
Эксперимент в минералогии

•Наука•

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Эксперимент В минералогии

ТРУДЫ XI ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

28–30 октября 1986 г.,
Черноголовка

Ответственные редакторы
В.Н. ЗЫРЯНОВ, В.В. ФЕДЬКИН



МОСКВА "НАУКА" 1988

Эксперимент в минералогии (Труды XI Всесоюзного совещания по экспериментальной минералогии. 28 - 30 октября 1986 г., Черноголовка). - М.: Наука, 1988. - 160 с. - ISBN 5-02-002641-7

В сборнике приведены материалы XI Всесоюзного совещания по экспериментальной минералогии, состоявшегося в Черноголовке в октябре 1986 г. Обсуждаются актуальные вопросы минеральных равновесий в силикатных и рудных системах, фазовые равновесия и свойства магматических расплавов, экспериментальные и термодинамические данные по исследованию флюидных систем, кинетики и динамики процессов минералообразования. Книга отражает состояние экспериментальных исследований в области физико-химической петрологии, минералогии и геохимии.

Книга предназначена для минералогов, петрографов, геохимиков.

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук К.И. Шмолович,
член-корреспондент АН СССР И.Д. Рябчиков

Редактор Т.А. Николаева

Научное издание

ЭКСПЕРИМЕНТ В МИНЕРАЛОГИИ
(Труды XI Всесоюзного совещания
по экспериментальной минералогии.
28-30 октября 1986 г., Черноголовка)

Утверждено к печати

Институтом экспериментальной минералогии АН СССР

ИБ № 37017

Подписано к печати 10.10.88. Т - 07480

Формат 70 x 100 1/16. Бумага кн.-журнальная

Печать офсетная. Усл.печ.л.13,0.Усл.кр.-отт.13,0.Уч.-изд.л.13,6

Тираж 700 экз. Тип.зак.766. Цена 3 руб.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д.90
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 3-я линия, 12

з 1904050000-409 209-88 - III
042(02)-88

© Издательство "Наука", 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эксперимент в минералогии, петрологии и физико-химических системах, моделирующих природные процессы, с каждым годом получает все более широкое развитие. Об этом свидетельствует очередное XI Всесоюзное совещание по экспериментальной минералогии, состоявшееся 28 - 30 октября 1986 г. в Черноголовке. Совещание было организовано Отделением геологии, геофизики, геохимии и горных наук АН СССР, Всесоюзным минералогическим обществом и Институтом экспериментальной минералогии АН СССР. В его работе приняли участие около 260 представителей 50 научно-исследовательских и производственных организаций Академии наук СССР, академий наук союзных республик, Мингео СССР, Минвуза СССР, других министерств и ведомств. Обсуждались наиболее важные результаты экспериментов, полученные за последние 6 - 8 лет, и актуальные вопросы дальнейшего развития экспериментальной минералогии. В предлагаемый читателю сборник включены доклады участников совещания, отражающие успехи советских исследователей по четырем научным направлениям: 1) минеральные равновесия в силикатных и рудных системах; 2) фазовые равновесия и свойства магматических расплавов; 3) экспериментальные и термодинамические исследования флюидных систем; 4) кинетика и динамика процессов минералообразования. Доклады отобраны конкурсными комиссиями, работавшими в соответствующих секциях совещания, и характеризуют, на наш взгляд, современное состояние и основные пути развития эксперимента в минералогии.

За период с X Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, состоявшегося в Киеве в 1978 г., в СССР существенно расширились объем и глубина экспериментальных исследований, имеющих важное научное и практическое значение. Особо следует отметить работы по исследованию фазовых равновесий важнейших породообразующих и рудных минералов: граната, кордиерита, орто- и клинопироксена, биотита, скаполита, стяннина, кассiterита. Успешно проводится работа по созданию систем взаимосогласованных геотермометров и геобарометров, полностью основанных на экспериментальных данных. Проведена серия фундаментальных экспериментальных исследований по метасоматозу. Достигнуты большие успехи в области синтеза и выращивания аналогов природных минералов, используемых в научно-технических целях. Проведены исследования транспортных свойств магматических расплавов (вязкости, коэффициентов диффузии, поверхностного натяжения и др.), позволяющие решать динамические задачи магматизма. Результаты этих исследований активно привлекаются к решению петрологических проблем - дифференциации магм, формирования рудно-магматических систем, генезиса алмазоносных и других пород.

Имеются успехи в экспериментальном изучении рудных систем как в отношении круга систем, вовлеченных в эксперимент, так и в разработке новых методик исследования. Следует отметить, что в области метасоматизма, равновесий Fe-Mg минералов и свойств флюида исследования советских ученых опережают уровень аналогичных работ за рубежом. Дальнейшее развитие получили вопросы совершенствования методики и техники эксперимента при высоких температурах и давлениях.

С другой стороны, нельзя не отметить еще достаточно широкий разрыв, существующий между экспериментальными исследованиями и нуждами практической геологии, отставание аппаратурной и аналитической оснащенности советских экспериментальных лабораторий от аналогичных зарубежных организаций, отставание в развитии и освоении некоторых новых оригинальных методов исследования (сенсорные методы, изучение вещества при сверхвысоких давлениях на алмазных наковальнях, циркулярный метод с регулированием P_{H_2} в опыте и др.). Наблюдается отставание в области получения количественных констант по химической кинетике процессов минералообразования. Слабо развиты исследования при высоких и сверхвысоких Р-Т параметрах, отвечающих условиям верхней мантии. Практически отсутствуют работы по распределению редких и рассеянных элементов и изотопов в гетерогенных системах.

Все это отмечено на XI Всесоюзном совещании по экспериментальной минералогии и в какой-то степени отражено в статьях представляемого сборника.

Раздел "Минеральные равновесия в силикатных и рудных системах" начинается статьей Л.П.Плюсниной "Физико-химический режим околоврудной пропилитизации в сравнении с режимом метаморфизма вулканогенных колчеданоносных комплексов". Экспериментальные данные по равновесиям с участием актинолита, эпидота, хлорита, альбита, кальцита, пренита и пумпеллиита привели автора к выводу, что физико-химические условия и флюидный режим формирования внешних зон околоврудных пропилитов близки к параметрам образования вмещающих ассоциаций ($t = 280-350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{фл}} = 1-2$ кбар), а проявление процессов околоврудной пропилитизации в ореолах колчеданных месторождений обусловлено воздействием растворов более сложного состава, отличного от флюидов, вызывающих изменения вулканитов при региональном метаморфизме.

В работе Э.Э.Сендерова на основании экспериментальных исследований установлено общее для полевых шпатов разного состава поведение температурной зависимости Si-Al межпозиционного распределения, что позволило оценить вклад эффектов упорядочения в энергию смешения Гиббса и подсчитать изменение термодинамических свойств твердых растворов K-Na полевых шпатов со степенью порядка.

Завершает раздел работа Л.П.Носика, М.И.Кучера, В.Л.Носика и Л.С.Серовой, в которой рассмотрены особенности изотопного фракционирования элементов в физических и химических процессах. Показано, что в отличие от физических факторов, приводящих к направленному фракционированию изотопов (обогащение оставшегося газа тяжелыми изотопами), изменение химического состава минералообразующей среды не может существенно изменить изотопный состав. В зависимости от окислительно-восстановительных условий этот фактор определяет как обеднение, так и обогащение соединений легкими изотопами.

В разделе "Фазовые равновесия и свойства магматических расплавов" представлены пять докладов. Проблема строения силикатных расплавов по данным криоскопии и спектроскопии рассмотрена в работе И.Б.Бобылева, В.Н.Анфилогова, В.Н.Быкова. Авторы представили детальный обзор и новые экспериментальные дан-

ные криоскопических измерений и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Определено реальное число силикатных анионов, образующихся при растворении в солевом расплаве 1 моль силиката, и рассчитаны средние размеры силикатных анионов.

Интересные данные получены Г.В.Новиковым и М.И.Патуком на основании мёссбауэровских измерений закаленных силикатных стекол. Показано, что группировки "свободного окисла железа" и "свободного сульфида" отсутствуют в резко охлажденных расплавах, но могут появляться при ликвации расплава или метастабильном распаде гомогенных стекол.

В статье Г.В.Калмычкова, А.И.Альмухамедова и Н.В.Полозовой рассмотрены вопросы полимерных равновесий в системе PbO-SiO_2 . Методом реакционной хроматографии анионного распределения в свинцово-силикатных стеклах (50 – 80 % PbO) определено суммарное содержание анионов SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, которое не превышает 30 % общего количества кремнезема в системе. При 50 мол.% SiO_2 оно практически равно нулю, что свидетельствует об увеличении степени полимеризации расплава с ростом концентрации SiO_2 .

Вопросам методики определения составов первых выплавок в многокомпонентных флюидно-магматических системах посвящена статья М.В.Боголепова и М.Б.Эпельбаума. Обнаружено, что растворенные во флюиде компоненты в процессе опыта диффундируют между твердыми фазами, обеспечивая их термодинамическое равновесие даже без непосредственного соприкосновения минералов. Образующийся на поверхности изолированных твердых фаз (альбита, ортоклаза, кварца) слой расплава на границе с флюидом соответствует составу точки минимума магматической системы.

Приложение эксперимента к решению петрологических задач нашло отражение в статье С.Н.Шилобреевой и А.Л.Портнягина. Рассмотрены основные закономерности дегазации магм на примере системы альбит- $\text{H}_2\text{O-CO}_2$. Предложенная авторами модель дегазации магм при их подъеме к поверхности Земли позволила проанализировать условия ее достижения магмами, насыщенными летучими компонентами.

Раздел "Экспериментальные и термодинамические исследования флюидных систем" включает работы по ионным равновесиям и гидролизу в растворах сильных электролитов, экспериментальному изучению свойств гидротермального флюида в равновесии флюид-кристалл, вопросам растворения окислов металлов в гидротермальных условиях и др.

В статье А.Р.Котельникова, З.А.Котельниковой подчеркивается важность равновесия кристалл-флюид как индикатора условий минералообразования. Эти экспериментальные данные можно использовать для изучения геохимических особенностей поведения элементов, термодинамических свойств твердых растворов, фазового состояния флюида, равновесного с кристаллом, соотношений составов минералов, содержащих летучие компоненты, и компонентов флюида.

Работа Л.Д.Ганшиной посвящена одному из важных вопросов экспериментальной минералогии – растворимости окислов металлов в гидротермальных условиях. Ее экспериментальные данные по растворимости цинкита в системе $\text{ZnO-NaOH-H}_2\text{O}$ позволили оценить константы растворения гидроксокомплексов цинка, определить физико-химические условия равновесного нахождения цинкита в воде и NaOH , формы переноса цинка гидротермальными растворами.

На основе экспериментального изучения динамических моделей биминеральных систем А.Э.Гликкин с соавторами затрагивает кристаллохимические аспекты экспе-

риментальной минералогии. Полученные данные по перекристаллизации в солевых низкотемпературных системах позволили выявить основные закономерности процессов роста и растворения отдельных кристаллов агрегата. Кинетические особенности этих процессов, гранулометрический состав фаз, пористость и внешние факторы определяют конечную структуру агрегата, кристаллизация которого соответствует условиям, близким к физико-химическому равновесию системы.

В статье Ю.К.Воробьева рассматриваются уже хорошо забытые основы кристаллизации минералов в гетерогенных средах. На базе литературных данных и собственных демонстрационных экспериментов автор показывает сложность и неоднозначность интерпретации состава минералообразующих растворов по включениям. Так как прямой перенос состава включений на состав среды широко распространен, то требуется периодически напоминать, что здесь не все так просто.

Тематика четвертого раздела сборника охватывает широкий круг проблем по кинетике и динамике процессов минералообразования. Изучение кинетики структурных превращений полевых шпатов, проведенное А.М.Бычковым и др. с использованием различных катионов, показало гетерогенный механизм фазовых превращений. Кинетический подход к структурным превращениям полевых шпатов позволил уточнить их фазовые отношения.

Экспериментальное изучение образования и эволюции минеральных индивидов и систем за счет преобразований дефектной структуры выполнено С.Д.Заверткиным и Л.Ю.Герих. Новый метод термоактивационной спектроскопии – метод синхронной регистрации электромагнитной и акустической эмиссии – позволил выявить особенности изменения спектра электромагнитных импульсов на контакте зерен кассiterита с Fe-Ni подложкой, связанного с интенсивным изоморфным обменом катионов.

В статье Р.А.Некрасовой с соавторами обсуждаются кинетические особенности кристаллизации монацита в фосфорнокислом растворе. Интересно, что скорость реакции образования монацита определяется скоростью диффузии фосфат-иона в поровое пространство слоя твердой фазы. Определены константы скорости реакции при разных температурах и коэффициент диффузии фосфат-иона.

К неожиданному выводу о составе щелочного карбонатного раствора, равновесного с нефелином и кальсилитом, пришли Г.Т.Остапенко, Л.И. Горогоцкая и Л.П.Тимошкова на основе экспериментального взаимодействия этих растворов с кианитом и андалузитом. Под воздействием растворов Na_2CO_3 и K_2CO_3 с силикатом глинозема на его поверхности образуются соответственно канкринит и кальсилит.

Детальное изучение изотопного состава серы в процессе замещения пирита гематитом в работе Д.В.Патаридзе и М.Р.Мирианашвили позволило авторам выявить направленность и волнообразный характер изменения изотопного состава серы при окислении пирита. Это имеет большое значение для исследования изотопии сульфидно-гематитовых руд.

Представленные в сборнике статьи в определенной степени отражают современный уровень развития экспериментальной минералогии в СССР. Однако ряд актуальных проблем, важных в научном и прикладном аспектах, требуют еще более пристального внимания исследователей для их углубленного экспериментального изучения и теоретического осмысления. К ним относятся: 1) экспериментальное исследование мантийных расплавов (реологических свойств и структуры) и гетерогенных равновесий в открытых системах в связи с формированием алмазоносных пород (в том числе и лампроитов); 2) изучение моделей дифференциации флюидно-магматических рудоносных систем, разработка прогрессивных методов исследования маг-

матических расплавов; 3) исследование минеральных равновесий главнейших метаморфических систем в связи с проблемой геодинамики и эволюции физико-химических параметров метаморфизма; 4) изучение физико-химических условий метасоматических процессов и связанного с ними рудообразования (грейзенов, березитов и др.); 5) исследование физико-химических свойств модельного флюида и условий гидротермального рудообразования, особенностей свойств порового флюида, условий осаждения и локализации рудных компонентов с целью разработки физико-химических моделей рудно-магматических систем на конкретных геологических объектах; 6) изучение поведения и распределения редких, редкоземельных элементов и изотопов в гетерогенных системах как индикаторов геохимических процессов; 7) экспериментальное изучение процессов кристаллизации полных и структурных аналогов природных минералов с целью выяснения их генезиса и использования в науке и технике; 8) исследование кинетики процессов минералообразования для развития конкретных количественных моделей транспорта и минералообразования; 9) дальнейшее развитие и внедрение современных математических программ и методов расчета минеральных равновесий и термодинамических свойств веществ для создания математических моделей геохимических процессов, компьютеризации и автоматизации экспериментальных исследований.

Такие рекомендации были выработаны на XI совещании экспериментаторов, и авторы и составители сборника надеются, что помещенный в нем материал вдохновит петрологов, геохимиков, минералогов, как научных сотрудников, так и геологов-практиков, преподавателей, аспирантов, студентов, на объединенный и совместный поиск путей и решение перечисленных проблем.

В.Н.Зырянов, В.В.Федькин

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИЛИКАТНЫХ И РУДНЫХ СИСТЕМАХ

УДК 550.4:549.1:551.11

Л.П.Плюснина

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОКОЛОрудНОЙ ПРОПИЛИЗАЦИИ В СРАВНЕНИИ С ФЛОИДНЫМ РЕЖИМОМ МЕТАМОРФИЗМА ВУЛКАНОГЕННЫХ КОЛЧЕДАНОНОСНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Полиметаморфические изменения раннегеосинклинальных вулканогенных комплексов включают процессы, нередко связанные между собой пространственно, но имеющие различную генетическую природу: спилитизацию, региональный регрессивный зеленокаменный метаморфизм и гидротермальные изменения вулканитов в ореолах медноколчеданных и полиметаллических месторождений. Существуют представления о тесной связи формирования колчеданного оруденения уральского типа и сопровождающих его метасоматитов с региональным изменением вмещающих их пород. Это подтверждается пространственной приуроченностью, близким временем проявления, закономерным положением метасоматитов и оруденения в ряду метаморфических фаций [5]. С.Н.Иванов и В.М.Нечеухин для колчеданных месторождений уральского типа наметили такую последовательность: спилитизация и ранние стадии регионального метаморфизма, отложение руд и формирование околорудных пропилитов, конечные стадии зеленокаменного изменения пренит-пумпеллитовой фации.

В геологической литературе существуют противоречивые представления о включении тех или иных пород в группу пропилитов: к ним наряду с собственно пропилитами относят оклозильные пропилитизированные породы, продукты гидротермальной проработки вулканитов в современных термальных полях и даже продукты регионального зеленокаменного метаморфизма [1, 4, 5 и др.]. Нами в данной работе пропилиты рассматриваются в соответствии с определением В.Л.Русинова [20] как продукты метасоматического преобразования вулканогенных пород под воздействием гидротермальных постмагматических растворов, находящихся в стадии возрастающей кислотности. Пропилиты отличаются от продуктов регионального зеленокаменного изменения генетической связью с процессами кислотного выщелачивания и рудоотложения и широким развитием калиевого метасоматоза. Развивающиеся на фоне региональных изменений околорудные пропилиты, сопровождающие медноколчеданные месторождения, сложены ассоциациями, близкими по минеральному составу вмещающим метабазитам.

Переход от зон метасоматического изменения к регионально-метаморфизованным породам постепенный, поэтому между ними прослеживаются зоны с частичным гидротермальным изменением пород. В направлении от центральной части к периферии ореола выделяются следующие зоны: серицит-кварцевая, серицит-хлорит-кварцевая, хлорит-серицит-кварцевая, частично серицитизированные и карбонатизированные породы с хлоритом, эпидотом, гематитом и кварцем. В общем метасоматическом ореоле медноколчеданные залежи расположены на контакте хлорит-серицит-кварцевых пород с серицит-кварцевыми или интенсивно окварцованными и серицитизированными. Приведенная метасоматическая зональность характерна для большинства южноуральских колчеданных месторождений [18, 19 и др.].

