартов [19, 11] показала, что он характеризуется низким выходом производных, о чем свидетельствуют появление в растворе силикатных анионов иного молекулярного веса, чем в исходном силикате, и неполный переход кремния в раствор (табл. 2).

Нами была сделана попытка усовершенствования способа получения СКК [5]. Их синтез осложняется конденсационной полимеризацией, которая протекает одновременно с реакцией (3). Полностью исключить этот процесс невозможно, но соответствующий подбор условий проведения реакций (2) и (3) позволяет максимально снизить скорость конденсации и увеличить скорость силилирования. Известно, что на соотношение скоростей реакций конденсации и силилирования существенно влияет природа силилирующего агента и растворителя, а также кислотность среды [6]. Существует большое число реагентов, которые применяются для силилирования гидроксилсодержащих соединений [3, 6]. Однако наиболее эффективные из них (гексаметилдисилазан, силилированные амиды и амины) неустойчивы в кислых средах. Вследствие этого они не могут быть использованы для получения СКК из твердых силикатов, хотя для силилирования кремневых кислот в растворах употребляются [14]. Поэтому кроме триметилхлорсилана для получения СКК мы использовали триметилсилилсульфат. Однако эффективность этих соединений оказалась практически одинаковой, и в качестве основного силилирующего агента был использован триметилхлорсилан.

При получении СКК растворитель играет не менее важную роль, чем природа силилирующего агента, но, в отличие от последнего, в нашем распоряжении имеется большой выбор подходящих соединений. Поэтому мы попытались добиться увеличения выхода СКК подбором растворителя. Известно, что для силилирования кремневых кислот предпочтительно использовать полярные растворители, так как они, во-первых, стабилизируют растворенные в них кремневые кислоты за счет образования прочной водородной связи между молекулами растворителя и растворенного вещества [1] и, во-вторых, увеличивают скорость силилирования. Конкретный выбор растворителя определяется природой силилирующего агента. Если в качестве такового используется триметилхлорсилан, то рекомендуется применять растворители основного характера. Такие растворители образуют соли с хлористым водородом, выделяющимся в результате взаимодействия кремневых кислот с триметилхлорсиланом, и тем самым смещают равновесие реакции (3) вправо. Несмотря на то, что хлористый водород связан в комплексы, в растворе всегда присутствует некоторое количество свободной кислоты, концентрация которой определяется константой диссоциации соответствующей соли. Этого количества кислоты достаточно для начала разложения силиката. В дальнейшем хлористый водород образуется в результате реакции (3). На рис. 3 приведены хроматограммы растворов, полученные при силилировании  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  в различных растворителях. В случае изопропанола (растворитель кис-

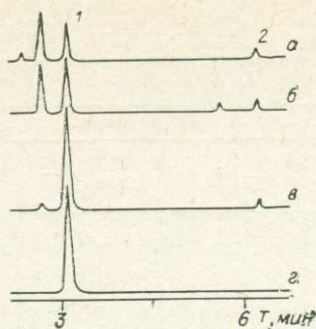


Рис. 3. Хроматограммы растворов, полученных при силилировании  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  в различных растворителях.

а — изопропанол; б — ацетон;  
в — ДМФ; г — пиридин. 1 —  $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_4$ ;  
2 —  $\text{Si}_2\text{O}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_6$ .

лого характера) и ацетона (нейтральный растворитель) происходит неполное замещение силанольных групп ортокремневой кислоты, образующейся при разложении силиката, и на хроматограмме (см. рис. 3, а, б) наблюдаются пики, обусловленные присутствием в растворе соединений вида  $\text{SiOH}_{4n-1}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n$ . Для перевода этих соединений в полностью замещенный продукт требуется дополнительная обработка силилирующим агентом, но и в этом случае выход силилированной ортокремневой кислоты составляет 95—98%. При использовании в качестве растворителя диметилформамида (ДМФ) выход основного продукта составляет 98—99%, и лишь при использовании пиридина выход близок к 100%.

Следует отметить, что применение полярных растворителей позволяет получить полностью замещенные СКК в одну стадию, тогда как метод прямой триметилсилилизации, в котором используется неполярный растворитель (гексаметилдисилоксан), предполагает обработку реакционной смеси катионитом амберлит-15. Это приводит к увеличению времени пробоподготовки и появлению дополнительного источника ошибок, которые, по нашему мнению, связаны с адсорбцией неполностью замещенных СКК ионообменной смолой.