Анализ вещественного состава измененных вулканитов в участках регионального изменения и в зонах окорудных пропилитов, выполненный нами для нижнепалеозойских вулканогенных комплексов Магнитогорского прогиба, показал, что на контакте с внешними зонами пропилитов наиболее сильно изменяются содержания Na и K. На рис. 1 показаны вариации содержаний щелочных компонентов по ряду широтных разрезов. Наиболее устойчивые содержания Na (4 - 5,5 мас. %) и K (в пределах 1 мас. %) характерны для спилитов, не испытавших наложения регионального метаморфизма (C_1^V , березовская свита). В более древних спилитах камалышской свиты (D_2^{sm}) отмечается более низкое фоновое содержание K (<0,5 мас. %) и некоторые вариации Na, обусловленные неравномерным развитием в них существенно эпидотовых и пренит-пумпеллитовых ассоциаций. В зонах окорудных пропилитов фиксируется резкое возрастание концентрации K до 2,5 мас. % при сопряженном уменьшении Na до 0,5 мас. %.

Такое контрастное поведение щелочей в ореолах пропилитизации может быть объяснено с помощью расчетов, выполненных ранее И.П.Ивановым [3] для определения составов растворов, равновесных и ассоциаций $Kb + Ser + Kf + Ab^1$, которые показали, что добавление к водному раствору KCl приводит к резкому возрастанию растворимости альбита и выпадению серицита и калиевого полевого шпата в осадок. Эти соотношения свидетельствуют о различном поведении Na и K при региональном зеленокаменном метаморфизме и окорудной пропилитизации. В связи с этим значительный интерес представляет определение граничных параметров полей устойчивости наиболее характерных для этих процессов ассоциаций по активности Na и K, температуре и фугитивности кислорода.

Полная метасоматическая зональность всегда начинается с внешней зоны, в которой вполне подвижными компонентами являются только летучие, а все нелетучие находятся в режиме инертных компонентов. На основании этого рассмотрена система виртуальных компонентов $CaO-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при подвижном поведении H_2O , CO_2 , Na^+ , K^+ и в типичной ассоциации на контакте пропилитов с вмещающими породами эпидот-актинолитовой ступени зеленосланцевой фации - $Act_{20} + Xl_{40} + Ep_{33} + Ab + Ka + Gem (Mt) + Kb + Ser$ [14]. В этой системе,

¹ Приняты следующие условные сокращения: Ab - альбит, Act - актинолит, Am - амфибол, Ank - анкерит, Gem - гематит, Di - диопсид, Dol - доломит, Ka - кальцит, Kb - кварц, Kf - калиевый полевой шпат, Ms - мусковит, Mont - монтмориллонит, Mt - магнетит, Pr - пренит, Pu - пумпеллит, Ser - серицит, Tr - tremolite, Xl - хлорит, Zo - цоизит, Эп - эпидот.

согласно правилу фаз, могут быть записаны следующие минеральные реакции (табл. 1). При расчете моновариантных равновесий использован эпидот состава $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, актинолит $\text{Ca}_2(\text{Mg}_4\text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, хлорит $\text{Mg}_3\text{Fe}_{1,82}\cdot\text{Al}_{24}\text{Si}_{2,764}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Таблица 1

Минеральные равновесия, рассмотренные в системе, открытой для Na и K

№ п/п	Реакция	ΔV_s , кал/бар
1	$2 \text{Ab} + 0,5 \text{Гем} + 2 \text{Ka} + 2 \text{H}^+ = \text{Эп}_{33} + 3 \text{Кв} + 2 \text{CO}_2 + 0,5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Na}^+$	-1,968
2	$3 \text{Акт} + 4,8 \text{Эп} + 15,6 \text{CO}_2 + 10,6 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Хл} + 15,6 \text{Ka} + 27,34 \text{Кв} + 0,234 \text{Гем} + 0,942 \text{O}_2$	-12,241
3	$3 \text{Акт} + 9,6 \text{Ab} + 2,164 \text{Гем} + 6 \text{CO}_2 + 8,2 \text{H}_2\text{O} + 9,6 \text{H}^+ = 4 \text{Хл} + 6 \text{Ka} + 41,74 \text{Кв} + 9,6 \text{Na}^+ + 1,006 \text{O}_2$	4,36
4	$3 \text{Акт} + 4,333 \text{Эп} + 0,94 \text{Ab} + 14,66 \text{CO}_2 + 10,36 \text{H}_2\text{O} + 0,94 \text{H}^+ = 4 \text{Хл} + 14,66 \text{Ka} + 28,74 \text{Кв} + 1,02 \text{O}_2 + 0,94 \text{Na}^+$	14,209
5	$3 \text{Ab} + \text{K}^+ + 2\text{H}^+ = \text{Мс} + 6 \text{Кв} + 3 \text{Na}^+$	-0,57
6	$3 \text{Эп} + 2 \text{K}^+ + 1,5 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{CO}_2 = 2 \text{Мс} + 1,5 \text{Гем} + 6 \text{Ka} + 3 \text{Кв} + 2 \text{H}^+$	4,764
7	$3 \text{Акт} + 5,2 \text{Мс} + 3,664 \text{Гем} + 6,7 \text{H}_2\text{O} + 5,2 \text{H}^+ = 4 \text{Хл} + 3 \text{Эп} + 19,544 \text{Кв} + 5,2 \text{K}^+ + 1,002 \text{O}_2$	1,126
8	$3 \text{Гем} = 2 \text{Мт} + 0,5 \text{O}_2$	-0,044
9	$3 \text{Акт} + 4,8 \text{Эп} + 15,6 \text{CO}_2 + 10,6 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Хл} + 15,6 \text{Ka} + 27,34 \text{Кв} + 0,156 \text{Мт} + 0,98 \text{O}_2$	12,04
10	$\text{Эп} + 3 \text{Кв} + 2 \text{Na}^+ + 0,5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{Ab} + 2 \text{Ka} + 0,333 \text{Мт} + 2 \text{H}^+ + 0,084 \text{O}_2$	1,962

Такой состав хлорита отвечает твердому раствору двух термодинамически охарактеризованных минералов: $0,6 \text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 0,4\text{Fe}_{44}\text{Al}_{3,0}\text{Fe}^{3+}_{0,0,18}\text{Si}_{2,41}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Последний минерал железистого хлорита соответствует синтетическому хлориту В.А. Синицына [22]. Факторами равновесия приведенных реакций являются интенсивные параметры: температура, давление, фугитивность кислорода, pH, химический потенциал воды, CO_2 , Na^+ , K^+ .

В изученной системе критерием равновесия является минимум изотермо-изобарического потенциала

$$\Delta G_{T,p} + \Delta V_s P_s + RT \lg f_{\text{O}_2} + RT \lg a_{\text{Na}^+} + RT \lg a_{\text{K}^+} + RT \lg f_{\text{H}_2\text{O}} + RT \lg f_{\text{CO}_2} = 0.$$

Значительную трудность при расчете указанных реакций гидролиза представляет определение значений ΔG_T для промежуточных составов хлорита и актинолита. Расчет избыточной энергии смешения был осуществлен нами с использованием модели твердого раствора актинолита по [24] - $a_{\text{Tp}}^{\text{Am}} = x_{\text{Ca}}x_{\text{Mg}}^2x_{\text{Al}}^3x_{\text{Si}}^2x_{\text{Mg}}^4x_{\text{Mg}}^1x_{\text{Mg}}^3x_{\text{Si}}^4x_{\text{Al}}^1x_{\text{Si}}^2x_{\text{OH}}^8$. Термодинамические константы остальных фаз, за исключением железистого хлорита, были взяты по [2, 8].

На основе расчетов реакций гидролиза, приведенных в табл. 1, построены количественные диаграммы в координатах $T-\lg[\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$ и $T-\lg f_{\text{O}_2}$ (рис. 2).

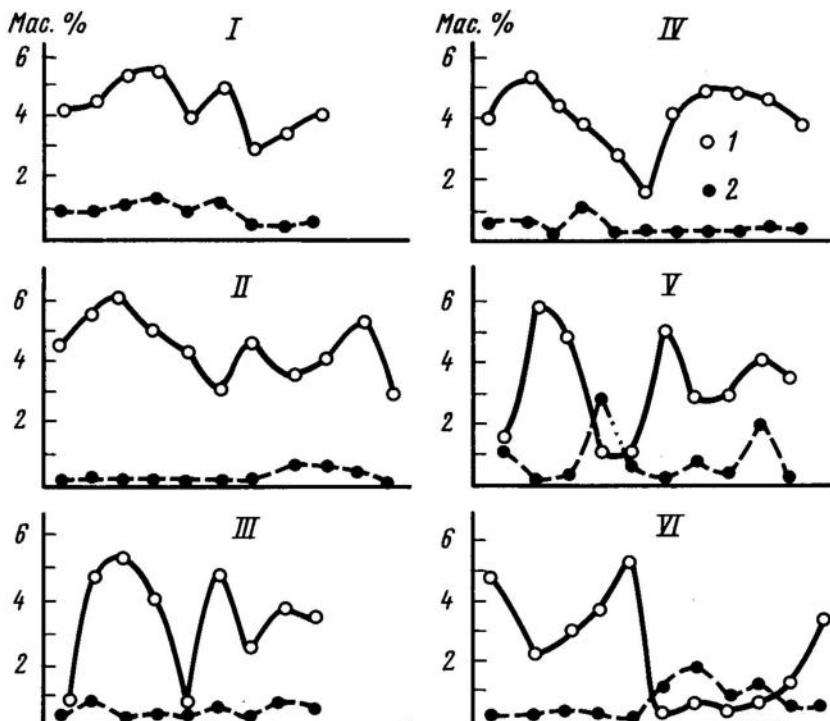


Рис. 1. Вариации содержания щелочей в метабазитах и пропилитах Магнитогорского прогиба

1 - натрий; 2 - калий; I - спилиты березовской свиты, С₁^Y, по р.Грязнушке, Ижный Урал; II - спилиты карамалыташской свиты, D₂^{cm}, в окрестностях Старого Сибая, III, IV - метабазиты пренит-пумпеллитовой фации, D₂^{cm}: III - в 5 км южнее Сибая, IV - в северной части Сибайской структуры на широте Мукасево; V - околоводородные пропилиты, широтный разрез Сибайского карьера; VI - пропилиты по скв. 518 Ново-Сибайского карьера; по оси абсцисс - ряды образцов

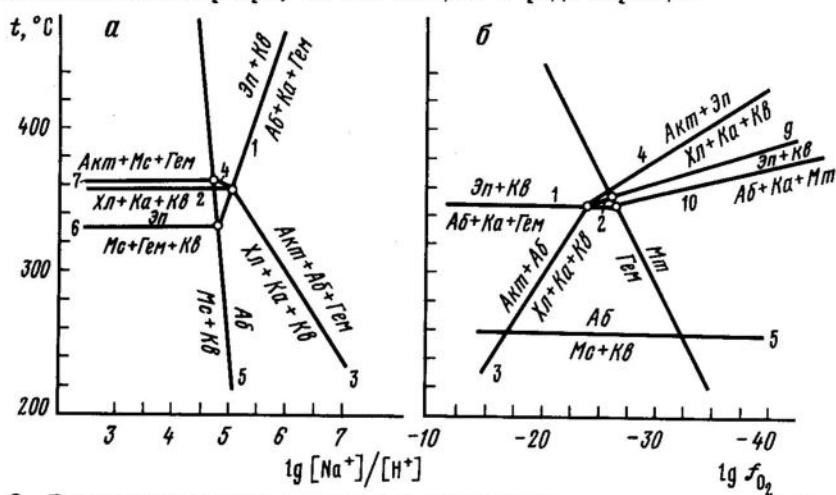


Рис. 2. Поле устойчивости ассоциаций метабазитов зеленосланцевой фации и пропилитов на диаграммах в координатах T-lg[Na⁺]/[H⁺] (а) и T-lgf_{O₂} (б)

Номера реакций соответствуют табл. 1

На первой диаграмме, где активность щелочей задается внешним раствором, а остальные компоненты - минеральными ассоциациями, равновесия 1 - 4, расположенные справа от реакции замещения альбита серицитом, определяют термодинамические условия внешних зон регионального метаморфизма зеленосланцевой фации, а равновесия реакций с мусковитом (серицитом) - зоны метасоматической колонки пропилитов. Поле устойчивости ассоциации $\text{Ab} + \text{Xl} + \text{Ka} + \text{Гем}$ характеризует также условия образования спилитов.

Определены следующие координаты нонвариантной точки $\text{Akt} + \text{Xl} + \text{Эп} + \text{Ab} + \text{Ka} + \text{Кв} + \text{Гем}$: $t = 360^\circ\text{C}$, $\lg[\text{Na}^+]/[\text{H}^+] = 5,1$. Ассоциации, включающие серицит вместо альбита, стабильны в области значений $\lg[\text{Na}^+]/[\text{H}^+] < 5,1$, $t = 300^\circ\text{C}$ и $\lg[\text{Na}^+]/[\text{H}^+] < 4,75$, $t = 400^\circ\text{C}$ при условии $\lg[\text{K}^+]/[\text{H}^+] = 3$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар, $P_{\text{CO}_2} = 100$ бар (буфер Мт-Гем). Увеличение $\lg[\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ до 4,0 приводит к смещению равновесия $\text{Mc} + \text{Кв} \geq \text{Ab}$ в сторону более высоких значений $\lg[\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$, вследствие чего данная нонвариантная точка становится метастабильной. Таким образом, флюид, равновесный с парагенезисами внешней зоны регионального изменения, должен иметь определенное соотношение активностей K и Na, при заданных условиях на диаграмме рис. 2 - не более 0,6. Расчеты при более высоких значениях общего давления показали, что его увеличение способствует некоторому расширению поля устойчивости актинолит-эпидот-хлоритовой ассоциации в область более низких значений активности Na. Возрастание парциального давления CO_2 , наоборот, вызывает расширение поля устойчивости серицит-карбонатных ассоциаций в область более высоких значений a_{Na^+} .

На приведенных диаграммах рис. 2 ассоциация, включающая альбит и серицит, является граничной между собственно пропилитами и внешней зоной регионального изменения. Однако необходимо иметь в виду, что это касается пород, вещественный состав которых отвечает системе $\text{CaO}-(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при вполне подвижном поведении K и его отсутствии в составе системы в качестве инертного компонента. Такому составу системы отвечают метавулканиты Магнитогорского прогиба. На Среднем Урале отмечается региональное развитие серицит-хлоритовых сланцев, в которых образование серицита связано не с наложением метасоматических процессов, а с химическим составом исходных содержащих K_2O пород.

Из анализа диаграммы $T-\lg f_{\text{O}_2}$ следует, что поле устойчивости актинолит-эпидот-хлоритового парагенезиса расположено близко к магнетит-гематитовому кислородному буферу, но в поле стабильности гематита. Ассоциации метаморфитов зеленосланцевой фации и пропилитов устойчивы в близком диапазоне значений лектучести кислорода.

Из минеральных реакций гидролиза, представленных на этих диаграммах, для экспериментального изучения нами была выбрана реакция разложения эпидота на $\text{Ab} + \text{Ka} + \text{Гем}$. На первом этапе ее изучения был осуществлен теоретический эксперимент, состоящий в расчете состава растворов, равновесных с данной ассоциацией. Расчеты проводились на БЭСМ-6 методом минимизации свободной энергии Гиббса при заданных валовых составах системы по программе РП-19, подготовленной А.Б.Белоножко на основе программы И.К.Карпова [7]. При повышенных температурах и давлении 1 кбар величины свободной энергии образования комплексных растворенных частиц вычисляли из справочников [21, 23], величины свободной энергии образования твердых фаз взяты по [2, 8]. Для температур 200, 300 и 400°C мы получили полную информацию о составе равновесного раствора с данными по концентрации и коэффициентам активности частиц раствора,

ионной силе и с балансом вещества между раствором и твердыми фазами (табл. 2). Установлено, что понижение pH раствора, температуры и увеличение концентрации CO_2 благоприятствуют разложению эпидота. Отчетливо выражен эффект кислотно-основного взаимодействия, проявляющийся в нейтрализации кислых растворов при взаимодействии с ассоциацией Эп + Аб + Ка + Гем + Кв. Эффект особенно возрастает с увеличением температуры: близкие значения pH определены для исходных растворов $1\text{mNaCl}\cdot10^{-3}\text{mNaOH}$, 1mNaCl , $1\text{mNaCl}\cdot10^{-3}\text{mHCl}$, $1\text{mNaCl}\cdot10^{-2}\text{mHCl}$, так, при 200°C и $X_{\text{CO}_2} = 0,05$ $\text{pH} = 6,89; 6,85; 6,82$ и $6,61$ соответственно. Эти данные демонстрируют буферные свойства изученной ассоциации.

Результаты расчетов были подтверждены экспериментальными исследованиями данной реакции в перечисленных растворах при температурах $160 - 350^\circ\text{C}$ и давлении 1 кбар. В экспериментах использовалась двухампульная методика с разобщенной моновариантной ассоциацией. В качестве наружной была взята тefлоновая ампула объемом 10 cm^3 , что позволило выполнить определение pH закалочного раствора без предварительного разбавления и значительно повысить точность анализа. Контроль равновесия осуществлялся дважды: по появлению фаз конкурентов в той или другой ампуле и по сближению в них составов растворов. Предварительные результаты по анализу растворов и фазового состава продуктов реакции хорошо согласуются с машинным расчетом реакции: при низком потенциале CO_2 , задаваемом в опытах растворимостью кристаллов кальцита, что по экспериментальным данным [10, 13] соответствует $X_{\text{CO}_2} \approx 0,0008$, эпидот устойчив во всем изученном интервале температур вплоть до 200°C в растворе $1\text{mNaCl}\cdot10^{-2}\text{mHCl}$. Измерение pH равновесных закалочных растворов показало несколько более значительное, чем по данным расчетов, увеличение pH исходных кислых растворов при взаимодействии с изученной ассоциацией.

Если в участках развития пропилитизации граница устойчивости эпидота при воздействии хлоридно-карбонатных растворов определяется реакцией гидролиза – карбонатизации, то в случае проявления регионального метаморфизма она описывается реакцией дегидратации Эп + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ Пр + Гем. Данное равновесие вследствие низких температур и крайне вялой кинетики реакции в водном флюиде изучить не удалось, несмотря на значительную длительность поисковых экспериментов. Для инициирования реакции нами была впервые использована ультразвуковая обработка исходных моновариантных навесок в растворах с NaCl . Положение равновесия в растворе 1mNaCl было получено для $P_{\text{фл}} = 2$ кбар при 250°C и для 4 кбар при $307 \pm 10^\circ\text{C}$. Снижение активности воды за счет повышения концентрации электролита до 10mNaCl привело к существенному понижению температуры равновесия – до 200°C при $P_{\text{фл}} = 2$ кбар, до 245°C при $P_{\text{фл}} = 4$ кбар и до 300°C при $P_{\text{фл}} = 6$ кбар (рис. 3). Введение даже незначительного количества CO_2 в раствор 1mNaCl приводит к разложению пренита на альбит–кальцитовую ассоциацию, в результате чего эпидот–пренитовое равновесие становится метастабильным. Следовательно, в углекисло–хлоридных растворах осуществляется реакция гидролиза эпидота.

Экспериментальное изучение этих двух низкотемпературных эпидотовых равновесий показало, что они реализуются при близких значениях температуры, но различном флюидном режиме: имеется в виду активность Na и химический потенциал H_2O и CO_2 . Характеристика флюидного режима регионального зеленокаменного метаморфизма была получена нами ранее на основе экспериментального моде-

Таблица 2

Состав раствора, равновесного с ассоциацией Аб + Эп + Ка + Гем + Кв

Частица	200 °C		300		400 °C	
	m_i	γ_i	m_i	γ_i	m_i	γ_i
$1\text{mNaCl} + 10^{-3}\text{mNaOH}$						
Ca^{2+}	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,031	$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,038	$2,47 \cdot 10^{-8}$	0,054
CaCO_3^0	$3,51 \cdot 10^{-6}$	1,00	$4,52 \cdot 10^{-7}$	1,00	$1,45 \cdot 10^{-8}$	1,00
CaOH^+	$5,08 \cdot 10^{-6}$	0,420	$1,52 \cdot 10^{-5}$	0,441	$2,65 \cdot 10^{-5}$	0,482
CaHCO_3^+	$2,09 \cdot 10^{-5}$	0,420	$9,08 \cdot 10^{-6}$	0,441	$1,64 \cdot 10^{-7}$	0,482
CaCl_2^0	$5,31 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,93 \cdot 10^{-2}$	1,00	$2,16 \cdot 10^{-2}$	1,00
Na^+	$8,87 \cdot 10^{-1}$	0,420	0,662	0,441	0,394	0,482
NaHCO_3^0	$4,18 \cdot 10^{-3}$	1,00	$5,17 \cdot 10^{-3}$	1,00	$1,97 \cdot 10^{-3}$	1,00
NaCO_3^-	$3,09 \cdot 10^{-4}$	0,420	$6,05 \cdot 10^{-5}$	0,441	$1,53 \cdot 10^{-5}$	0,482
NaCl^0	0,111	1,00	0,286	1,00	0,567	1,00
NaOH^0	$2,17 \cdot 10^{-4}$	1,00	$1,11 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,35 \cdot 10^{-2}$	1,00
Al(OH)_3^0	$1,76 \cdot 10^{-8}$	1,00	$9,97 \cdot 10^{-7}$	1,00	$4,71 \cdot 10^{-6}$	1,00
Fe(OH)_3^0	$2,08 \cdot 10^{-8}$	1,00	$2,91 \cdot 10^{-7}$	1,00	$3,13 \cdot 10^{-6}$	1,00
H_3SiO_4^-	$2,62 \cdot 10^{-4}$	0,420	$3,52 \cdot 10^{-4}$	0,441	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,482
H_4SiO_4^0	$4,57 \cdot 10^{-3}$	1,00	$1,37 \cdot 10^{-2}$	1,00	$3,16 \cdot 10^{-2}$	1,00
H_2CO_3^0	$3,23 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,02 \cdot 10^{-2}$	1,00	$6,94 \cdot 10^{-3}$	1,00
HCO_3^-	$1,29 \cdot 10^{-4}$	0,420	$6,81 \cdot 10^{-3}$	0,441	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,482
CO_3^{2-}	$1,29 \cdot 10^{-4}$	0,031	$8,18 \cdot 10^{-6}$	0,038	$4,51 \cdot 10^{-7}$	0,054
Cl^-	0,878	0,420	0,655	0,441	0,390	0,389
HCl^0	$3,93 \cdot 10^{-8}$	1,00	$4,46 \cdot 10^{-7}$	1,00	$3,09 \cdot 10^{-7}$	1,00
OH^-	$1,56 \cdot 10^{-4}$	0,420	$1,60 \cdot 10^{-4}$	0,441	$1,66 \cdot 10^{-3}$	0,482
H^+	$2,04 \cdot 10^{-7}$	0,420	$2,41 \cdot 10^{-7}$	0,441	$1,79 \cdot 10^{-8}$	0,482
pH	6,21		6,94		7,95	
I	0,891		0,663		0,395	
1mNaCl						
Ca^{2+}	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,031	$2,02 \cdot 10^{-4}$	0,038	$1,97 \cdot 10^{-6}$	0,054
CaCO_3^0	$3,51 \cdot 10^{-6}$	1,00	$4,52 \cdot 10^{-7}$	1,00	$1,45 \cdot 10^{-8}$	1,00
CaOH^+	$5,07 \cdot 10^{-6}$	0,420	$1,52 \cdot 10^{-5}$	0,441	$2,65 \cdot 10^{-5}$	0,482
CaHCO_3^+	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,420	$9,26 \cdot 10^{-6}$	0,441	$1,66 \cdot 10^{-7}$	0,482
CaCl_2^0	$5,78 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,98 \cdot 10^{-2}$	1,00	$2,18 \cdot 10^{-2}$	1,00
Na^+	0,885	0,420	0,661	0,441	$3,94 \cdot 10^{-1}$	0,482
NaHCO_3^0	$4,18 \cdot 10^{-3}$	1,00	$5,17 \cdot 10^{-3}$	1,00	$1,97 \cdot 10^{-3}$	1,00

Таблица (продолжение)

Частица	200 °C		300		400 °C	
	m_i	γ_i	m_i	γ_i	m_i	γ_i
NaCO_3^-	$2,83 \cdot 10^{-4}$	0,420	$5,93 \cdot 10^{-5}$	0,441	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,482
NaCl^o	0,111	1,00	0,286	1,00	0,567	1,00
NaOH^o	$1,99 \cdot 10^{-4}$	1,00	$1,09 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,33 \cdot 10^{-2}$	1,00
Al(OH)_3^o	$1,93 \cdot 10^{-8}$	1,00	$1,02 \cdot 10^{-7}$	1,00	$4,76 \cdot 10^{-6}$	1,00
Fe(OH)_3^o	$2,08 \cdot 10^{-8}$	1,00	$2,91 \cdot 10^{-7}$	1,00	$3,13 \cdot 10^{-6}$	1,00
H_3SiO_4^-	$2,40 \cdot 10^{-4}$	0,420	$3,45 \cdot 10^{-4}$	0,441	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,482
H_4SiO_4^o	$4,57 \cdot 10^{-3}$	1,00	$1,37 \cdot 10^{-2}$	1,00	$3,16 \cdot 10^{-2}$	1,00
H_2CO_3^o	$3,53 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,06 \cdot 10^{-2}$	1,00	$7,00 \cdot 10^{-3}$	1,00
HCO_3^-	$1,07 \cdot 10^{-4}$	0,031	$6,82 \cdot 10^{-3}$	0,441	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,482
CO_3^-	$1,18 \cdot 10^{-4}$	0,031	$8,02 \cdot 10^{-6}$	0,038	$4,47 \cdot 10^{-7}$	0,054
Cl^-	0,877	0,420	0,654	0,441	0,389	0,482
HCl^o	$4,285 \cdot 10^{-8}$	1,00	$4,53 \cdot 10^{-7}$	1,00	$5,90 \cdot 10^{-7}$	1,00
OH^-	$1,43 \cdot 10^{-4}$	0,420	$1,57 \cdot 10^{-4}$	0,441	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,482
H^+	$2,53 \cdot 10^{-7}$	0,585	$2,45 \cdot 10^{-7}$	0,596	$1,81 \cdot 10^{-8}$	0,619
pH	6,20		6,83		7,95	
I	0,891		0,663		0,395	
$1\text{mNaCl} + 10^{-3}\text{mHCl}$						
Ca^{2+}	$1,70 \cdot 10^{-3}$	0,031	$2,05 \cdot 10^{-4}$	0,038	$1,99 \cdot 10^{-6}$	0,054
CaCO_3^o	$4,51 \cdot 10^{-6}$	1,00	$4,51 \cdot 10^{-7}$	1,00	$1,45 \cdot 10^{-8}$	1,00
CaOH^+	$5,08 \cdot 10^{-6}$	0,420	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,440	$2,66 \cdot 10^{-5}$	0,482
CaHCO_3^+	$2,47 \cdot 10^{-5}$	0,420	$9,43 \cdot 10^{-6}$	0,440	$1,68 \cdot 10^{-7}$	0,482
CaCl_2^o	$6,26 \cdot 10^{-3}$	1,00	$3,04 \cdot 10^{-2}$	1,00	$2,20 \cdot 10^{-2}$	1,00
Na^+	0,885	0,420	0,661	0,440	0,393	0,482
NaHCO_3^o	$4,18 \cdot 10^{-3}$	1,00	$5,17 \cdot 10^{-3}$	1,00	$1,97 \cdot 10^{-3}$	1,00
NaCO_3^-	$2,61 \cdot 10^{-4}$	0,420	$5,82 \cdot 10^{-5}$	0,440	$1,50 \cdot 10^{-5}$	0,482
NaCl^o	0,111	1,00	0,285	1,00	0,567	1,00
NaOH^o	$1,84 \cdot 10^{-4}$	1,00	$1,07 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,30 \cdot 10^{-2}$	1,00
Al(OH)_3^o	$2,09 \cdot 10^{-8}$	1,00	$1,04 \cdot 10^{-7}$	1,00	$4,81 \cdot 10^{-6}$	1,00
Fe(OH)_3^o	$2,08 \cdot 10^{-8}$	1,00	$2,91 \cdot 10^{-7}$	1,00	$3,11 \cdot 10^{-6}$	1,00
H_3SiO_4^-	$2,22 \cdot 10^{-4}$	0,420	$3,38 \cdot 10^{-4}$	0,440	$1,48 \cdot 10^{-3}$	0,482
H_4SiO_4^o	$4,57 \cdot 10^{-3}$	1,00	$1,37 \cdot 10^{-2}$	1,00	$3,15 \cdot 10^{-2}$	1,00
H_2CO_3^o	$3,83 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,1 \cdot 10^{-2}$	1,00	$7,07 \cdot 10^{-3}$	1,00

Таблица (окончание)

Частица	200°C		300		400 °C	
	m_i	γ_i	m_i	γ_i	m_i	γ_i
HCO_3^-	$1,07 \cdot 10^{-2}$	0,420	$6,82 \cdot 10^{-3}$	0,440	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,482
CO_3^{2-}	$1,09 \cdot 10^{-4}$	0,031	$7,88 \cdot 10^{-6}$	0,038	$4,42 \cdot 10^{-7}$	0,054
Cl^-	0,877	0,420	0,654	0,440	0,389	0,482
HCl°	$4,64 \cdot 10^{-8}$	1,00	$4,62 \cdot 10^{-7}$	1,00	$3,15 \cdot 10^{-7}$	1,00
OH^-	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,420	$1,54 \cdot 10^{-4}$	0,440	$1,62 \cdot 10^{-3}$	0,482
H^+	$2,42 \cdot 10^{-7}$	0,585	$2,50 \cdot 10^{-7}$	0,596	$1,83 \cdot 10^{-8}$	0,619
pH	6,19		6,85		7,94	
I	0,866		0,663		0,396	
$1\text{m NaCl} + 10^{-2}\text{m HCl}$						
Ca^{2+}	$3,08 \cdot 10^{-3}$	0,031	$2,40 \cdot 10^{-4}$	0,038	$2,18 \cdot 10^{-6}$	0,054
CaCO_3^0	$3,51 \cdot 10^{-6}$	1,00	$4,51 \cdot 10^{-7}$	1,00	$1,45 \cdot 10^{-8}$	1,00
CaOH^+	$5,06 \cdot 10^{-6}$	0,420	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,441	$2,66 \cdot 10^{-5}$	0,482
CaHCO_3^+	$4,27 \cdot 10^{-5}$	0,420	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,441	$1,83 \cdot 10^{-7}$	0,482
CaCl_2^0	$1,08 \cdot 10^{-2}$	1,00	$3,54 \cdot 10^{-2}$	1,00	$2,42 \cdot 10^{-2}$	1,00
Na^+	0,823	0,420	0,660	0,441	0,395	0,482
NaHCO_3^0	$4,18 \cdot 10^{-3}$	1,00	$5,16 \cdot 10^{-3}$	1,00	$1,97 \cdot 10^{-3}$	1,00
NaCO_3^-	$1,51 \cdot 10^{-4}$	0,420	$4,98 \cdot 10^{-5}$	0,441	$1,38 \cdot 10^{-5}$	0,482
NaCl°	0,111	1,00	0,285	1,00	0,571	1,00
NaOH°	$1,06 \cdot 10^{-4}$	1,00	$9,15 \cdot 10^{-4}$	1,00	$2,12 \cdot 10^{-2}$	1,00
Al(OH)_3°	$3,62 \cdot 10^{-8}$	1,00	$1,21 \cdot 10^{-7}$	1,00	$5,22 \cdot 10^{-6}$	1,00
Fe(OH)_3°	$2,08 \cdot 10^{-8}$	1,00	$2,91 \cdot 10^{-7}$	1,00	$3,13 \cdot 10^{-6}$	1,00
H_3SiO_4^-	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,420	$2,90 \cdot 10^{-4}$	0,441	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,482
H_4SiO_4^0	$4,57 \cdot 10^{-3}$	1,00	$1,37 \cdot 10^{-2}$	1,00	$3,15 \cdot 10^{-2}$	1,00
H_2CO_3^0	$6,62 \cdot 10^{-3}$	1,00	$2,54 \cdot 10^{-2}$	1,00	$7,68 \cdot 10^{-3}$	1,00
HCO_3^-	$1,07 \cdot 10^{-2}$	0,420	$6,82 \cdot 10^{-3}$	0,441	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,482
CO_3^{2-}	$6,36 \cdot 10^{-5}$	0,310	$6,75 \cdot 10^{-6}$	0,378	$4,06 \cdot 10^{-7}$	0,054
Cl^-	0,878	0,420	0,654	0,441	0,391	0,482
HCl°	$8,02 \cdot 10^{-8}$	1,00	$5,38 \cdot 10^{-7}$	1,00	$3,44 \cdot 10^{-7}$	1,00
OH^-	$7,67 \cdot 10^{-5}$	0,420	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,441	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,482
H^+	$4,17 \cdot 10^{-7}$	0,585	$2,92 \cdot 10^{-7}$	0,597	$1,99 \cdot 10^{-8}$	0,619
pH	6,12		6,76		7,91	
I	0,868		0,662		0,40	

П р и м е ч а н и е. Частицы, моляльность которых при всех температурах ниже $n \cdot 10^{-9}$, в табл. 2 не приводятся.

лирования равновесий, включающих хлорит, альбит, эпидот, пренит, пумпеллиит, актинолит, кальцит, кварц. В результате установлена близость Р-Т параметров формирования ассоциаций окородных пропилитов и регионального изменения (рис. 4). Существенное различие заключается в физико-химических особенностях гидротермальных растворов и метаморфизующего флюида. Для последнего путем проведения экспериментов в модельном H_2O-CO_2-NaCl флюиде установлен преимущественно водный состав и, как следствие, крайняя подавленность реакций карбонатизации, что наглядно демонстрируется приведенной $T-X_{CO_2}$ диаграммой.

Для оценки влияния солевых добавок на устойчивость кальциевых алюмосиликатов в сложном флюиде ряд равновесий был изучен в смеси H_2O-CO_2-NaCl , среди них в первую очередь реакция $Pr + 1,44 CO_2 = 1,87 Mont + 1,44 Ca + nH_2O$ [16]. В результате было получено, что введение во флюид $NaCl$ не только смещает границы устойчивости в область более низких значений X_{CO_2} , но и вызывает изменение топологии изученной системы при достижении определенной величины a_{Na^+} в результате замещения пренита альбит-кальцитовой ассоциацией. При изменении состава флюида не только в отношении H_2O и CO_2 , но и ряда других компонентов "нормальная" метаморфическая зональность сменяется метасоматической.

Интересные результаты получены при изучении в сложном растворе H_2O-CO_2-NaCl реакции $Цо + Тр + CO_2 \rightleftharpoons Ca + Хл + Kv$ [15]. В растворах с концентрацией $0,5 \text{ mM} NaCl$ данное равновесие метастабильно вследствие замещения цоизита и плагиоклаза кальцитом, а tremolita - доломитом и кварцем по реакции $Tr + 3 Ca + 2 CO_2 = 5 Dol + 8 Kv + H_2O$. Для оценки степени смещения равновесия этой реакции в зависимости от концентрации $NaCl$ были выполнены опыты в смеси $H_2O + CO_2 + 0,1$ и $0,5 \text{ M} NaCl$. Методика эксперимента подробно описана в [15]. В результате установлено заметное смещение равновесия в сторону увеличения температуры и уменьшения X_{CO_2} с ростом концентрации $NaCl$ в области значений температур $< 500^\circ C$. При более высоких значениях температуры степень смещения равновесия уменьшается, и при $X_{CO_2} = 0,5, t = 510^\circ C$ она находится в пределах интервала неопределенности эксперимента, что связано с уменьшением константы диссоциации $NaCl$ по мере возрастания температуры. Для проверки этого была изучена также более высокотемпературная реакция дегидратации $Tr \rightleftharpoons Di + Эн + Kv + H_2O$ в широком диапазоне концентраций $NaCl$ - от $0,5$ до $7 \text{ mM} NaCl$. При этом была получена для всех взятых растворов практически одна и та же температура равновесия - $870 \pm 10^\circ C$ при $P_{\text{фл}} = 2 \text{ кбар}$. Несмотря на высокие концентрации $NaCl$, состав tremolita и диопсида оставался неизменным. Эти опыты подтвердили слабую степень диссоциации электролитов типа $NaCl$ при температурах $\geq 500^\circ C$ [21].

Полученные результаты отражают эффект понижения равновесных значений X_{CO_2} в солевом флюиде по сравнению с водно-углекислым. Рассмотренные ассоциации пренит-пумпеллитовой и зеленосланцевой фаций метабазитов устойчивы в растворах с низкой концентрацией электролитов, при повышении которых вместо них развиваются ассоциации альбита с кальцитом, доломитом, серицитом и хлоритом, весьма характерные для участков гидротермального изменения метабазитов. Необходимо подчеркнуть, что наибольший эффект влияния электролитов получен нами, по экспериментальным данным, в области низких и средних температур ($< 500^\circ C$), что объясняет широкое развитие серицитизации, альбитизации и карбонатизации именно в области температур, характеризующих условия не выше фации зеленых сланцев.