Пиридин является наиболее эффективным растворителем (см. рис. 3). Однако в чистом виде он практически не применяется, так как скорость разложения в нем большинства силикатов чрезвычайно мала. Поэтому, как правило, нами использовалась смесь пиридина с ДМФ и диоксаном (последний добавляется для увеличения растворимости СКК). Выбор конкретной смеси определяется растворимостью силиката и типом его анионной структуры. При силилировании силикатов с анионами более сложными, чем  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (например  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$  и др.), использовалась смесь ДМФ с диоксаном (70% ДМФ + 30% диоксана). При анализе же ортосиликатов наличие в реакционной смеси пиридина обязательно.

Скорость процесса силилирования в описанных выше условиях достаточно высока и определяется главным образом скоростью разложения силиката. Так, при анализе каламина реакция практически заканчивается за 10—15 мин, в случае  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  время реакции составляет 35—40 мин.

Рис. 4. Хроматограммы растворов, полученных при силилировании различных силикатов.

а —  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; б — каламин; в — псевдоволластонит; г —  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ , ломонтит.  
1 — гексаметилдисилоксан; 2 —  $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_4$ ; 3 —  $\text{Si}_2\text{O}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_6$ ;  
4 —  $\text{Si}_3\text{O}_5[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_6$ ; 5 —  $\text{Si}_4\text{O}_8[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_8$ ;  
6 —  $\text{Si}_3\text{O}_7[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_6$ .

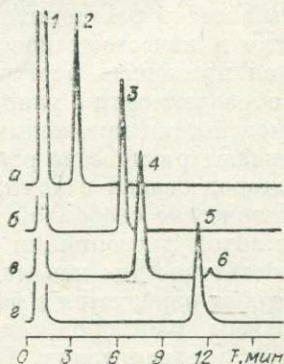
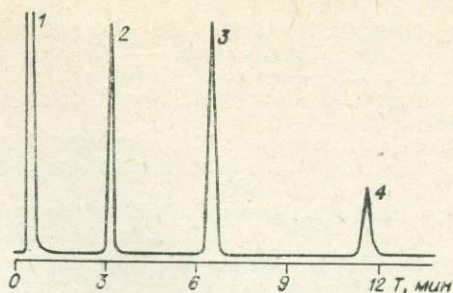


Рис. 5. Хроматограмма раствора, полученного при силилировании стекла состава  $0,6 \text{ PbO} \cdot 0,4 \text{ SiO}_2$ .

- 1 — гексаметилдисилоксан; 2 —  
 $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ ;  
 3 —  $\text{Si}_2\text{O}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_6$ ;  
 4 —  $\text{Si}_3\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_8$ .



Установлено также, что скорость силилирования низкомолекулярных кремневых кислот мало зависит от размера силикатного аниона. Например, при силилировании кристаллических силикатов, имеющих различный анионный каркас ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ , каламин), но близкие скорости растворения, кинетические параметры образования соответствующих производных сопоставимы.

Эффективность предложенных растворителей подтверждается данными рис. 4, на котором приведены хроматограммы растворов, полученных при силилировании различных силикатов. Действительно, при разложении  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  и каламина наблюдается количественный выход производных в соответствии со структурным мотивом исходного силиката и лишь в случае псевдоволластонита образуется некоторое количество линейного триполисиликатного аниона, что, очевидно, связано с малой устойчивостью аниона  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  в кислых средах.