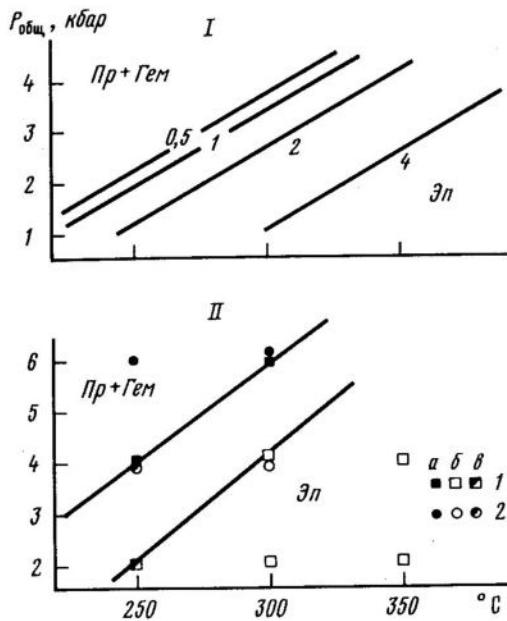


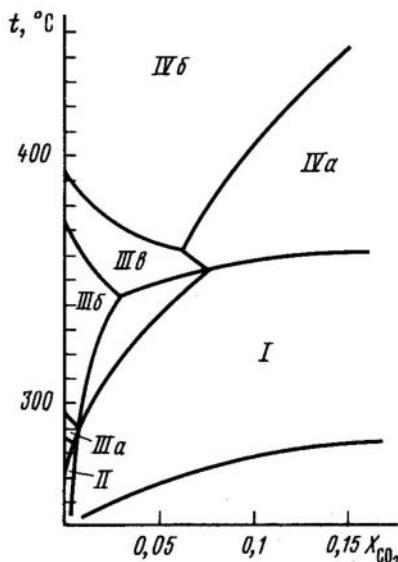
Рис. 3. Положение равновесия $\text{Пр}+\text{Гем} = \text{Эп} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ на диаграммах $T-P_{\text{общ}}$ в водно-солевом флюиде, по экспериментальным данным

I - для $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5-4$ кбар (цифры на линиях); II - для 1(1) и 10 М раствора NaCl (2): а - поле Пр+Гем, б - поле Эп, в - равновесие

Рис. 4. Диаграмма $T-X_{\text{CO}_2}$ полей устойчивости ассоциаций регионального зелено-каменистого метаморфизма

I - кальцит-хлорит-монтмориллонитовой; II - лэмонитовой; IIIа - кварц-пренитовой; IIIб - пренит-пумпеллиитовой; IIIв - пумпеллиит-эпидот-актинолитовой; IVа - эпидот-хлорит-кальцитовой; IVб - эпидот-актинолитовой

Ранее на примере расчетов и экспериментов по реакции гидролиза эпидотами была показана эволюция первично-агрессивных кислых растворов при взаимодействии с буферными минеральными ассоциациями внешних зон пропилитов в направлении их нейтрализации. Это безусловно должно найти отражение в химизме фаз переменного состава. А.А.Маракушев и Л.Л.Перчук [25] на основе расчетных данных отметили увеличение глиноземистости хлорита и биотита с ростом кислотности гидротермальных растворов. В нашем случае таким показателем может служить хлорит. При отсутствии соответствующих экспериментальных данных нами была составлена диаграмма, отражающая изменение химизма природных хлоритов по данным [14] из зон регионального изменения и околоврудных пропилитов ряда колчеданных месторождений Южного Урала, преимущественно Сибайского. На рис. 5 видно, что по железистости они различаются слабо и в то же время резко обособляются в две группы составов по относительной глиноземистости. Наименее глиноземистые хлориты развиты в спилитах нижнего карбона, не претерпевших наложения более позднего метаморфизма зеленосланцевой фации, а наиболее глиноземистые - в околоврудных пропилитах. При изучении актинолит-роговообманкового перехода ранее [14] было отмечено, что состав хлорита в водном флюиде и при раз-



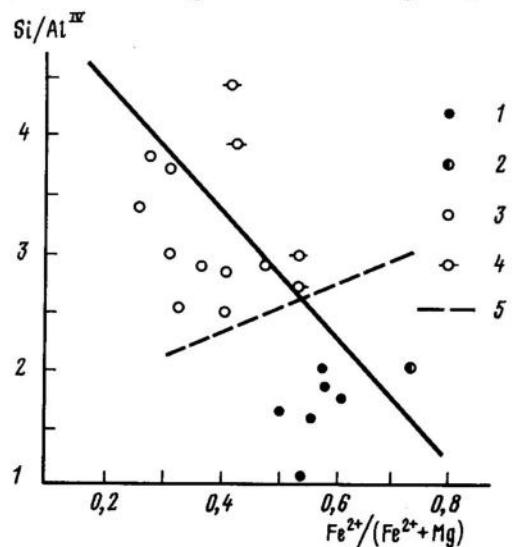
личных Р-Т условиях оставался постоянным по глиноземистости. Это было установлено также экспериментально К. Велде [27] и для мусковит-хлоритовых ассоциаций. Следовательно, отмеченное увеличение глиноземистости хлоритов при переходе от внешних зон пропилитов к внутренним может быть связано с эволюцией кислотности гидротермальных растворов, взаимодействующих с ассоциациями вмещающих метабазитов.

Установление критериев различия продуктов регионального метаморфизма и собственно пропилитов имеет большое значение для поисковых целей, так как с пропилитами обычно ассоциируют рудные проявления. Из результатов наших исследований следует, что основное отличие между ними заключается в специфике флюидного режима: если для региональных изменений характерен флюид существенно водного состава и натриевого профиля, то пропилитизация обусловлена воздействием кислых гидротерм с повышенным μ_{CO_2} и K^+/Na^+ отношением. В подтверждение этого были выполнены эксперименты, моделирующие наложение регионального метаморфизма на продукты пропилитизации, представленные ассоциацией Хл + Сер + Анк + Аб + Кв. В качестве метаморфизующего флюида был взят водный флюид с $X_{CO_2} = 0,05$. Температура в опытах составляла 250, 300, 350 и 400 °С, давление 1 кбар. Опыты проведены на усовершенствованных гидротермальных установках в сосудах внешнего нагрева [6]. В результате двухнедельных экспериментов при всех перечисленных температурах, по данным фазового рентгеновского анализа на аппарате ДРОН-2, было зафиксировано исчезновение серицита и замещение анкерита кальцитом в продуктах опытов, состоящих из альбита, хлорита, кальцита и кварца. Это свидетельствует о неустойчивости пропилитовой ассоциации в условиях флюидного режима регионального метаморфизма. Данные этих достаточно простых опытов могут быть использованы и для решения весьма дискуссионного вопроса о временном соотношении регионального площадного метаморфизма и локальной окорудной пропилитизации.

Отсюда следует, что упомянутая в начале статьи тенденция некоторых исследователей относить к пропилитам регионально развитые зеленокаменные породы безусловно ошибочна. Весьма вероятно, что проявление пропилитизации в зеленокаменно-измененных породах обусловлено воздействием совершенно иных минерализую-

Рис. 5. Зависимость составов хлоритов от относительной железистости и глиноземистости

1 - из зон окорудных изменений; 2 - из окорудных метасоматитов; 3 - из вмещающих метабазитов; 4 - из продуктов зеленокаменного метаморфизма; 5 - условная граница между внешними и внутренними зонами пропилитизации



ших растворов, обладающих более сложным составом и не имеющих генетической связи с флюидом, вызывающим региональные преобразования вулканитов в ходе инициального метаморфизма [9]. Подобно этому и спилитизация, связанная с широким развитием по базальтам альбит-кальцит-хлоритовой ассоциации, несомненно, характеризуется собственным флюидным режимом, в частности величиной химического потенциала натрия, и должна предшествовать региональному метаморфизму. В пользу этого говорят примеры развития спилитов как в неизмененных базальтах визейского возраста (разрезы по рекам Грязнушка и Урал, березовская свита, C_1^V), так и в метабазитах пренит-пумпеллиитовой и зеленосланцевой фаций Южного Урала [12].

Выполненные экспериментальные и расчетные исследования и известные геологические данные свидетельствуют о несомненно натриевой тенденции раннего догоенного метаморфизма [11], в то время как для околоврудной пропилитизации характерно резкое возрастание роли калия относительно натрия. Это позволяет предположить различные источники метаморфизующих флюидов существенно водного состава и пропилитизирующих хлоридно-карбонатных растворов, т.е. существование между ними пространственной, но не генетической связи.

Литература

1. Васильевский М.Н. О понятии "пропилит" и процессе пропилитизации // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2. 1966. Ч. 95, вып. 6. С. 47 - 58.
2. Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 184 с.
3. Иванов И.П. Фациальный анализ околоврудных изменений. М.: Наука, 1984. 171 с.
4. Иванов С.Н., Нечеухин В.М. О времени зеленокаменных изменений и происхождении натриевых и существенно калиевых серий в геосинклинальных образованиях Урала // ДАН СССР. 1964. Т. 57, № 3. С. 593 - 596.
5. Иванов С.Н., Нечеухин В.М. О соотношении колчеданного оруденения и зеленокаменных изменений рудовмещающих вулканогенных толщ // Геология руд. месторождений. 1969. № 1. С. 40 - 48.
6. Иванов И.П., Лихойдов Г.Г., Чернышова Г.Н. и др. Усовершенствованная гидротермальная установка для исследования минеральных равновесий // Геохимия. 1979. № 11. С. 1668 - 1677.
7. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
8. Карпов И.К., Дорогокупец П.И., Лашкевич В.В. Оптимальные по критерию минимакса ошибки: Термодинамические характеристики породообразующих минералов // Геохимия эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1977. С. 196 - 202.
9. Коржинский Д.С. Проблемы физико-химической теории петрологических процессов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1962. № 1. С. 10 - 25.
10. Малинин С.Д., Кануков А.В. Растворимость кальцита в гомогенных системах состава $H_2O-NaCl-CO_2$ при температурах 200 - 600 °C // Геохимия. 1971. № 9. С. 1067 - 1078.
11. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. 255 с.
12. Нечеухин В.М., Гуревич Л.П. Зеленокаменный метаморфизм и колчеданное оруденение // Тр. ИГТ УНЦ АН СССР. 1973. Вып. 102. С. 123 - 138.
13. Овчинников Л.Н., Масалович А.М. Экспериментальное исследование гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1981. 210 с.
14. Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М.: Наука, 1983. 160 с.

15. Плюснина Л.П., Иванов И.П. Устойчивость метабазитов зеленосланцевой фации в сложном флюиде по экспериментальным данным // ДАН СССР. 1978. Т. 239, № 2. С. 427 - 430.
16. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г. Устойчивость пренита в системе $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ по экспериментальным данным // Там же. 1977. Т. 236, № 3. С. 719 - 721.
17. Покровский Е.А. Экспериментальное исследование равновесия $\text{I},5 \text{Ab} + 0,5 \text{KCl} + \text{HCl} = 0,5 \text{Ms} + 3 \text{Kv} + 1,5 \text{NaCl}$ при $300 - 500^\circ\text{C}$ и давлении 1 кбар // Там же. 1982. Т. 262, № 2. С. 408 - 411.
18. Прокин В.А., Тимергазина А.К. Зональность метасоматических изменений вмещающих пород и баланс вещества на Бурибайском медноколчеданном месторождении // Метаморфизм горных пород главной вулканогенной зоны Урала. М.: Наука, 1969. С. 208 - 255.
19. Прокин В.А., Нечеухин В.М., Сопко П.Ф. и др. Медноколчеданные месторождения Урала: Геологические условия размещения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 287 с.
20. Русинов В.Л. Геологические и физико-химические закономерности пропилитизации. М.: Наука, 1972. 202 с.
21. Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 188 с.
22. Синицын В.А., Ван К.А. О составе синтетических железистых хлоритов // ДАН СССР. 1984. Т. 277, № 3. С. 700 - 703.
23. Helgeson H.C., Kirkham D.T., Flowers T.C. Theoretical prediction of thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Standard relative partial molal properties to 600°C and 5 kbar // Amer. J. Sci. 1981. Vol. 281. P. 1249 - 1516.
24. Holland J.B., Richardson S.W. Amphibole zonation in metabasites as a guide to the evolution of metamorphic conditions // Contrib. Mineral. and Petrol. 1979. Vol. 70. P. 143 - 148.
25. Marakushev A.A., Perchuk L.L. On the influence of the acidity and temperature of postmagmatic solutions on the compositions of micas and chlorite // Problems of hydrothermal ore depositions. Stuttgart, 1970. N 2. P. 274 - 278.
26. Powell R., Evans J.A. A new geobarometer for the assemblage biotite-muscovite-chlorite-quartz // J. Metamorphic Geol. 1983. Vol. 1, N 4. P. 331 - 336.
27. Velde B., Rumble D. (III). Alumine content of chlorite in muscovite bearing assemblages // Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. 1976/1977. P. 621 - 623.

УДК 549:550.89 + 550.41

Э.Э.Сандеров
ТЕРМОДИНАМИКА УПОРЯДОЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
К, Na-ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Система альбит-ортоклаз относится к фундаментальным петрологическим системам. Несмотря на то что она подвергалась тщательному изучению [1, 34], равновесные значения степени Al , Si порядка в решетках образующихся в ней полево-шпатовых фаз, влияние структурных превращений, обусловленных упорядочением, на фазовые отношения оставались во многих чертах неясными. В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных, преимущественно оригинальных исследований превращений порядок-беспорядок в полевых шпатах (ПШ) и предложен термодинамический подход к анализу этих явлений.

На рис. 1 дана схема строения каркаса III, показывающая соотношение в нем тетраэдрических позиций T_{10} , T_{1m} , T_{20} , T_{2m} , занимаемых атомами Al и Si. Величину упорядоченности характеризует степень концентрирования Al в позициях $2T_1 = T_{10} + T_{1m}$ в моноклинных решетках (санидины, ортоклазы) или T_{10} в триклинических III (альбиты, микроклины). Содержание Al в соответствующих позициях принято выражать через атомную долю этого элемента относительно его количества в решетке, сосредоточенную в данной позиции, и обозначать символом t с индексом позиции. Вычисляются атомные доли Al из уточненных параметров элементарных ячеек III [10].

Для характеристики моноклинных III ($t_{10} = t_{1m}$; $t_{20} = t_{2m}$; $t_{10} + t_{1m} + t_{20} + t_{2m} = 1$) достаточно определить значение $2t_{\frac{1}{2}} = t_{10} + t_{1m}$. Для альбита, у которого $t_{1m} = t_{20} = t_{2m}$, достаточно знать t_{10} . Для полного описания структурного состояния микроклинов, строго говоря, требуется дополнительное определение t_{1m} [10].

В качестве меры упорядочения могут использоваться межгловые расстояния рентгеновских отражений. Например, для характеристики структурного состояния альбитов часто применяется межгловое расстояние пиков 131 и 131, полученное при использовании медного излучения ($\Delta 131$) [10].

Равновесная степень порядка полевых шпатов по экспериментальным данным

Для определения равновесных значений параметров порядка использовались методы подхода к равновесию с разных сторон в экспериментах, длительность которых могла достигать нескольких недель или месяцев.

На рис. 2 суммированы данные, позволяющие по зависимости равновесной степени порядка от температуры наметить области стабильности структурных форм альбита – триклинического натриевого полевого шата (НIII) – при давлениях порядка 1 – 2 кбар [5, 7, 11, 13, 16, 21, 23 – 26]. При этом давлении переход низкая (упорядоченная)–высокая (существенно разупорядоченная) форма альбита имеет место в относительно узком интервале температур (660 – 700 °C). Резкое изменение свойств было интерпретировано как скачкообразное превращение низкая–высокая форма, т.е. как переход 1-го рода [5, 26]. Промежуточные (по степени порядка) формы альбита в этом случае не должны иметь области стабильности.

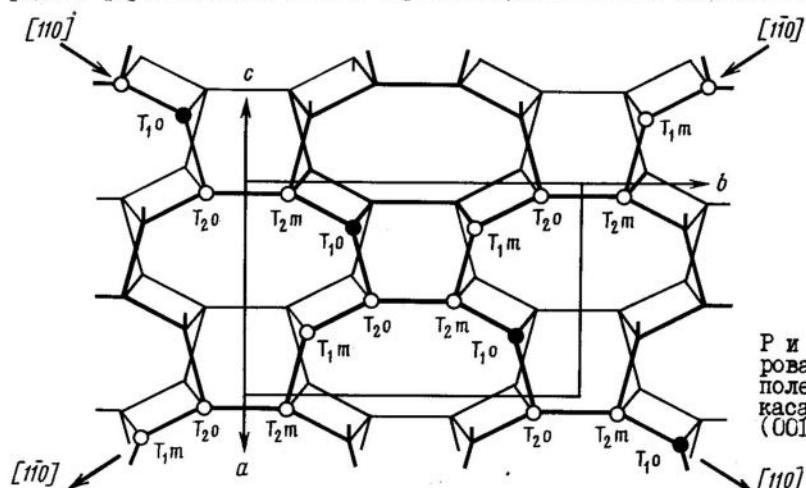


Рис. 1. Идеализированная проекция полевошпатового каркаса на плоскость (001) вдоль m^* [22]

В пользу такой трактовки свидетельствовали результаты исследования [29] Ga-аналога альбита $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$, где обратимый переход упорядоченной формы в существенно разупорядоченную был зафиксирован при $938 \pm 3^\circ\text{C}$ (0,1 кбар) (рис. 3).

Механико-статистическое моделирование структурных превращений также выявило возможность фазовых переходов 1-го рода при перераспределении Al, Si в решетке ИШ [4, 28]. Оказалось, что изменение зависимости энергии взаимообмена атомов Al и Si между позициями разного сорта от степени дальнего порядка (при сохранении ближнего порядка) может привести к трансформации скачкообразного типа перехода в непрерывный (рис. 4).

По-видимому, именно в таком направлении действуют на свойства альбита сдвиговые деформации, вызванные ростом давления. На это указывают данные Дж.Голдсмита и Д.Дженкинса [15] (рис. 5). При 18 кбар наблюдался более плавный ход кривой зависимости степени порядка от температуры, чем при относительно невысоких давлениях.

Таким образом, интервал превращения низкая-высокая форма в альбите зависит от давления. При низких давлениях он более узок и, возможно, имеет скачкообразный характер.

Выше температуры скачка, или резкого изменения свойств, последовательно стабильны все более разупорядоченные формы высокого альбита. При 980°C ИШ превращается в разупорядоченную моноклинную незакаливающуюся модификацию – мональбит [21].

Сходную в общем картину можно наблюдать в поведении КИШ (рис. 6). Кривая равновесных значений $2t_1$ для относительно разупорядоченных (и высокотемпературных) форм – санидинов – относится к давлению 1 кбар. В области перехода санидинов к упорядоченной модификации – микроклину – при $500 \pm 50^\circ\text{C}$ на графике намечается особенность в ходе кривой $2t_1 = t_{10} + t_{1m}$, которая может интерпретироваться как скачок. Переход в случае КИШ сопровождается изменением моноклинной сингонии на триклиническую.