Проведенный обзор и полученные нами результаты по силилированию кристаллических силикатов показывают, что разработанная методика анализа структурных анионных форм обладает несомненным преимуществом перед используемым ранее методом прямой триметилсилилизации. Это позволяет рекомендовать ее для исследования сложных силикатных систем, в том числе стекол, которые являются структурными аналогами расплавленных силикатов. На рис. 5 приведена хроматограмма стекла системы  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  (60 мол. %  $\text{PbO}$ ), традиционно рассматриваемой в качестве модельной при исследовании термодинамических свойств силикатных расплавов [19]. При содержании в стекле 60 мол. %  $\text{PbO}$  отчетливо устанавливается наличие в нем не менее трех типов анионов ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  и  $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ ), два из которых определены количественно с использованием в качестве внутреннего стандарта при хроматографической съемке Н-декана. Найденные значения ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$  — 24,6%,  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  — 34,2%) по порядку величин совпадают с расчетами К. Мэссона и др. [16], а также сопоставимы с результатами Р. Смарта и Ф. Глассера [19], полученными методом прямой триметилсилилизации в сочетании с ГЖХ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1958. 288 с.
2. Анфилов В. Н. Теория полимерных равновесий и методы расчета физико-химических свойств силикатных расплавов. Автореф. докт. дис. М., 1981. 44 с.
3. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980. 256 с.
4. Есин О. А. О применении статистической термодинамики полимеров к расплавленным силикатам. — Геохимия, 1976, № 7, с. 1005—1020.
5. Калмычков Г. В. Определение анионного состава силикатов методом реакционной газовой хроматографии. — ЖАХ, 1982, т. 37, № 7, с. 1247—1250.
6. Катушина М. В., Иоффе С. Л., Тартаковский В. А. Силилирование органических соединений. — Успехи химии, 1975, т. 44, № 9, с. 1620—1645.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 444 с.
8. Frydrych R. Zur Molybdatreaktion definierter Kieselsäuren. — Chem. Ber., 1964 Bd 97, N 1, S. 151—158.

9. Garzo G., Hoebbel D. Gas chromatographic Retention characteristics of trimethylsilylated silicate anions.— *J. Chromatography*, 1976, v. 119, p. 173—179.
10. Götz J., Masson C. R. Trimethylsilyl Derivatives for the study of Silicate structures. Part 1.A Direct Method of Trimethylsilution.— *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, v. 16, p. 2683—2686.
11. Götz J., Masson C. R. Trimethylsilyl Derivatives for the study of Silicate structures. Part 2. Orthosilicate, Pyrosilicate and Ring Silicates.— *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, N 4, p. 686—688.
12. Grau A. E., Masson C. R. Densities and molar volumes of silicate melts.— *Can. Met. Quart.*, 1976, v. 5, N 4, p. 367—374.
13. Hoebbel D., Wieker W. Über die dünnschichtchromatographische Trennung trimethylsilylierter Kieselsäuren.— *Z. anorg. allg. Chem.*, 1974, Bd 405, S. 163—166.
14. Hoebbel D., Garzo G., Engelhardt G. e. a. Untersuchung der Kondensationsreaktionen der Mono-, Du- und Trikiselsäure mit der Trimethylsilylierungsmethode und  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektroskopie.— *Z. anorg. allg. Chem.*, 1979, Bd 450, N 3, S. 5—20.
15. Lentz C. W. Silicate Minerals as source of trimethylsilyl silicates and silicate structure analysis of sodium silicate solutions.— *Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 574—579.
16. Masson C. R., Smith J. B., Whiteway S. C. Activities and ionic distribution in lithium silicates: application of polymer theory.— *Can. J. Chem.*, 1970, v. 48, N 9, p. 1456—1464.
17. Seifert F., Mysen B. O., Virgo D. Structural similarity between melts and glass relevant to petrological processes.— In: *Annyal. Repts. Dir. Geophys. Lab.*, 1980—1981. Carnegie Inst. Washington D. C., p. 300—301.
18. Shimono T., Isobe T., Tarytani T. Gel permeation chromatographic separation of lowmolecular-weight trimethylsilylated silicic acids with isopropanol-chloroform mixtures.— *J. Chromatography*, 1979, v. 179, p. 323—329.
19. Smart R. M., Glasser F. R. Silicates anion constitution of lead silicate glasses and crystals.— *Phys. and Chem. Glasses*, 1978, v. 19, N 5, p. 95—102.
20. Thilo E., Wieker W., Stade H. Über Beziehungen zwischen dem Polymerisationsgrad silicatischer Anionen und ihrem Reaktionsvermögen mit Molybdänsäure.— *Z. anorg. allg. Chem.*, 1965, Bd 340, N 5—6, S. 261—276.
21. Waseda Y., Suito H. The structure of molten alkali Metalsilicates.— *Trans. ISIJ*, 1977, v. 17, p. 84—91.
22. Wieker W., Hoebbel D. Die papier chromatographische Untersuchung von kondensierten Silicaten und Kieselsäuren.— *Z. anorg. allg. Chem.*, 1969, Bd 366, N 3—4, S. 139—151.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>[Т. В. Чернышев]</b> . Минералы переменного состава как индикаторы химической эволюции гидротермальных растворов . . . . .	5
<i>В. Ф. Гелетий, Т. М. Пастушкова</i> . Исследование распределения кадмия, марганца и цинка между сульфидом свинца и водно-солевыми растворами . . . . .	9
<i>Г. Р. Колонин, Ю. В. Лаптев, О. В. Артеменко</i> . Изучение растворимости серобросодержащего галенита . . . . .	21
<i>Г. Ф. Иванова, В. С. Урусов</i> . Сокристаллизация $Fe^{2+}$ и $Mn^{2+}$ в минералах вольфрамитовых месторождений . . . . .	34
<i>С. Д. Скотт</i> . Использование сфалерита и арсенопирита для оценки температур и активностей серы в гидротермальных месторождениях . . . . .	41
<i>Н. И. Еремин</i> . Некоторые физико-химические параметры колчеданного рудообразования . . . . .	49
<i>В. Л. Таусон, М. Г. Абрамович</i> . О роли поверхностной энергии в образовании полиморфных модификаций минеральных веществ . . . . .	61
<i>В. Д. Пампура</i> . Физико-химическая модель процесса гидротермальных изменений пород в областях современного вулканизма . . . . .	72
<i>Ф. А. Летников, Н. С. Жатнуев</i> . Экспериментальное изучение флюидно-алюмосиликатных систем в термоградиентных условиях . . . . .	84
<i>В. К. Пуртов, Г. М. Ятлук, В. Н. Анфилогов</i> . Растворимость петрогенных компонентов в хлоридных растворах при температурах 873—1073 К и давлении 101,9 МПа . . . . .	92
<i>И. Д. Рябчиков, Г. П. Орлова</i> . Золото в магматических флюидах . . . . .	103
<i>Д. С. Глюк, Л. Г. Труфанова</i> . Фазовые отношения в системе гранит — $H_2O$ с добавками гидроокислов натрия и калия при общем давлении 1000 кг/см <sup>2</sup> . . . . .	111
<i>А. И. Альмухамедов, А. Я. Медведев</i> . Геохимия халькофильных элементов в базитах и некоторые проблемы генезиса сульфидных Cu—Ni месторождений . . . . .	123
<i>П. И. Дорогокупец, И. К. Карпов</i> . Термодинамические свойства диаспора, профиллита и каолинита . . . . .	134
<i>А. П. Жидикова, И. Л. Ходаковский</i> . Термодинамические свойства ферберита, гюбнерита, шеелита и повеллита . . . . .	145
<i>А. А. Силков, Ю. Н. Удодов</i> . Некоторые вопросы методологии высокотемпературной кондуктометрии . . . . .	156
<i>Г. В. Калмычков, А. И. Альмухамедов</i> . Методические вопросы прямого изучения полимерных равновесий в силикатных системах . . . . .	169