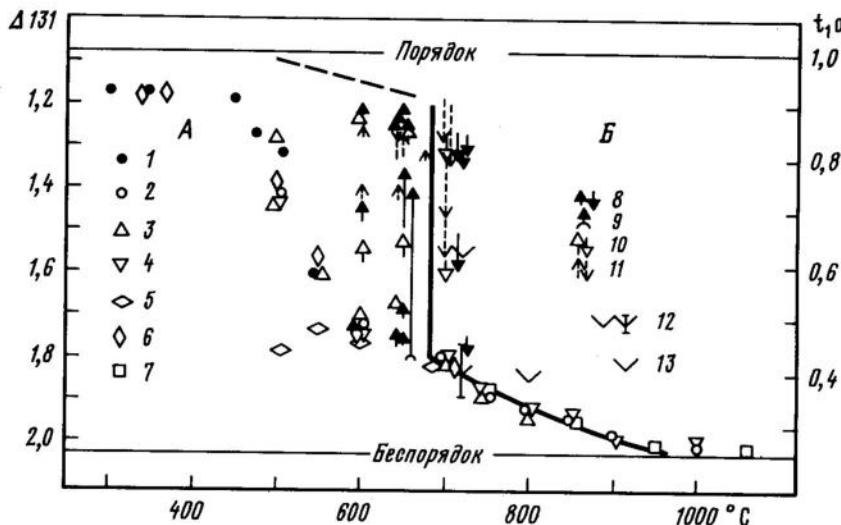
Трактовка превращения как скачкообразного и в этом случае подкрепляется рядом косвенных аргументов. Скачок наблюдается в поведении Fe-аналога КИШ [36]. Наличие разрыва в содержании альбитового компонента в составах существующих в природе микроклина и моноклинного КИШ [2, 9, 37] должно быть следствием фазового перехода 1-го рода.

В калиевой системе, как и в натриевой, выше температуры скачка устойчивы высокие формы с последовательно растущим беспорядком в распределении Al, Si при повышении температуры. Именно эти разупорядоченные формы – санидин и высокий альбит – образуют твердые растворы в достаточно широкой области T, P, X параметров.

Экспериментальные данные [3, 8, 21] по зависимости степени порядка твердых растворов K, Na-ИШ от состава и температуры (при давлении около 1 кбар) показаны на рис. 7.

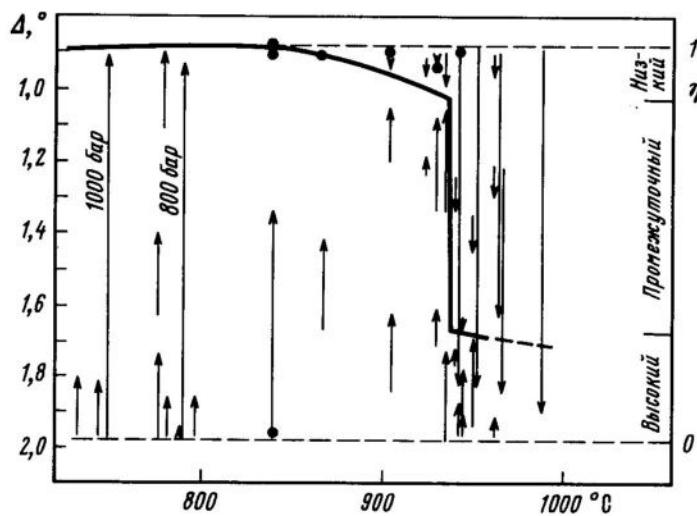
На большей части интервала составов твердых растворов K, Na-ИШ при температурах опытов устойчивы моноклинные формы. Триклинические образцы синтезируются лишь в области составов, примыкающей к оси ИШ [3, 21]. Значения $2t_1$, основанные на результатах работы [21], рассчитаны из приводимых в этой работе параметров элементарных ячеек.

Кривые на рис. 7 построены на основе результатов приближения к равновесию с разных сторон – при упорядочении и разупорядочении исходных образцов разно-



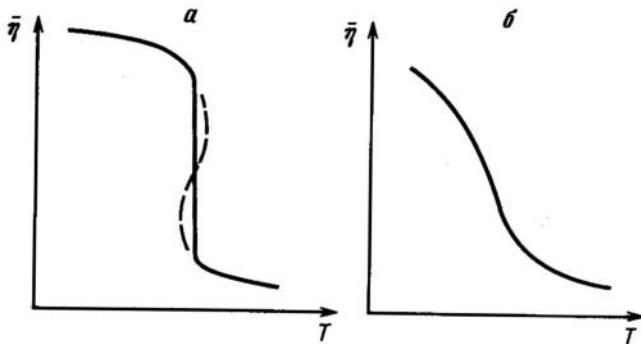
Р и с. 2. Равновесная упорядоченность альбита по данным синтеза из аморфных материалов высокого альбита и достигаемой этим альбитом степени упорядочения при $P_{H_2O} < 2$ кбар (А) и по данным гидротермальной обработки промежуточных и низких альбитов при том же давлении (Б)

Синтез и последующее упорядочение высокого альбита: 1 - данные [7, 11]; 2 - [23]; 3 - [13]; 4 - [16]; 5 - [24]; 6 - [26]; 7 - [21]; гидротермальная обработка промежуточных альбитов: 8 - данные [5]; 9 - результаты автора с прерыванием эксперимента и растиранием образца; 10 - [26]; 11 - [25]; гидротермальная обработка низких альбитов: 12 - [5]; 13 - [23]



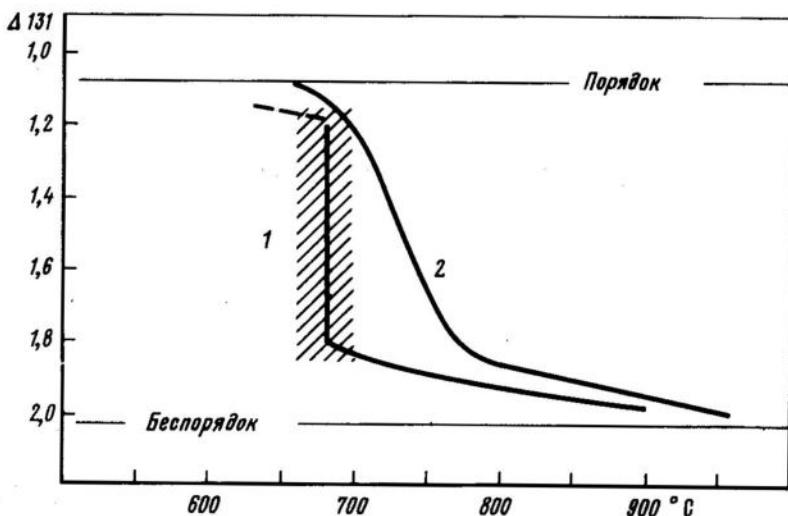
Р и с. 3. Равновесная упорядоченность $NaGaSi_3O_8$ при 100 бар,
 $\Delta = 20_{131}-20_{131}(CuK_\alpha)^0$

Стрелки - направление превращений в $NaGaSi_3O_8$; показаны также результаты синтеза при $P_{H_2O} = 800$ и 1000 бар [29]; точки - исходные материалы остались в опытах без изменений; η - степень порядка



Р и с. 4. Изменение типа фазового перехода при изменении зависимости равновесной степени порядка $\bar{\eta}$ от T в альбите [4,28]

а - скачкообразный переход (пунктир - физически нереализуемые участки расчетной кривой); б - непрерывный переход



Р и с. 5. Экспериментальные кривые равновесной степени порядка в альбите при $P < 2$ кбар [5] (1) (см. также рис. 2) и $P = 18$ кбар [15] (2)

го структурного состояния и состава. Обнаружен асимметричный минимум на кривых зависимости степени порядка от состава.

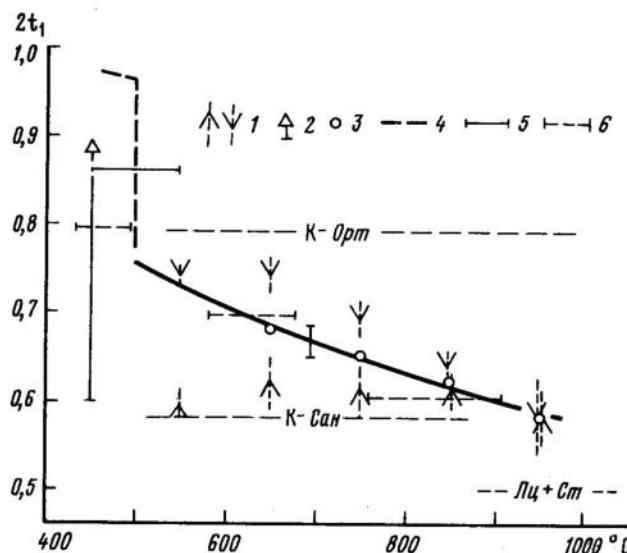
Термодинамика упорядочения

Пусть η - параметр порядка. Его равновесное значение $\bar{\eta}$ при заданных T , P , X условиях определяется минимумом энергии Гиббса

$$\frac{\partial G(T, P, X, \eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\bar{\eta}} = 0. \quad (1)$$

Энергию Гиббса разупорядочивающегося твердого раствора выразим с учетом того, что энтропия разупорядочения может быть представлена как сумма двух вкладов - идеального и избыточного [33]:

$$S = S^{id} + S^*. \quad (2)$$



Р и с. 6. Равновесная упорядоченность КТП состава О₁₀₀ (Х = 1)

1 - результаты по перераспределению Al, Si в КТП, полученные при $P_{H_2O} = 1$ кбар [8], вершины углов показывают направление превращений, а расстояние от уровней, отвечающих упорядоченности исходных материалов, до вершины угла - степень приближения к равновесным значениям в процессе гидротермальной обработки исходных материалов; длина пунктирного отрезка, совпадающего с биссектрисой углов - ошибка в определении упорядоченности продуктов опыта; 2 - опыт по превращению Сан-10 в микроклин [6]; 3 - оценки равновесной упорядоченности по экспериментальным данным [8]; 4 - уровни упорядоченности исходных материалов: К-Орт, К-Сан, Лц+Ст; 5 - погрешность в определении положения равновесной кривой; 6 - расчетные оценки для 1 бар [18].

Идеальная конфигурационная энтропия отвечает полному хаосу при смешении атомов в позициях и может быть подсчитана по известному соотношению

$$S^{id} = -R \sum_i x_j^i \ln x_j^i, \quad (3)$$

где x_j^i - атомные доли $j = Al, Si$ в позициях $i = T_1O, T_1m, T_2O$ или T_2m .

Такое представление энтропии позволяет при дифференцировании выражения (1) использовать соотношение

$$-\partial S^{id} / \partial \eta \equiv R \ln K_D. \quad (4)$$

Здесь K_D - константа межпозиционного распределения. В случае моноклинных ПП (в санидинах) имеем

$$K_D(\text{Сан}) = \frac{2t_1(1 + 2t_1)}{(2 - 2t_1)(1 - 2t_1)}; \quad (5)$$

в случае альбита

$$K_D(\text{Аб}) = \frac{t_1(2 + t_1)}{(1 - t_1)^2}. \quad (6)$$

Второй член в выражении (2) - S^* - учитывает вклад в энтропию в первую очередь ближнего порядка, а также неконфигурационные вклады в изменение энтропии при разупорядочении.

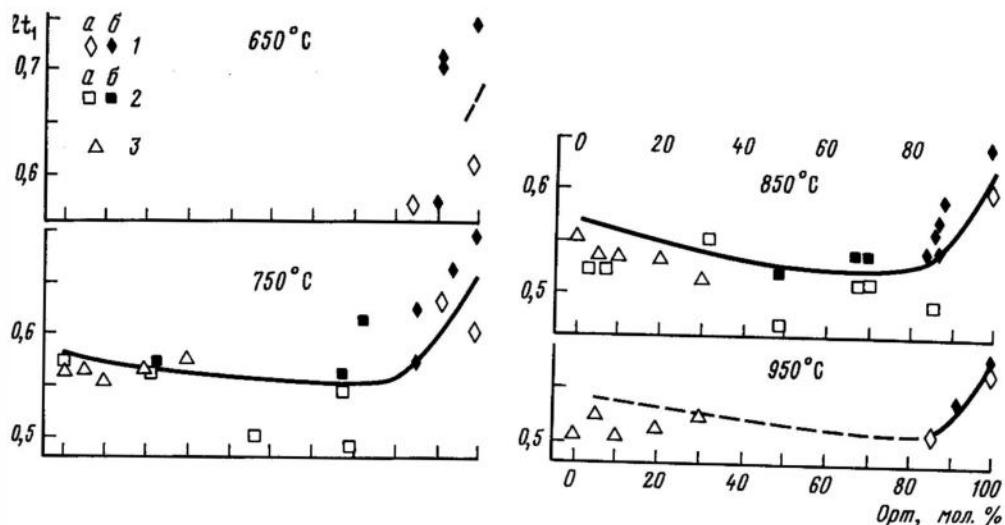


Рис. 7. Кривые равновесной упорядоченности K , Na -ПШ по экспериментальным данным

1, 2 – данные [3, 8]; 3 – данные [21]; 1а, 2а, 3 – полевые шпаты, образовавшиеся в процессе упорядочения, т.е. достигавшие равновесия "сверху"; 1б, 2б – полевые шпаты, образовавшиеся при разупорядочении, т.е. достигавшие равновесия "снизу"

Для какого-то состава $X = \text{const}$ из (1) получаем

$$R \ln K_D \left(\frac{\partial S^{\text{id}}}{\partial \eta} \right) = \frac{\partial S^*}{\partial \eta} - \frac{\partial H}{\partial \eta} \frac{1}{T} = \frac{\partial S^*}{\partial \eta} - \left(\frac{\partial E}{\partial \eta} + P \frac{\partial V}{\partial \eta} \right) \frac{1}{T}. \quad (7)$$

Здесь H – энталпия; E – внутренняя энергия.

На рис. 8 приведены подсчеты K_D для санидинов и высоких альбитов, выполненные на основе экспериментальных данных, приведенных на рис. 2 и 6. Как видно из рисунков, зависимость констант межпозиционного распределения удовлетворительно описывается линейной функцией. Отсюда следует, что производные энталпии и избыточной энтропии по параметру порядка могут быть приняты постоянными и оценены путем построения линейных зависимостей $\ln K_D$ от $1/T$ для ПШ разных составов. Эти оценки основывались на графиках кривых зависимости степени порядка от состава при разных температурах (см. рис. 7).

Выражая термодинамические свойства твердых растворов через свойства выбранных в качестве стандартных состояний крайних по составу членов ряда и параметры Маргулеса, получаем, в частности, для моноклинных ПШ (занимающих большую часть области твердых растворов), уравнение, аналогичное уравнению (7):

$$\begin{aligned} R \ln K_D (\text{Сан}) = & [(1-x) \frac{\partial S^*_{\text{Анб}}}{\partial (2t_1)} + x \frac{\partial S^*_{\text{Сан}}}{\partial (2t_1)} + (1-x)^2 x \frac{\partial W_{S_{\text{Сан}}}}{\partial (2t_1)} + \\ & + (1-x)x^2 \frac{\partial W_{S_{\text{Анб}}}}{\partial (2t_1)}] - [(1-x) \frac{\partial H_{\text{Анб}}}{\partial (2t_1)} + x \frac{\partial H_{\text{Сан}}}{\partial (2t_1)} + \\ & + (1-x)^2 x \frac{\partial W_{H_{\text{Сан}}}}{\partial (2t_1)} + (1-x)x^2 \frac{\partial W_{H_{\text{Анб}}}}{\partial (2t_1)}] \frac{1}{T}. \end{aligned} \quad (8)$$

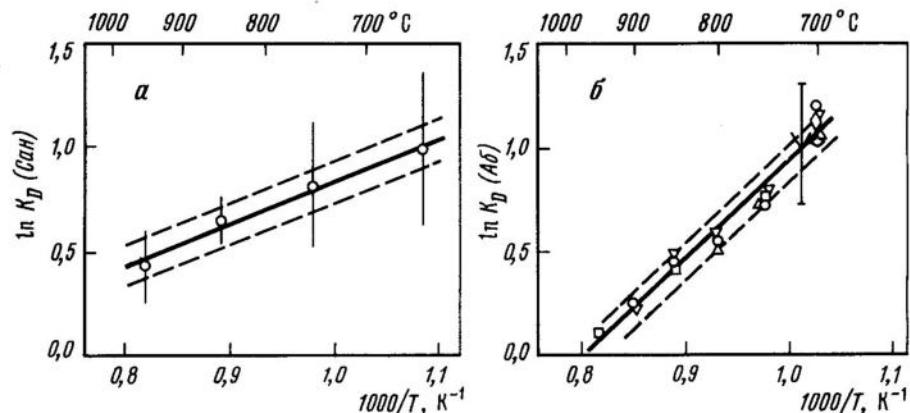


Рис. 8. Константы межпозиционного распределения Al, Si в крайних членах ряда твердых растворов ПШ

а - санидин (условные обозначения те же, что и на рис. 6); б - высокий альбит (условные обозначения те же, что и на рис. 2); штриховые линии - среднеквадратичные отклонения

Здесь первое выражение в квадратных скобках отвечает энтропийному члену уравнения (7) второе - энталпийному; Сан и Альб - выбранные в качестве стандартных состояний крайние члены ряда моноклинных твердых растворов - чисто калиевый санидин и гипотетический моноклинный НПШ - анальбит; w_S , w_H - энтропийные и энталпийные параметры Маргулеса [32]; X - мольная доля ортотектового компонента в твердом растворе.

Использование экспериментальных данных (см. рис. 7) позволяет получить входящие в уравнение (8) в виде коэффициентов производные термодинамических свойств стандартных КПШ и НПШ по параметру порядка. Уравнение (8) после подстановки этих коэффициентов приводит к выражению

$$\ln K_D(\text{Сан}) = (2,18X^3 - 2,7X^2 + 0,1X - 0,8) + \\ + (1996X^3 - 2786X^2 + 1857X + 991)\frac{1}{T}. \quad (9)$$

При помощи уравнения (9) можно рассчитать степень порядка санидинов в широком интервале составов при разных температурах и давлениях, отвечающих эксперименту (порядка 1 кбар). Сопоставление результатов расчета по выражению (9) с кривыми, основанными на слаживании от руки экспериментальных точек (см. рис. 7), дано на рис. 9. Как видно из графика, уравнение (9) удовлетворительно работает в области составов $0,2 \leq X \leq 1$. Это согласование расчетных данных и экспериментальных результатов показывает, что предположение о постоянстве производных термодинамических свойств стандартных моноклинных ПШ по параметру порядка является достаточно приемлемым.

В уравнения (8), (9) может быть введена зависимость от давления, если энталпии выражать через внутреннюю энергию, давление и объем, как это показано в уравнении (7). Для оценки влияния давления учитывались литературные данные [19, 20] по зависимости объемов ПШ от состояния порядка и объемам смешения в разных состояниях упорядоченности. Принималось, что величина $\partial V / \partial \eta$, как и производные других термодинамических свойств по параметру порядка, остается постоянной для любых составов.