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЕТРОГЕНЕЗА  
И РУДООБРАЗОВАНИЯ**

—◆—  
Утверждено к печати  
Институтом геохимии им. академика А. П. Виноградова  
СО АН СССР

—◆—  
Редактор издательства А. М. Самсоненко  
Художественный редактор М. Ф. Глазырина  
Художник Н. А. Савельева  
Технический редактор Г. Я. Герасимчук  
Корректоры А. А. Надточий, Н. Н. Крохотина

---

ИБ № 23504

Сдано в набор 03.11.83. Подписано к печати 23.07.84. МН-01552. Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Бумага типограф-  
ская № 2. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 16,1. Усл. кр.-отт. 16,4. Уч.-изд.  
л. 19. Тираж 1000 экз. Заказ № 853. Цена 2 р. 90 к.

---

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.  
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

**В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ  
ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»**

готовятся к печати следующие книги:

**Оболенский А. А.** Генезис месторождений ртутной рудной формации. 20 л.

В монографии на основе рудноформационного анализа рассмотрены генезис месторождений ртутной и сопряженной с ней ртутно-сурьмяно-вольфрамовой рудных формаций и основные закономерности их размещения в областях мезозойской тектоно-магматической активизации. Выделены и описаны генетические ряды рудных формаций дейтероорогенных структур, показано их значение для металлогенического анализа и прогнозирования. Предложена генетическая модель формирования этих рядов в парагенетической связи со щелочно-базальтоидным магматизмом структур активизации.

Монография представляет интерес для специалистов в области эндогенного рудообразования, геохимии и металлогении.

**Рассказов С. В.** Базальтоиды Удокана (Байкальская рифтовая зона). 12 л.

Приводятся результаты комплексного исследования кайнозойских базальтоидов, их глубинных включений и мегакристаллов в связи со структурной обстановкой магмообразования. Разработана схема магмообразования в условиях развития сдвигового процесса. При сравнительном анализе нового фактического материала по базальтоидам юга Восточной Сибири проведена общая типизация вулканизма на основе пространственной изменчивости характера активизации верхней части литосферы.

Книга рассчитана на исследователей, занимающихся вопросами вулканизма и глубинного петрогенезиса базальтоидов.

Для получения книг почтой  
заказы просим направлять по адресам:

- 480091 **Алма-Ата**, ул. Фурманова, 91/97  
370005 **Баку**, ул. Джапаридзе, 13  
320093 **Днепропетровск**, проспект Гагарина, 24  
734001 **Душанбе**, проспект Ленина, 95  
375002 **Ереван**, ул. Туманяна, 31  
664033 **Иркутск**, ул. Лермонтова, 289  
420043 **Казань**, ул. Достоевского, 53  
252030 **Киев**, ул. Ленина, 42  
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 2  
252142 **Киев**, проспект Вернадского, 79  
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 4  
277012 **Кишинев**, проспект Ленина, 148  
343900 **Краматорск** Донецкой обл., ул. Марата, 1  
660049 **Красноярск**, проспект Мира, 84  
443002 **Куйбышев**, проспект Ленина, 2  
191104 **Ленинград**, Литейный проспект, 57  
199164 **Ленинград**, Таможенный пер., 2  
196034 **Ленинград**, В/О, 9 линия, 16  
220012 **Минск**, Ленинский проспект, 72  
103009 **Москва**, ул. Горького, 19а  
117312 **Москва**, ул. Вавилова, 55/7  
630076 **Новосибирск**, Красный проспект, 51  
630090 **Новосибирск**, Академгородок, Морской проспект, 22  
142284 **Протвино** Московской обл., «Академкнига»  
142292 **Пушино** Московской обл., МР «В», 1  
620151 **Свердловск**, ул. Мамина-Сибиряка, 137  
700029 **Ташкент**, ул. Ленина, 73  
700100 **Ташкент**, ул. Шота Руставели, 43  
700187 **Ташкент**, ул. Дружбы народов, 6  
634050 **Томск**, наб. реки Ушайки, 18  
450059 **Уфа**, ул. Р. Зорге, 10  
450025 **Уфа**, ул. Коммунистическая, 49  
720001 **Фрунзе**, бульвар Дзержинского, 42  
310078 **Харьков**, ул. Чернышевского, 87

**Минералы переменного состава как индикаторы химической эволюции гидротермальных растворов.** [Чернышев Л. В.] Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. — Новосибирск: Наука, 1984.

Развивается подход к минералам переменного состава как к источникам количественной информации о составах гидротермальных растворов. Подход основывается на законе распределения изоморфных компонентов между твердыми фазами и водно-солевым раствором. Приводятся результаты экспериментальной проверки теоретических построений на примере распределения железа и марганца между вольфрамитом, сфалеритом и водными растворами. На основании численных значений коэффициентов сокристаллизации и имеющихся геохимических данных сделан вывод о сопоставимости концентраций железа и марганца в рудосных растворах.

Табл. 2, библиогр. 17.

**Исследование распределения кадмия, марганца и цинка между сульфидом свинца и водно-солевыми растворами.** Гелетий В. Ф., Пастушкова Т. М. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. — Новосибирск: Наука, 1984.

Рассмотрены результаты экспериментальных определений коэффициентов сокристаллизации кадмия, марганца и цинка для системы галенит — водная фаза. Исследования проведены при температуре 300—400°C и давлении 1000 атм с участием водных растворов хлоридного состава. Проведено согласование экспериментальных данных. Численные значения коэффициентов сокристаллизации рекомендованы для использования в геохимических исследованиях.

Ил. 1, табл. 11, библиогр. 22.

**Изучение растворимости серебросодержащего галенита.** Колонин Г. Р., Лаптев Ю. В., Артеменко О. В. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. — Новосибирск: Наука, 1984.