На рис. 10 дана иллюстрация эффекта давления для крайних составов – КПШ и альбита в разных структурных состояниях. Наклон границы микроклин-моноклинный КПШ составляет $+1,5$ К/кбар; низкий-высокий альбит $+4,9$ К/кбар.

Учет давления приводит к более общей формуле для моноклинных КПШ, работающей в области составов $X \geq 0,2$:

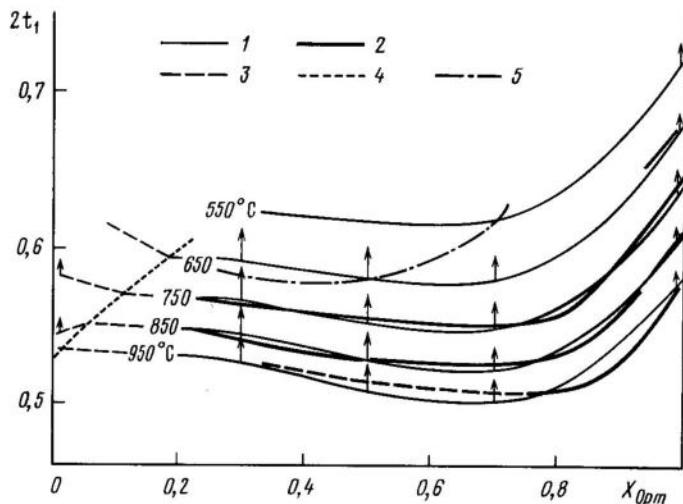


Рис. 9. Сопоставление значений равновесной степени порядка

1 – рассчитанных при помощи формул (9) и (5); 2 – построенных по экспериментальным данным (см. рис. 7); 3 – интерполяция между значениями $2t_1$, полученными для состава $X = 0,2$ при использовании формулы (9), и значениями $2t_1 = t_{10} + t_{1p} = (2t_{10} + 1)/3$ для состава $X = 0$ ($P = 1$ кбар), полученным при помощи формул (II) и (6); 4 – инверсия моноклинная – триклинная фаза, по [21]; 5 – граница области распада, определяемая равновесной биноделью; стрелки – смещение кривых при повышении давления от 1 до 10 кбар, оцененное при помощи формул (10) и (11)

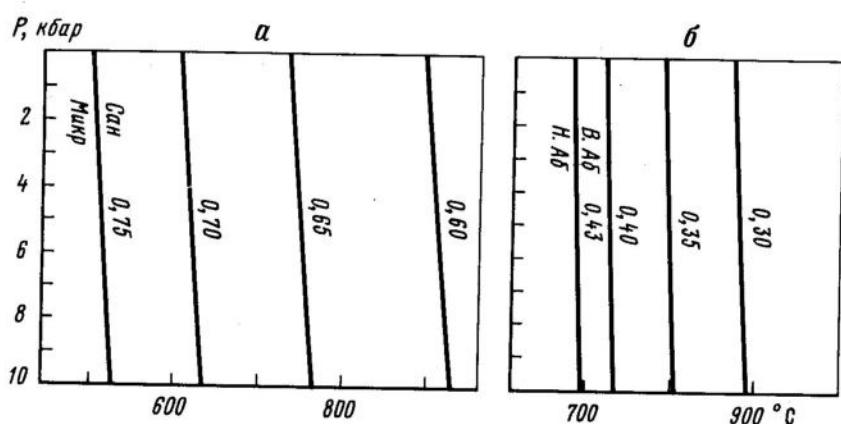


Рис. 10. Воздействие давления на равновесную упорядоченность

а – КПШ ($X = 1$), цифры на кривых – $2t_1$; б – альбита ($X = 0$), цифры на кривых – t_{10}

$$\begin{aligned} \ln K_D(\text{Сан}) = & (2,18X^3 - 2,7X^2 + 0,1X - 0,8) + \\ & + (1996X^3 - 2777X^2 + 1855X + 981)\frac{1}{T} - \\ & - P(0,009X^2 - 0,002X - 0,01)\frac{1}{T}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для высокого альбита ($X = 0$) получено выражение

$$\ln K_D(\text{Аб}) = -3,84 + (4780 + 7,5 \cdot 10^{-3}P)\frac{1}{T}. \quad (11)$$

Давление в (10) и (11) должно быть выражено в бар.

Эти уравнения создают термодинамический инструмент для оценки степени порядка в большей части T , P , X области твердых растворов ПШ. Важно, однако, знать также равновесные условия распада твердых растворов, т.е. линию истинно равновесного сольвуса, вдоль которого степень порядка меняется в соответствии с условием (1), а не зафиксирована произвольным образом, как, например, при построении сольвуса упорядоченной серии, неупорядоченной серии и т.д. Для этого необходимо оценить вклад упорядочения в энергию Гиббса смешения твердого раствора, обозначенную $G_{\text{mix-ord}}$. Если опираться на уравнение для энергии смешения в состоянии полного беспорядка для серии альбит-высокий санидин, предложенное Д. Вальдбаумом и Дж. Томпсоном [35], то корректировка этого уравнения на упорядоченность ПШ приведет к следующему выражению:

$$\begin{aligned} G_{\text{mix-ord}}(T, X, \eta \geq 2t_1, P = 1000 \text{ бар}) = & \\ = & (1 - X)[4119 - 8238\eta - T(3,33 - 6,65\eta)] + \\ + & X[8556 - 17113\eta - T(5,06 - 10,13\eta)] + \\ + & (1 - X)^2 X[35833 - 6569\eta - T(14,00 - 4,31\eta)] + \\ + & (1 - X)^2 X^2[21845 + 10025\eta - T(26,34 - 13,93\eta)] + \\ + & RT[2,249 + \eta \ln \frac{\eta}{2} + (2 - \eta) \ln \frac{2 - \eta}{2}] + \\ + & (1 - \eta) \ln \frac{1 - \eta}{2} + (1 + \eta) \ln \frac{1 + \eta}{2} + \\ + & (1 - X) \ln (1 - X) + X \ln X] \text{ Дж-моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Подсчитывая по выражению (12) энергию Гиббса твердого раствора ПШ, уравновешенного по Al, Si распределению ($\bar{G}_{\text{mix-ord}}$), т.е. такого ПШ, у которого $\eta = \bar{\eta}$ при данных T , P , X условиях, можем определить и условия равновесного распада. На рис. 11 построены изотермы энергии Гиббса смешения ПШ, уравновешенных в отношении упорядоченности.

Наличие точек на изотермах 650 и 600 °C, имеющих общую касательную, устанавливает границу двухфазной области. Эта граница в данном случае является истинно равновесной бинодалью.

Равновесная бинодаль используется на рис. 9 и на Т-Х диаграмме системы альбит-ортоклаз-(H_2O) (рис. 12), которая детализирована с учетом упорядоченности. На рис. 12 данные по условиям солидуса-ликвидуса, по сольвусам упорядоченной и неупорядоченной серий, по незакаливающемуся моноклинному-триклиническому переходу взяты из литературы [1, 12, 21, 30]. Новым на диаграмме является калибровка по степени порядка гомогенной области твердых растворов и учет явлений порядок-беспорядок при построении равновесной бинодали и кривых, ограничивающих двухфазные поля существования низкой и высокой форм для КПШ и альбита. Показ таких полей отражает трактовку превращений низкая-высокая форма как фазовых переходов 1-го рода. Составы низкой и высокой форм на соответствующих кривых связаны уравнением Ван-Лаара.

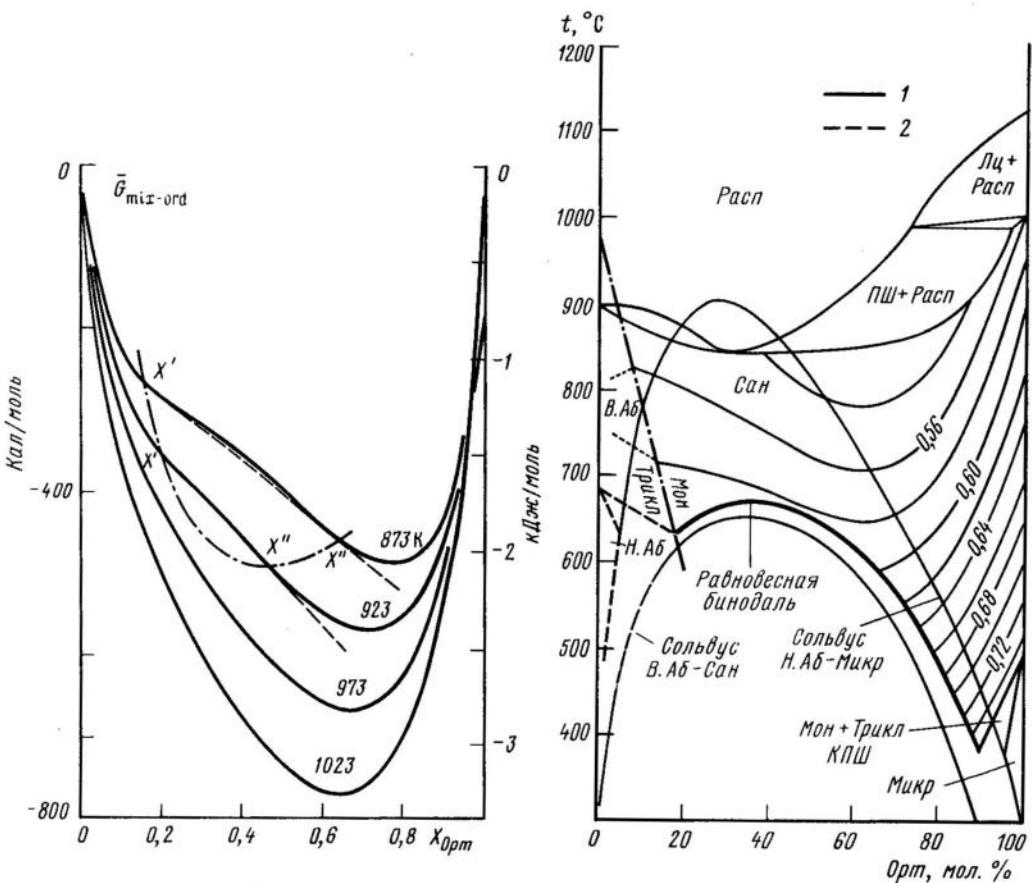


Рис. 11. Энергия Гиббса смешения моноклинных твердых растворов ПШ, уравновешенных в отношении распределения Al, Si; $(\partial G / \partial X)_{X=X} = (\partial G / \partial X)_{X=X}$

Рис. 12. Т-Х диаграмма системы альбит-ортоклаз, $P = P_{H_2O} = 1$ кбар

1 – равновесные границы двухфазовых областей; 2 – гипотетические участки кривых; цифры на кривых – $2t_1$; Расп – расплав; Мон – моноклинная фаза; Трикл – триклиническая фаза

На основе предложенного термодинамического подхода удалось уточнить изменение энтропии и энтальпии на разных стадиях упорядочения КПШ и альбита. Эти оценки для крайних составов приведены в таблице. Отметим, что значения энтропии полного превращения ПШ оказались меньше идеальной конфигурационной энтропии беспорядка – величины $18,70 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, приводимой в справочниках термодинамических свойств минералов [27]. В пределах ошибки полученные оценки энтропии полного превращения совпали с подсчетами конфигурационной энтропии при сохранении ближнего порядка – $13,22 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ [4]. Это указывает на выполнение правила Ловенштейна в превращениях порядок-беспорядок в ПШ, т.е. на то, что в реальном процессе на всех его стадиях атомы Al не занимают соседние тетраэдры и сохраняется ближний порядок. Следовательно, на основании значений, учитывающего изоляцию Al-тетраэдров, должны корректироваться данные по справочным термодинамическим свойствам высоких форм ПШ.

Изменение термодинамических свойств при упорядочении КПШ и альбита
(P = 1 бар)

Интервал упорядочения	ΔS^{id}	$\Delta S = \Delta S^{id} + \Delta S^*$	$\Delta H \approx \Delta E$
	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$		$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$
МВ.Сан \rightarrow Н.Сан ($2t_1 = 0,75$) (непрерывное превращение)	-1,42	-3,93(+0,13)	-4259(+105)
Н.Сан \rightarrow М.Микр (скачкообразное превращение)	-17,28	-8,70(+4,35)	-6745(+3350)
МВ.Сан \rightarrow М.Микр (полное превращение)	-18,70	-12,64(+4,35)	-11004(+3350) [18]
МВ.Аб \rightarrow В.Аб ($t_1^o = 0,43$) (непрерывное превращение)	-0,88	-6,61(+0,54)	-7150(+65) (T = 950 - 1200K)
В.Аб \rightarrow МН.Аб (скачкообразное превращение)	-17,82	-7,41(+1,30)	-7075(+1050) (T = 953K)
МВ.Аб \rightarrow МН.Аб (полное превращение)	-18,70	-14,02(+1,46)	-14226 + 5,0(971 - T) + [1050 + 0,8(971 - T)] [17]

П р и м е ч а н и е. Приняты следующие условные сокращения: МВ.Сан - максимальный высокий санидин, Н.Сан - низкий санидин, М.Микр - максимальный микроклин, МВ.Аб - максимальный высокий альбит, В.Аб - высокий альбит, МН.Аб - максимальный низкий альбит.

Представляет интерес использовать подсчеты изменения энтропии при упорядочении для оценки понижения температуры перехода структурных форм в случае, когда переход осуществляется в твердой фазе в негидростатически напряженной среде и когда необходимо учитывать упругую энергию, связанную деформациям на границах новообразованных фаз. В частности, переход моноклинного КПШ в микроклин может осуществляться не путем перекристаллизации, а через образование напряженных триклинических доменов в моноклинной фазе [14]. Понижение температуры такого перехода по сравнению с переходом в равновесных условиях определится, в первом приближении, соотношением

$$\Delta T = -\frac{\Delta E_s}{\Delta S}, \quad (13)$$

где ΔT - понижение температуры; ΔE_s - упругая энергия, связанная с образованием напряженных фаз; ΔS - изменение энтропии при переходе.

ΔS при скачкообразном превращении в КПШ (см. таблицу) составляет 8,7 $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, ΔE_s , по подсчетам Р.Эгглтона и П.Бьюсика [14], составляет 2259 $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Следовательно, $\Delta T = 260$ K.

Таким образом, поле моноклинного КПШ, который по степени порядка должен быть отождествлен с обычным ортоклазом ($2t_1 \approx 0,75$), может метастабильно расширяться к низким температурам более чем на 200°. Важно, однако, отметить, что, как следует из графика на рис. 6 и диаграммы на рис. 12, КПШ, который принят относить к ортоклазу, не может, как и микроклин в равновесных условиях, образоваться выше 500+50 °C.

Этот температурный предел доказывает, что, вопреки высказываниям некоторых исследователей [31], образование ортоклаза и микроклина не связано с условиями выплавления гранитных магм.

Выводы

1. На основе экспериментальных исследований установлено, что температурная зависимость равновесного параметра Al_{Si} распределения в щелочных ПШ разного состава включает особенность, связанную с резким изменением свойств или даже скачком при превращении низкая-высокая форма, а на высокотемпературном участке в условиях стабильности разупорядоченных форм характеризуется постепенным непрерывным изменением степени порядка.

2. Обнаружен минимум на изотермах зависимости степени порядка твердых растворов высоких форм K_{AlSi} от состава.

3. Показано путем обработки экспериментальных данных, что константы межпозиционного распределения Al_{Si} в упорядочивающихся высоких формах ПШ удовлетворительно описываются уравнениями, выведенными на основе представления энтропии превращения как суммы двух вкладов - идеального и избыточного (позволяющего учесть в первую очередь эффекты ближнего порядка) и на допущении о постоянстве производных термодинамических свойств по параметру порядка.

4. Предложены уравнения, связывающие равновесную степень Al_{Si} порядка твердых растворов с T , P , X параметрами состояния, и уравнение, оценивающее вклад упорядочения в энергию Гиббса смешения ПШ.

5. На основании подсчетов равновесной степени порядка в гомогенной области твердых растворов, оценки положения равновесной бинодали и определения условий перехода низкая-высокая форма КПШ и альбита детализирована с учетом превращений порядок-беспорядок Т-Х диаграмма системы альбит-ортоклаз.

6. Сделаны оценки изменения термодинамических свойств альбита и КПШ на разных стадиях превращений порядок-беспорядок. Показано, что изменение энтропии полного превращения ($\sim 13,22 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$) указывает на сохранение ближнего порядка в реальном процессе.

7. Микроклин и моноклинный КПШ, отвечающий по степени порядка обычному ортоклазу, не могут образоваться при $T > 500 \pm 50^\circ\text{C}$ и, следовательно, связаны с поздними этапами становления плутонических пород.