Проведены экспериментальные исследования по изучению совместных процессов перераспределения серебра из галенита в гидротермальных условиях и определены растворимости сульфидов свинца и серебра. Оценены также расчетными методами растворимости PbS и Ag<sub>2</sub>S. Экспериментальные и расчетные данные хорошо согласуются между собой и говорят о различных формах кривых концентраций серебра и свинца для кислой и щелочной области рН. Это означает, что валовой коэффициент сокристаллизации является для рассматриваемой системы переменной величиной. Область постоянства таких коэффициентов ограничена рамками синхронных изменений растворимости.

Ил. 4, табл. 6, библиогр. 28.

**Сокристаллизация Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в минералах вольфрамитовых месторождений.** Иванова Г. Ф., Урусов В. С. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. — Новосибирск: Наука, 1984.

Выполнены термодинамические оценки комбинированных констант распределения Fe и Mn между минералами вольфрамитовых месторождений в парах сфалерит — вольфрамит, вольфрамит — родохрозит, сфалерит — родохрозит.

Проводится сравнение вычисленных значений с экспериментальными и природными данными. Установлена сопряженность изменения состава в ряду минералов вольфрамит — родохрозит — сфалерит.

Показана принципиальная возможность оценки равновесности процесса гидротермальной кристаллизации минералов не только для пары вольфрамит — сфалерит, но и для вольфрамит — родохрозита и родохрозита — сфалерита. На основании полученных констант распределения высказано предположение о том, что все изученные минералы кристаллизовались из гидротермальных растворов, содержащих Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> на уровне макрокомпонентов. Указано на недостоверность исходных термодинамических данных по вольфраму марганца.

Табл. 4, библиогр. 22.

**Использование сфалерита и арсенопирита для оценки температур и активностей серы в гидротермальных месторождениях.** Скотт С. Д. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. — Новосибирск: Наука, 1984.

Диаграммы  $a_{S_2}$  — 1000/TK фазовых равновесий, включающих сфалерит и арсенопирит, пригодны для оценки температуры и активности серы в гидротермальных месторождениях. При совмещении данных для сфалерита и арсенопирита на одной диаграмме можно получить единственные для каждой комбинации составов значения  $a_{S_2}$  и температуры. Примеры использования диаграмм фазовых равновесий в системах Fe—Zn—S, Cu—Fe—Zn—S, Fe—As—S и Fe—Zn—As—S приведены для современных сульфидообразующих гидротермальных источников Восточно-Тихоокеанского поднятия и для жильных месторождений. Гетерогенность состава сфалерита может объясняться небольшими флуктуациями  $a_{S_2}$ .

а микроскопические включения халькопирита в сульфидах цинка и подводных и жильных образованиях являются продуктами замещения железа FeS медью в (Zn, Fe) S, что подтверждается данными экспериментальных определений растворимости меди в сфалерите.

Ил. 7, библиогр. 24.

**Некоторые физико-химические параметры колчеданного рудообразования**  
 Еремин Н. И. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.—  
 Новосибирск: Наука, 1984.

Оценены предельные области условий формирования главнейших типов колчеданных руд с использованием диаграмм  $\log f_{S_2} - T$ ,  $\log f_{O_2} - T$ ,  $\log f_{O_2} - pH$  и  $pH - T$ . По имеющимся температурным данным путем анализа минеральных парагенезисов и особенностей химизма минералов, включая проявление скрытой минералого-геохимической зональности для индивидуальных минералов руд отдельных месторождений, прослежен характер изменения важнейших интенсивных параметров растворов — легучести серы и кислорода, а в некоторых случаях и величины pH: на указанных диаграммах определены положения начальной и конечной точек рудообразования, а также соединяющей их линии вектора. Показано, что образование главнейших типов руд происходило в условиях различного характера эволюции гидротермальных растворов. Однако формирование одноименных руд фанерозойских колчеданных месторождений различных типов в большинстве случаев характеризовалось идентичным направлением изменения основных интенсивных параметров гидротермальных растворов.

Ил. 5, табл. 1, библиогр. 23.

**О роли поверхностной энергии в образовании полиморфных модификаций минеральных веществ.** Таусон В. Л., Абрамович М. Г. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Получено уравнение, связывающее относительное изменение температуры полиморфного равновесия (по сравнению с таковой в массивном кристалле) с величинами, характеризующими размер и форму микрокристаллов, а также их поверхностные свойства. Построены кривые равновесия полиморфных модификаций простых сульфидов (ZnS, HgS, CdS) в координатах характеристических размеров фаз, позволившие выявить ряд важных закономерностей. Конкретизированы условия, при которых должен наблюдаться фазовый размерный эффект; установлен асимптотический характер кривых равновесий, указывающий на принципиальную возможность термодинамического равновесия между макрокристаллами метастабильной в массиве фазы и микрокристаллами стабильной; оценено влияние геометрической формы частиц на положение кривых равновесия при различных относительных изменениях температуры равновесия. На основе полученных результатов дано вероятное объяснение температурных аномалий полиморфизма в кристаллах минеральных веществ.

Ил. 3, табл. 1, библиогр. 24.

**Физико-химическая модель процесса гидротермальных изменений пород в областях современного вулканизма.** Пампура В. Д. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Методом минимизации изобарно-изотермического потенциала системы рассчитаны физико-химические модели зональности, качественно идентичной метасоматической зональности гидротермально измененных пород современных вулканических областей. Показано, что наряду с  $T$  и  $P$  фактором формирования зональности является степень протекания реакции (процесса).

Ил. 10, табл. 1, библиогр. 26.

**Экспериментальное изучение флюидно-алюмосиликатных систем в термоградиентных условиях.** Летников Ф. А., Жатгуев Н. С. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Изучено перераспределение породообразующих компонентов и компонентов флюида по температурным зонам во фторидно-водно-алюмосиликатной и водно-газово-алюмосиликатной системах в термоградиентных условиях. Температура нижней зоны реактора 500, верхней 250°C.  $P$  общ = 1000 атм. Давление флюида задавалось 10-процентным раствором HF, растворами этанола в воде при соотношении 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5 и чистой водой. При разложении этанола в системе образуются  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  и  $CH_4$ . Во фторидно-водно-алюмосиликатной системе получена следующая зональность: альбитизированный гранит — мусковитовый грейзен — кварцевый грейзен. В водно-газово-алюмосиликатной системе наибольшая подвижность породообразующих компонентов отмечается в чисто водном флюиде, наименьшая — при соотношении этанол : вода 1 : 1. Флюид здесь дифференцируется: в высокотемпературной зоне преобладают восстановленные компоненты, а в низкотемпературной — окисленные. При соотношении этанол : вода 1 : 3 в системе появляются битумоиды и антраксолито- и кериноподобные вещества.

Ил. 7, библиогр. 12.

**Растворимость петрогенных компонентов в хлоридных растворах при температурах 873—1073 К и давлении 101,9 МПа.** Пуртов В. К., Ятлук Г. М., Анфилогов В. Н. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Приводятся результаты исследований по взаимодействию растворов  $HCl$  и  $NaCl$  с породами и породообразующими минералами. Проведенные эксперименты показывают, что равновесные концентрации петрогенных элементов в растворе зависят от состава и структурных особенностей твердых фаз, но общие закономерности их растворимости остаются сходными и наиболее полно могут быть объяснены теорией кислотно-основного взаимодействия.

Ил. 7, табл. 7, библиогр. 40.

**Золото в магматических флюидах.** Рябчиков И. Д., Орлова Г. П., Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Приведены экспериментальные данные по растворимости золота при магматических давлениях и температурах в воде, хлоридно-щелочных растворах, хлоридно-щелочных растворах в присутствии буфера  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—FeS}$ . Учитывая склонность соединений золота к быстрому восстановлению до элементного состояния и возможное искажение за счет этого величины растворимости, особое внимание уделено получению информации о равновесных концентрациях. Результаты сравниваются с оценкой концентрации металлов в рудообразующих флюидах современных гидротермальных систем и флюидных включений.

Ил. 2, табл. 3, библиогр. 28.

УДК 550.89 : 552.111 : 552.323.1

**Фазовые отношения в системе гранит —  $\text{H}_2\text{O}$  с добавками гидроокислов натрия и калия при общем давлении 1000 кг/см<sup>2</sup>.** Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Рассмотрено влияние добавок гидроокислов натрия и калия на плавление и минералообразование в системе гранит —  $\text{H}_2\text{O}$ . Установлено значительное снижение температур солидуса и ликвидуса системы, особенно в присутствии гидроокиси натрия (солидус ниже 400-ликвидус ниже 600°C), появление кристаллических силикатов (мета- и дисиликата) щелочных металлов, нефелина и кальсилита. Выявлены широкие поля несмесимости водно-силикатных расплавов, один из которых более щелочной и более водный. Отмечено, что важным фактором расслоения силикатных расплавов является вода в сочетании с повышенными концентрациями щелочных металлов. Сделано предположение о возможности участия несмесимости силикатных расплавов такого типа в образовании щелочных пород в ассоциации с кислыми.