Литература

1. Буэн Н.Л., Туттл О.Ф. Система $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-H_2O$ // Полевые шпаты. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 134 - 173.
2. Зырянов В.Н. Температура микроклин-ортоклазового перехода по экспериментальным данным и природным парагенезисам // ДАН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1192 - 1195.
3. Сендеров Э.Э., Бычков А.М. Равновесная степень порядка Al_{Si} в аортоклазах и натриевых санидинах // Геохимия. 1983. № 9. С. 1315 - 1323.
4. Сендеров Э.Э., Коровин А.В. Структурно-термодинамическое моделирование Al_{Si} упорядочения в альбите // Там же. 1987. № 7. С. 766 - 779.
5. Сендеров Э.Э., Щекина Т.И. О стабильности структурных форм альбита и условиях образования их в природе // Там же. 1976. № 2. С. 159 - 175.
6. Сендеров Э.Э., Яськин Г.М. О превращениях санидина в микроклин в гидротермальных условиях // Там же. 1975. № 6. С. 822 - 828.
7. Сендеров Э.Э., Щекина Т.И., Тобелко К.И. Изучение кристаллизации низкого альбита // Там же. 1971. № 8. С. 963 - 973.
8. Сендеров Э.Э., Бычков А.М., Лебедев Е.Б., Дорфман А.М. Влияние вхождения натрия на равновесную степень порядка моноклинных калиевых полевых шпатов // Там же. 1981. № 2. С. 195-207.
3. Зак. 766

9. Соболев Р.Н., Мельников Ф.П. Безмен Н.И. К динамике упорядочения К-Нэ полевых шпатов // ДАН СССР. 1974. Т. 216, № 2 С. 405 - 406.
10. Хитаров Н.И., Сендеров Э.Э., Бычков А.М. и др. Особенности условий становления Эльдужуринского гранитного массива. М.: Наука, 1980. С. 27 - 32.
11. Щекина Т.И., Сендеров Э.Э., Бычков А.М., Тобелко К.И. Кинетика упорядочения альбита в щелочных гидротермальных растворах // Геохимия. 1973. № 1. С. 35 - 43.
12. Bachinski S.W., Muller G. Experimental determinations of the microcline-low albite solvus // J. Petrol. 1974. Vol. 12. P. 329 - 356.
13. Eberhard E. Zur Synthese der Plagioclase // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. 1967. Bd. 47. S. 385 - 398.
14. Eggleton R.A., Buseck P.R. The orthoclase-microcline inversion: a high-resolution transmission electron microscope study and strain analysis // Contrib. Mineral. and Petrol. 1980. Vol. 74. P. 123 - 133.
15. Goldsmith J.R., Jenkins D.M. The high-low albite relations revealed by reversal of degree of order at high pressures // Amer. Miner. 1985. Vol. 70. P. 911 - 923.
16. Grundy H.D., Brown W.L. A high-temperature X-ray study of the equilibrium forms of albite // Miner. Mag. 1969. Vol. 37. P. 156 - 172.
17. Holm J.L., Kleppa O.J. Thermodynamics of the disordering process in albite // Amer. Miner. 1968. Vol. 53. P. 123 - 133.
18. Hovis G.L. A solution calorimetric and X-ray investigation of Al-Si distribution in monoclinic potassium feldspars // The feldspars: Proc. of a NATO Advanced Study Inst. Manchester: Univ. press. 1974. P. 114 - 143.
19. Hovis G.L. Unit-cell dimensions and molar volumes for a sanidine-analbite ion-exchange series // Amer. Miner. 1977. Vol. 62. P. 672 - 679.
20. Hovis G.L., Peckins E. A new X-ray investigation of maximum microcline crystalline solutions // Contrib. Mineral. and Petrol. 1978. Vol. 66. P. 345 - 349.
21. Kroll H., Bambauer H.U., Shirmer U. The high albite-monalbite and analbite-monolite transitions // Amer. Miner. 1980. Vol. 65. P. 1192 - 1211.
22. Laves F. Al/Si - Verteilungen, Phasen-Transformationen und Namen der alkali Feldspate // Ztschr.Kristallogr. 1960. Bd. 113-2. S. 265 - 296.
23. Neckenzie W.S. The crystalline modification of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ // Amer. J. Sci. 1957. Vol. 255. P. 481 - 516.
24. Martin R.F. The hydrothermal synthesis of low albite // Contrib. Mineral. and Petrol. 1970. Vol. 26. P. 62 - 74.
25. Mason F.A. The ordering behaviour of albite in aqueous solutions at 1 kbar // Ibid. 1979. Vol. 68. P. 269 - 273.
26. Raase P. Zur Synthese und Stabilität der Albit-Modificationen // Tschermarks miner. und petrogr. Mitt. 1971. Bd. 16. S. 136 - 155.
27. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures // US Geol. Surv. Bull. 1978. N 452. P. 1 - 156.
28. Senderov E.E. On the theory of Al, Si ordering in albite // Phys. and Chem. Miner. 1980. Vol. 6. P. 251 - 268.
29. Senderov E.E., Vasiliev N.S., Yudin E.I. The order-disorder transition in gallium analogue of albite, $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ // Ibid. 1982. Vol. 8. P. 51 - 54.
30. Smith P., Parsons I. The alkali-feldspar solvus at 1 kilobar water vapor pressure // Miner. Mag. 1974. Vol. 39. P. 747 - 767.
31. Stewart D.B., Wright T.L. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and relationship of strained cell parameters to bulk composition // Bull. Soc. franç. minér. cristallogr. 1974. Vol. 97. P. 357 - 377.
32. Thompson J.B.,(Jr.). Thermodynamic properties of simple solutions // Researches in geochemistry. N.Y.: Wiley, 1967. Vol. 2. P. 340 - 361.

33. Thompson J.B.(Jr.), Waldbaeum D.R., Hovis G.L. Thermodynamic properties related to ordering in end-member alkali feldspars // The feldspars: Proc. of a NATO Advanced Study Inst. Manchester: Univ. press, 1974. P. 218 - 248.
34. Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies of the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O // Geol. Soc. Amer. Mem. 1958. Vol. 74. P. 1 - 153.
35. Waldbaum D.R., Thompson J.B..(Jr.). Mixing properties of sanidine crystalline solutions. IV. Phase diagrams from equations of state // Amer. Miner. 1969. Vol. 54. P. 1274 - 1298.
36. Wones D.R., Appleman D.E. Properties of synthetic triclinic KFeSi₃O₈ iron-microcline, with some observations on the iron-microline-iron-sanidine transition // J. Petrol. 1963. Vol. 4. F. 131 - 137.
37. Wright T.L. The microcline-orthoclase transformation of the Eldora Stock, Colorado // Amer. Miner. 1967. Vol. 52. P. 117 - 136.

УДК 621.384.8; 531.31

Л.П.Носик, М.И.Кучер, В.Л.Носик, Л.С.Серова

ОСОБЕННОСТИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В настоящее время для определения физико-химических условий образования минералов, руд и горных пород используются закономерности фракционирования изотопного состава He, Ar, O, H, C, S, N и других элементов, входящих в дефекты и кристаллическую структуру минералов. На фракционирование изотопного состава инертных газов, как правило, оказывают влияние физические факторы – диффузия, сорбция и смешивание, а на значение изотопного состава H, O, C, S, N – также химизм минералообразующей среды.

Физические факторы приводят к направленному фракционированию изотопов химических элементов, в результате которого может происходить существенное изменение их изотопного состава. Так, например, поверхностная сорбция приводит к преимущественному сорбированию легких изотопов (табл. 1), диффузия газов через трещины и поры – к обогащению легкими изотопами химических элементов газов, прошедших через них (табл. 2), а диффузия химических элементов через кристалл в связи с преимущественным сорбированием легких изотопов поверхностью кристалла, наличием в кристалле ловушек-вакансий, равновероятным перемещением изотопов в кристалле – к накоплению тяжелых изотопов химических элементов в п. вакансиях, порах трещинах и других дефектах кристаллической структуры минералов. При прохождении изотопов через п. последовательных пор, трещин и других дефектов происходит направленное фракционирование изотопов, которое может быть определено как $\alpha_n = \alpha^n$, где α – коэффициент фракционирования изотопов при прохождении их через одну пору, n – число пор, через которые проходят изотопы.

Наличие в кристалле вакансий и пор с соответственно легкими и тяжелыми изотопами также может приводить к направленному изменению изотопного состава химических элементов, входящих в вакансии и поры минералов, вследствие большей скорости диффузии вакансий, чем пор ($V = (D)(R/a)^{3/2}$, где a и R – радиусы вакансий и поры).

Таблица 1

Изменение изотопного состава углерода, кислорода и серы газов CO_2 , O_2 и SO_2 при сорбции на поверхности кварца

Газ	$-\Delta\delta^{\text{J}}$ сорб., %	$+\Delta\delta^{\text{J}}$ оставш. газа, %
CO_2	2,50	0,60
	4,20	0,50
	3,30	0,45
O_2	3,60	0,55
	2,25	0,70
SO_2	3,60	0,65

Таблица 2

Фракционирование изотопов серы газа SO_2 в процессе диффузии через диафрагму ($d = 0,05$ мм) и капилляр ($d = 0,1$ мм, $l = 550$ мм)

Давление газа, Па	Часть оставш. газа, %	$\delta^{34}\text{S}$ оставш. газа, %	
		капилляр	диафрагма
2,7	97,4	+0,4	+0,4
13,3	89,0	+1,5	+1,4
39,9	96,0	+0,5	+0,4
665,0	89,0	+1,1	-
1995,0	90,8	+0,8	-
5320,0	93,7	+0,2	-

Примером такого фракционирования могут служить изотопы гелия, отношение ${}^3\text{He} / {}^4\text{He}$ в котором реально изменяется от 1 в метеоритах (Ф.Панет, 1952 г.) до 10^{-10} в радиоактивных минералах земной коры (А.С.Ассовская, 1984 г.). Как отмечал в 1956 г. В.В.Чердынцев, в природе нет другого элемента, изотопное отношение которого менялось бы в столь широких пределах (отношение ${}^3\text{He} / {}^4\text{He}$ меняется больше, чем на 9 порядков).

Таким образом, сорбционные процессы, диффузия в газах и через реальную кристаллическую структуру минералов влекут за собой направленное фракционирование изотопов.

Физические факторы – неодинаковая скорость диффузии химических элементов с разным атомным весом (табл. 3) – также могут приводить к изменению окислительно-восстановительных свойств расплава или минералообразующего раствора. В то время как высокая температура расплава обусловливает одинаковые скорости диффузии, ее уменьшение ведет к дифференциации его вследствие появления различия в скоростях диффузии. При этом фронтальная часть расплава при наличии в нем водорода и кислорода характеризуется восстановительными свойствами, а тыльная – окислительными. Следовательно, снижение температуры расплава может изменить его окислительно-восстановительные свойства.

Наряду с общей закономерностью увеличения скорости диффузии с уменьшением атомного веса элемента имеются исключения. Так, например, скорость проникновения гелия через кварц при любых температурах выше, чем водорода (табл. 4), что нельзя объяснить только инертностью He, так как скорость диффузии его через металл меньше, чем водорода. Это явление мы связываем с многократной смешной механизма диффузии атомов He через кристалл ускорения ионов He^+ , HeH^+ , возникающих в процессе протекания в кристалле реакций $\text{He}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$, $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$, $\text{He}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$ [3], электрическим полем кристалла. Высокая скорость диффузии He через кварц может быть связана с наличием в кварце ион-вакансий. При появлении в вакансии иона HeH^+ He^+ делает кристалл заряженным. Этот избыточный заряд может быть скомпенсирован путем появления свободной вакансии с противоположным зарядом. Такой комплекс (вакансия- HeH^+) диффузционно перемещается с большей легкостью, чем одновалентный ион (А.Генгузин, 1974 г.).

Таблица 3

Коэффициенты диффузии ($D = D_0 e^{-Q/RT}$) углерода $D_C = 0,1e^{-32,7 \cdot 10^3 / 1,986T}$ и водорода ($D_H = 0,0001e^{-7,15 \cdot 10^3 / 1,986T}$) в железе при разных температурах (в $\text{см}^2/\text{с}$)

T, K	D_C	D_H
273	$5,0 \cdot 10^{-28}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$
400	$1,2 \cdot 10^{-19}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
800	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
1200	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
1500	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$

Возможность соединения ионов водорода не только с обычными, но и с инертными газами в ускоряющих электрических полях очень велика. Она может быть установлена на современных масс-спектрометрах с разрешающей способностью от 200 до нескольких тысяч [1] путем введения водорода в исследуемый газ (рис. 1). При поступлении смеси газов, например $O_2 + H_2$, в источниках ионов масс-спектрометра протекают ионно-молекулярные реакции $O_2 + H^+ \rightarrow O_2H^+$, $H_2 + H^+ \rightarrow O_2H_2^+$ [3], в результате которых возникают ионы ($^{16}_0OH^+$, $^{16}_0O_2H_2^+$) с массами, равными исследуемым изотопам ($^{16}_0^{17}O^+$, $^{16}_0^{18}O^+$). Наложение вновь возникших ионов на исследуемые изотопы происходит из-за низкой разрешающей способности приборов (около 1000, а нужно несколько тысяч), что вызывает смещение величины измеряемой $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$ в сторону обогащения тяжелыми изотопами.

Таблица 4

Поток He и H_2 через кварцевую пластинку площадью 1 см^2 при разных температурах

Элементы	N, Па·см ³ /с при разных температурах, °C							
	200	300	400	500	600	700	800	900
He	35	104	229	439	636	938	1148	1541
H_2	1	3	12	23	57	101	202	335

Из данных рис. 1 следует, что наиболее инертен к образованию соединений водорода SO_2 , затем CO_2 , N_2 , O_2 . Однако при введении одного из перечисленных газов в O_2 происходит увеличение $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$, причем самое значительное при введении SO_2 , несколько меньше для CO_2 , совсем незначительное для N_2 и для He и Ar отрицательное (рис. 2). Такое изменение величин $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$ обусловлено большим содержанием атомов водорода в соединениях SO_2 , CO_2 , N_2 , чем в O_2 , которое при равновероятном распределении H между O_2 и газами-примесями уменьшается в ряду SO_2 , CO_2 , N_2 , O_2 .

В процессе введения в O_2 канала образца другого газа, например SO_2 , по величине изменения

$$\delta^{17}O = \frac{\left(\frac{n^{16}_0^{17}O + n^{16}_0^{18}H}{n^{16}_0 O_2} \right)_{\text{обр}} - \left(\frac{n^{16}_0^{17}O}{n^{16}_0 O_2} \right)_{\text{эт}}}{\left(\frac{n^{16}_0^{17}O}{n^{16}_0 O_2} \right)_{\text{эт}}} \cdot 1000 \%,$$

$$\delta^{18}_0 = \frac{\left(\frac{n^{16}O^{18}O + n^{16}O_2H_2}{n^{16}O_2} \right)_{\text{обр}} - \left(\frac{n^{16}O^{18}O}{n^{16}O_2} \right)_{\text{эт}}}{\left(\frac{n^{16}O^{18}O}{n^{16}O_2} \right)_T} \cdot 1000 \text{ \%}$$

можно определить количество атомов водорода, подсоединенных к O_2 , как

$$n^{16}O_2H^+ = \frac{\delta^{17}_0}{1000} \frac{n^{16}O_2}{2000} \quad \text{и} \quad n^{16}O_2H^+ = \frac{\delta^{18}_0}{1000} \frac{n^{16}O_2}{400}.$$

Неодинаковое изменение величины δ^{17}_0 газа O_2 при введении в него SO_2 , выделенного из пиритов обр. 1 с $\delta^{34}S = +4,72 \text{ \%}$ и обр. 2 с $\delta^{34}S = +9,45 \text{ \%}$, пирротинов и элементарной серы, полученных из пиритов обр. 1 и 2 при их нагреве до $650^\circ C$, также свидетельствует о перераспределении водорода между вновь образованными минералами [2] (табл. 5). При этом ушедшая сера пирита в виде S_2 обедняется водородом, а оставшаяся в виде FeS обогащается им по сравнению с исходным количеством в пирите.

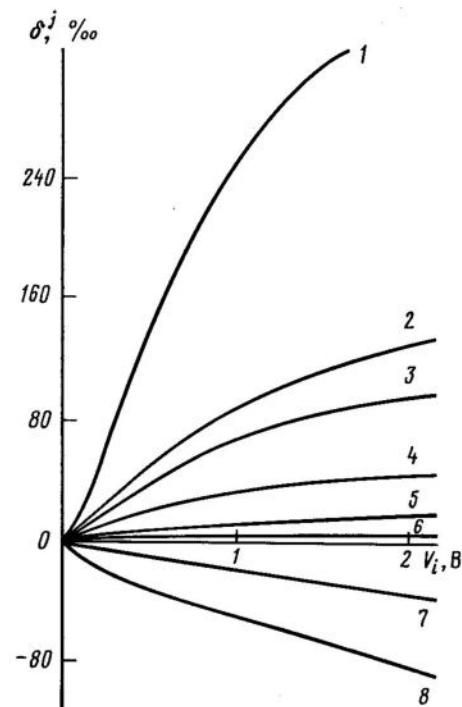
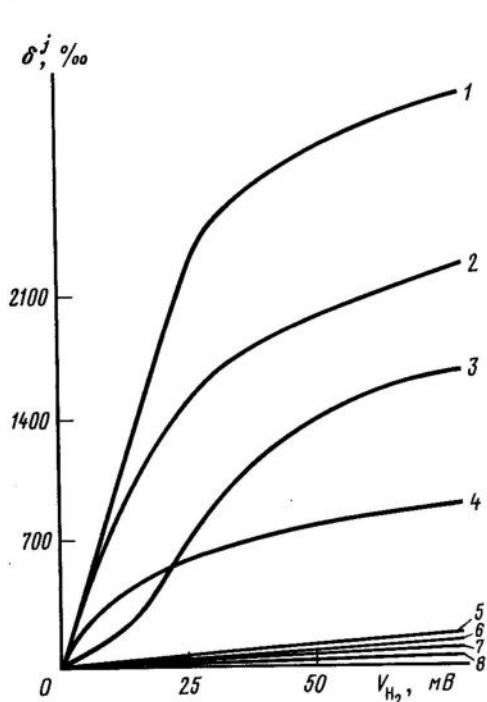


Рис. 1. Измеряемый изотопный состав химических элементов газов при разных содержаниях в них водорода при $V_1 = 7,40 \text{ В}$

1, 3 - δ^{17}_0 и δ^{18}_0 кислорода; 2 - δ^{15}_N азота; 4, 5 - δ^{13}_C и δ^{18}_0 диоксида углерода; 6 - $\delta^{38}Ar$ аргона; 7 - $\delta^{33}S$ оксида серы; 8 - $\delta^{34}S$ диоксида серы

Рис. 2. Изменение δ^{17}_0 и δ^{18}_0 кислорода при разном содержании в нем газовых примесей

1, 2 - SO_2 ; 3, 4 - CO_2 ; 5, 6 - N_2 ; 7, 8 - Ar и He

Следовательно, наличие связанного водорода в газах и минералах при образовании и перекристаллизации минералов может приводить к изменению окислительно-восстановительных свойств среды. При масс-спектрометрических исследованиях это искажает результаты измерения изотопного состава химических элементов.

Таблица 5
Изменение $\delta^{17}\text{O}$ при введении в O_2 газа SO_2 , выделенного из FeS_2 , FeS , S_2

№ обр.	$\delta^{17}\text{O}$, ‰		
	FeS_2	FeS	S_2
1	673	698	521
2	911	1039	773

При изменении химизма минералообразующей среды соединения как обедняются (неравновесное окисление $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$), так и обогащаются (неравновесное восстановление $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}$ и равновесное образование $^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{C} \rightleftharpoons ^{13}\text{CO}_2 + ^{12}\text{C}$) легкими изотопами, и поэтому не происходит направленного фракционирования изотопов. Однако возникающие при этом изотопные эффекты между химическими элементами парагенных минералов могут быть использованы для оценки изотопного состава источника вещества, уровня достижения равновесия, $\text{pH}-\text{Eh}$ среды, температуры, окислительно-восстановительных условий образования минералов и др.

Изотопный состав химических элементов соединений минералообразующей системы зависит от химизма (температуры, $\text{pH}-\text{Eh}$ среды, общей концентрации химических элементов в растворе) и изотопного состава источников вещества, участвующих в процессе минералообразования, и поэтому их изотопный состав нельзя принимать за изотопный состав источника вещества. В общем случае он может быть определен с учетом всех компонентов минералообразующей системы по уравнению изотопного баланса $m_0 \delta_0^j = m_1 \delta_1^j + m_2 \delta_2^j + \dots + m_n \delta_n^j$ при знании их относительного содержания (m_i) и изотопного состава (δ_i^j).