Ил. 3, табл. 4, библиогр. 26.

УДК 550.42

**Геохимия халькофильных элементов в базитах и некоторые проблемы генезиса сульфидных медно-никелевых месторождений.** Азъмукхамедов А. И., Медведев А. Я. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

В рамках модели фракционирования магматических расплавов рассмотрено поведение никеля, меди и серы в генетически связанных сериях базитов и ультрабазитов на разных этапах эволюции первичных магм. Установлено, что формы нахождения и характер концентрирования халькофильных элементов определяются режимом серы. При малых ее концентрациях в исходных расплавах рудные элементы рассеиваются в породообразующих минералах, при высоких концентрируются в сульфидных фазах. Сделан вывод, что насыщение расплавов серой может осуществляться уже после их формирования по механизму магматической сульфуризации, которая в конечном итоге приводит к образованию несмешивающейся сульфидной жидкости.

Ил. 8, табл. 1, библиогр. 76.

УДК 536 : 549.01

**Термодинамические свойства диаспора, пирофиллита и каолинита.** Дорогокупец П. И., Капнов И. К. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Термодинамическая обработка многочисленных экспериментальных данных по условиям равновесия реакций минералообразования и термохимических определений в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$  на основе метода минимизации модуля максимального отклонения с зондированием интервалов неопределенности входных данных позволила получить согласованные термодинамические свойства диаспора, пирофиллита и каолинита.

Критически анализируются работы Б. Хемингвэя, Г. Хелгесона, Дж. Хемли и др. Показано, что использование в термодинамических расчетах энтальпии образования корунда по рекомендациям КОДАТА—МСНС в качестве ключевой термодинамической величины не противоречит экспериментальным и термохимическим данным.

Ил. 2, табл. 2, библиогр. 66.

УДК 536 : 549.01

**Термодинамические свойства ферберита, гюбнерита, шесслита и повеллита.** Жидикова А. П., Ходаковский И. Л. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

На основании анализа литературных данных получены температурные зависимости теплотности  $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$ . Рассчитаны стандартные энтальпии вольфраматов железа и марганца, а также повеллита. Приведены температурные зависимости произведений активности  $(pL_T^0)$  в интервале 25—250°C:

$$pL_T^0\text{FeWO}_4 = \frac{3009}{T} - 2,8270 + 0,0240T;$$

$$pL_T^0\text{MnWO}_4 = \frac{3677}{T} - 9,0689 + 0,0285T;$$

$$pL_T^0\text{CaWO}_4 = \frac{4153}{T} - 10,6283 + 0,0301T;$$

$$pL_T^0\text{CaMoO}_4 = \frac{2896}{T} - 8,3687 + 0,0235T.$$

Ил. 2, табл. 4, библиогр. 38.

Некоторые вопросы методологии высокотемпературной кондуктометрии. С и л-ков А. А., У до д о в Ю. Н. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Проведен анализ систематических и случайных ошибок в высокотемпературной кондуктометрии, обусловленных влиянием ионов-примесей. Дано аналитическое обоснование выбора нижних концентрационных границ и поправок на фоновую электропроводность в зависимости от ионного состава воды, используемой в эксперименте, и природы исследуемого электролита. Показана необходимость обработки кондуктометрических данных как неравноточных.

Ил. 3, табл. 3, библиогр. 39.

УДК 543.544 : 543.7

Методические вопросы прямого изучения полимерных равновесий в силикатных системах. К а л ы ч к о в Г. В., А л ь м у х а м е д о в А. И. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования.— Новосибирск: Наука, 1984.

Приведен краткий обзор существующих методов изучения анионного состава силикатных систем. Наиболее перспективным признан метод реакционной газовой хроматографии, который предполагает кислотное растворение силикатов, одновременное силилирование полученных кремневых кислот и последующий газохроматографический анализ образующихся производных. Критическое рассмотрение метрологических характеристик метода показало, что он обладает низкой точностью. В связи с этим проведено усовершенствование известных вариантов методики реакционной хроматографии силикатов, которое позволило использовать ее в количественном варианте.

Ил. 5, табл. 2, библиогр. 22.



2 р. 90 к.

4231



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