Для бинарных систем типа $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и др. изотопный состав источника вещества может быть определен по несколько упрощенным уравнениям $\delta^{18}\text{O}_{\text{ист}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{SiO}_2} \Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{T}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{ист}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{H}_2\text{O}} \Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{T}}$, которые при $m_{\text{H}_2\text{O}} \gg m_{\text{SiO}_2}$ выражаются как $\delta^{18}\text{O}_{\text{ист}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{ист}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2} - \Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{T}}$. Из-за нарушения изотопного равновесия между кислородом воды газово-жидких включений и кристаллической структурой кварца (Р.Рай, Дж.О'Нил, 1968 г.) источник вещества определяют по уравнению $\delta^{18}\text{O}_{\text{ист}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2} - \Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{T}}$. Значение $\Delta \delta^{18}\text{O}$ вычисляется из экспериментальной зависимости $\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{T}} = \psi(\text{t})$ по температуре гомогенизации газово-жидких включений. При этом предполагается, что между SiO_2 и H_2O достигается равновесие. Однако в природных процессах это достигается не всегда, и поэтому изотопный состав источника должен определяться как

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ист}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2} - m_{\text{H}_2\text{O}} [L(|\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{K}}| + \Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{T}}) - |\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{K}}|],$$

где L – уровень достижения изотопного равновесия в системе; $\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{K}}$, $\Delta \delta^{18}\text{O}_{\text{T}}$ – кинетический и термодинамический изотопные эффекты.

Значение термодинамического изотопного эффекта, как показали экспериментальные исследования (Дж.Гротенберг и др., 1969 г.) и теоретические расчеты (Х.Сакай, 1968 г.), зависит от температуры и может использоваться в качестве геотермометра. Однако температуры образования парагенных минералов, вычисленные по величине измеренного изотопного эффекта, могут быть как завышенными по сравнению с реальными, так и заниженными [4]. Детальное изучение показало, что на величину $\Delta\delta^{34}\text{S}_T$, которая является $f(t)$, оказывает влияние степень достижения равновесия в системе и изменение физико-химических параметров среды при последовательном образовании из нее минералов. Контроль за изменением физико-химических условий образования минералов может быть осуществлен по изменению изотопного состава углерода CO_2 вакуолей минералов (табл. 6). Однаковый изотопный состав углерода в вакуолях парагенных сульфидных минералов (Згидское и Миргалимсайское месторождения) указывает на постоянство физико-химических условий их образования. Температуры, вычисленные в этом случае по серному геотермометру ($T_{\Delta\delta^{34}\text{S}}$), совпадают с температурами, рассчитанными по кадмievому геотермометру (T_{Cd}), и хорошо согласуются с геолого-минералогическими наблюдениями.

Таблица 6

Изотопные эффекты S, C и температуры образования PbS и ZnS

Месторождение	$\Delta\delta^{34}\text{S}$, ‰	$T_{\Delta\delta^{34}\text{S}}$, °C	T_{Cd} , °C	$\Delta\delta^{13}\text{C}$, ‰
Шумачевский Дол	-0,35	-	281	+13,5
Маджарово	-0,45	-	298	-6,6
Садовое	+0,37	1102	398	-19,4
Верхний Партизан	+0,65	764	358	-10,4
Курусайское	+1,31	458	319	-0,9
Трепча-2	+5,48	84	349	+3,6
Згидское	+2,74	234	348	+0,4
Миргалимсайское	+2,51	255	298	+0,3

Известно, что при неравновесных процессах вновь образованное соединение всегда обогащается легкими изотопами. Поэтому окислительные реакции ($\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$) характеризуются отрицательным изотопным эффектом ($\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{C}} < 0$), а восстановительные ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}$) – положительным ($\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{C}} > 0$). Изотопный эффект, возникающий при восстановительных реакциях, совпадает по знаку с термодинамическим, но по величине несколько больше него. Углерод выбран в качестве примера как элемент, окисленные и восстановленные формы которого находятся в вакуолях и дефектах кристаллической структуры любого минерала и могут сохраняться в них при температурах ниже 500 °C [4].

Таким образом, знак и величина измеренного изотопного эффекта позволяют устанавливать окислительно-восстановительные условия образования минералов: отрицательные значения $\Delta\delta^{13}\text{C}$ свидетельствуют об окислительных условиях; положительные изотопные эффекты, значения которых выше термодинамических, указывают на восстановительные условия.

Уровень достижения равновесия в системе (L) можно определить как $L = \Delta\delta^j \cdot 100\% / \bar{\Delta}\delta^j$, если весь "изотопный путь" $\bar{\Delta}\delta^j = |\Delta\delta_k^j| + \Delta\delta_T^j$ принять

за 100 %, а реальный путь, который пройдет изотопная система, - за $\Delta \delta^j$. Он также может быть вычислен исходя из отношения $\delta^{33}\text{S}$ к $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{17}\text{O}$ к $\delta^{18}\text{O}$, значения которых зависят от степени достижения равновесия в системе. При равновесии эти отношения равны 0,5, а при его нарушении они могут изменяться до $\pm \infty$ [4]. Действительно, экспериментальные данные (табл. 7) показывают, что с повышением температуры до 300 - 450 °C значение $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$ уменьшается от 0,540 до 0,535 и стремится к равновесному, равному 0,5. При низких температурах (20 °C) равновесие не достигается и отношение $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$ имеет значение не 0,5, а уже 0,27. В пользу нарушения равновесия при низких температурах свидетельствует отношение $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$, которое действительно должно быть меньше 0,5, так как при протекании реакции изотопного обмена тяжелыми изотопами кислорода обогащается не SnO_2 , а H_2O и, следовательно, $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ вновь образованного соединения SnO_2 при неравновесных условиях будут располагаться ниже 0,5 [4].

Таблица 7
Изотопный состав кислорода кассiterитов [5]

T, °C	450	300	20
$\delta^{17}\text{O}$, %	-7,6	-8,7	+0,4
$\delta^{18}\text{O}$, %	-14,2	-16,1	+1,4
$\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$	0,535	0,540	0,267

Изотопные методы при изучении процессов минералообразования могут быть еще более эффективными, если устраниТЬ влияние на результаты измерения изотопного состава химических элементов водорода, который может поступать в область ионизации газов из катода, с поверхности ионизационной коробочки, вместе с газом в виде H_2 , а также в виде соединений SO_2H , CO_2H , O_2H и др.

О поставке водорода в область ионизации катодом и поверхностью ионизационной коробочки свидетельствует расхождение данных (табл. 8) измерения $\delta^{34}\text{S}$ стандартных газов [6], которые при $\Delta \delta^{34}\text{S}_{\max} = \pm 0,4$ %, расходятся до 4 %., а при $\Delta \delta^{34}\text{S}_{\max} = \pm 0,04$ %., характерной для лучших приборов (MAT-250), - до 0,662 %. При определении изотопного состава углерода с $\delta^{13}\text{C} = -24$ % на обычных масс-спектрометрах и на тандем масс-спектрометрах [10] результаты этих измерений уже расходятся на 13 %. При этом $\delta^{13}\text{C}$, измеренная на тандем масс-спектрометре, обогащается тяжелыми изотопами углерода ($\text{n}^{13}\text{C}/\text{n}^{12}\text{C} = 0,011115$) по сравнению с $\delta^{13}\text{C}$, измеренной на обычном масс-спектрометре ($\text{n}^{13}\text{C}/\text{n}^{12}\text{C} = 0,010965$) (в общепринятом стандарте PDB отношение $\text{^{13}C}/\text{^{12}C} = 0,0112372$).

Погрешность измерения изотопного состава кислорода становится более существенной. Так, например, в 1973 г. Р.Клейтон и др. [7] установили, что углистые хондриты C_2 , обычные хондриты и ахондриты характеризуются $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O} = 1$, диапазоном изменения $\delta^{18}\text{O}$ от -17 до +12 % и $\delta^{17}\text{O}$ - от -17 до +10 %, а в 1976 г. Р.Клейтон и др. [8] для углистых, обычных и энстатитовых хондритов, ахондритов, мезосидеритов и палласитов установили отношение $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$, уже близкое к 0,5. Так, для углистых хондритов оно меньше 0,5, для обычных хондритов - меньше 1, но больше 0,5, для энстатитовых хондритов, ахондритов, мезосидеритов и палласитов равно 0,5. Диапазон изменения $\delta^{18}\text{O}$ для

всех метеоритов составляет не 29, а 18 ‰ (от +2,7 до +14 ‰), а $\delta^{17}\text{O}$ – не 27, а 5 ‰ (от +1 до +4 ‰). Стремление $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$ к 0,5, уменьшение диапазона изменения $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и смещение их в область положительных значений обусловлены устраниением влияния водорода на результат измерения $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ путем замены метеоритного стандарта (CCRS) земным (SMOW).

Таблица 8
Результаты измерения изотопного состава серы стандартных газов [6]

Организация	Масс-спектрометр	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	$\Delta \delta^{34}\text{S}$, ‰
Фирма "Varian MAT" (ФРГ)	MAT-250	+36,679	±0,043
Геологический ин-т (ЧССР)	MAT-250	+36,017	±0,027
ИГЕМ АН СССР (результаты автора)	МИ-1309	+34,65	±0,30
ВСЕГЕИ	МИ-1309	+32,86	±0,16
ГИН АН СССР	МИ-1201	+34,60	±0,40
ПО "Научприбор", г. Орел	МИ-1330	+33,16	±0,27
Среднее значение		+34,66	±2,0

При измерении изотопного состава химических элементов с еще меньшей распространенностью изотопов, чем у серы ($n^{32}\text{S}/n^{34}\text{S} \approx 22$), углерода ($n^{12}\text{C}/n^{13}\text{C} \approx 70$) и кислорода ($n^{16}\text{O}/n^{18}\text{O} \approx 400$, $n^{16}\text{O}/n^{17}\text{O} \approx 2000$) можно наблюдать более существенные погрешности. Так, например, отношение $^{10}\text{B}/^{9}\text{B}$ в работе М.Шутера и др. [10] находится в интервале 10^{-10} – 10^{-13} , а в работе Т.Инове и др. [9] оно на 4 порядка ниже и находится в интервале от 10^{-8} до 10^{-9} .

Таким образом, химизм минералообразующей среды вызывает термодинамические, кинетические и результирующие изотопные эффекты, которые можно использовать для определения физико-химических условий формирования минералов.

Результаты измерения изотопного состава химических элементов (например, $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) на масс-спектрометре с разрешающей способностью до 10 000 зависят от степени наложения на изотопные пики ($^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) соединений с водородом ($^{16}\text{O}_2\text{H}^+$, $^{16}\text{O}_2\text{H}_2^+$), которые могут возникать в источнике ионов и поступать в него вместе с исследуемым газом в виде O_2H , O_2H_2 .

Выводы

1. Физические факторы могут приводить к направленному изменению изотопного состава химических элементов при проявлении сорбционных и диффузионных процессов в кристалле, к усилию восстановительных свойств фронтальных частей расплава из-за более быстрой скорости диффузии водорода, чем кислорода, при снижении температуры, а также к изменению окислительно-восстановительных свойств среды в результате перераспределения связанного водорода между химическими соединениями и минералами.

2. Химизм минералообразующей среды приводит как к обогащению, так и к обеднению изотопного состава химических элементов, и возникающие при этом изотопные эффекты могут быть использованы при определении температуры, уровня достижения равновесия, окислительно-восстановительных условий, источника вещества и др.

3. На изотопные пики ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и др.), измеряемые на масс-спектрометрах с разрешающей способностью до 1000, накладываются соединения водорода ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}$, $^{16}\text{O}_2\text{H}$, $^{16}\text{O}_2\text{H}_2$, $^{14}\text{N}_2\text{H}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}_2$ и др.), приводящие к искажению измеряемой величины δ .

4. Соединения с водородом могут возникать в источнике ионов при ионизации вводимых газов (SO_2 , CO_2 , N_2 , O_2 и др.) и поступать в него вместе с исследуемыми газами в виде O_2H , CO_2H , N_2H , CO_2H и др.

Литература

1. Ануфриев Г.С. Современные требования к изотопным исследованиям инертных газов // Тез. докл. Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Сумы, 1986. С. 3 - 4.
2. Бокий Г.Б., Бондарь А.М. О роли водорода в структурах сульфидов // ДАН СССР. 1979. Т. 248, № 4. С. 956 - 959.
3. Вирин Л.И., Джагапанян Р.В., Каравецов Г.М. и др. Ионно-молекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1979. 547 с.
4. Носик Л.П. Изотопные методы при изучении минералообразования. М.: Наука, 1986. 220 с.
5. Сушевская Т.М., Устнов В.И., Некрасов И.Я. и др. Фактор изотопно-кислородного фракционирования при синтезе кассiterита // Геохимия. 1985. № 10. С. 1513 - 1516.
6. Шанин Л.Л., Аракелянц М.А., Ждановская З.М. Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983. С. 67 - 73.
7. Clayton R.N., Grossman I., Mayeda T.K. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites // Science. 1973. Vol. 182, N 2. P. 485 - 488.
8. Clayton R.N., Onuma T.K., Mayeda T.K. A classification of Meteorites based in oxygen isotopes // Earth and Planet. Sci. Lett. 1976. Vol. 30. P. 10 - 18.
9. Inove T., Huang Z., Immamura M. ^{10}Be and $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ in manganese nodules // Geochem. J. 1983. Vol. 17. P. 307 - 312.
10. Suter M., Balzer R., Bonani G. Precision measurements of rare radioisotopes with a tandem Van-de-Graaff accelerator // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. Vol. 30, N 2. P. 1528 - 1531.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

УДК 549:550.89+550.41

И.Б.Бобылев, В.Н.Анфилогов, В.Н.Быков

СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ
ПО ДАННЫМ КРИОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ
И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В последние годы в теоретических работах, посвященных строению силикатных расплавов, определились два направления. Одно из них объединяет модели, в которых расплав рассматривается как система, состоящая из набора анионов, размер которых, выраженный через число тетраэдров SiO_4 , в зависимости от состава расплава может меняться от 1 до ∞ . Наиболее популярной среди них является модель, предложенная К.Р.Мэссоном [17]. В моделях второго направления предполагается, что в силикатных расплавах присутствует набор анионов, ограниченный как по числу тетраэдров в них, так и по форме. Авторы обоих направлений приводят в подтверждение своих моделей экспериментальные данные, которые, по существу, дают лишь косвенную информацию о структуре расплава. К ним относятся зависимости вязкости, электропроводности, а также активности оксидов металлов от состава расплава. Однако выбор между двумя направлениями может быть сделан только на основании прямой информации о структуре, которая для силикатных расплавов крайне ограничена.

Основными структурными параметрами, определяющими физико-химические свойства силикатных расплавов, являются степень полимеризации анионов и распределение их по размерам. Однако экспериментальное изучение этих важнейших характеристик наталкивается на серьезные трудности. В частности, в настоящее время нет метода, с помощью которого можно было бы экспериментально определить распределение силикатных анионов по размерам. Имеется лишь небольшое число работ, в которых хроматографическими методами идентифицированы и количественно определены некоторые виды анионов, присутствующие в стеклах с небольшим содержанием SiO_2 [9, 10]. Однако при использовании хроматографических методов остается открытым вопрос о том, насколько верно результаты этих исследований отражают реальное распределение анионов в силикатном расплаве. Обусловлено это не только несоответствием анионной структуры стекла и расплава, но и частичной инконгруэнтностью растворения стекол в процессе триметилсилирования.

Прямую информацию о строении силикатных расплавов можно получить с помощью криоскопического метода определения молекулярной массы. Суть его заключается в определении понижения температуры затвердевания какой-либо жидкости при добавлении в нее небольших количеств исследуемого вещества [8]. Принципиаль-

ным недостатком криоскопического метода является необходимость растворения исследуемого вещества, что может сопровождаться изменением его химической природы или степени полимеризации. Поэтому при проведении криоскопических измерений необходимо соблюдение следующих условий: 1) растворитель не должен вступать в химическое взаимодействие с растворенными в нем веществом; 2) недопустимо образование твердых растворов растворителя с исследуемым веществом; 3) концентрация исследуемого вещества в растворе должна быть как можно ниже, так как молярное понижение точки затвердевания растворителя определяется путем экстраполяции на нулевую концентрацию растворенного вещества. Выполнение всех этих условий существенно ограничивает выбор подходящих для исследования силикатов растворителей и предъявляет высокие требования к точности измерения разности температур затвердевания растворителя и раствора.

В таблице приведены результаты криоскопических измерений и расчетов степени полимеризации ряда силикатов [1, 11, 13–15]. Между данными различных авторов наблюдается лишь качественное согласие, что связано главным образом с проведением экспериментов в недостаточно разбавленных растворах. Для получения надежной информации о степени полимеризации силикатов щелочных металлов нами усовершенствована методика криоскопических измерений [5]. Это позволило проводить эксперименты при концентрациях растворенного вещества, на порядок меньших, чем в ранних работах.

В качестве растворителей при исследовании силикатов натрия и калия использовали NaCl , KCl , Na_2O_4 и K_2SO_4 . Значения среднего числа тетраэдров SiO_4 в анионах (\bar{X}_n), рассчитанные по результатам измерений, представлены в таблице. Для некоторых силикатов получены значения \bar{X}_n для их растворов как в хлоридах, так и в сульфитах соответствующих элементов. Обнаружено, что в пределах погрешности экспериментов степень полимеризации силикатов не зависит от природы растворителя, что является косвенным доказательством отсутствия деполимеризующего воздействия на них выбранными растворителями. Этот же вывод следует из результатов дополнительных опытов, в которых метасиликат натрия растворяли в хлориде или сульфате натрия, предварительно добавив в него другой солевой компонент. Полученные значения \bar{X}_n во всех случаях в пределах погрешности эксперимента оказались равными 2.

Помимо экспериментальных данных, в таблице приведены значения \bar{X}_n , рассчитанные по уравнению, выведенному в рамках теории идеальных ассоциированных растворов [3, 4]:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{N}_{\text{SiO}_2}}{\text{N}_{\text{Me}_x\text{O}}}, \quad (1)$$

где N_{SiO_2} и $\text{N}_{\text{Me}_x\text{O}}$ – мольные доли компонентов силикатного расплава. Сравнение теоретических величин со значениями \bar{X}_n , полученными нами с помощью криоскопических измерений, показывает удовлетворительное согласие между ними. При этом, как и предсказывает теория, степень полимеризации расплавленных силикатов щелочных металлов является функцией содержания SiO_2 и не зависит от типа катиона.

Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод, что силикатные анионы в среднем слабо полимеризованы в области умеренных концентраций SiO_2 . Полученные с помощью криоскопических измерений значения \bar{X}_n , так же как и рассчитанные по уравнению (1), настолько малы, что даже в первом приближении не позволяют рассматривать силикатные расплавы в интервале составов от 33 до 80 мол. %

Значения \bar{X} в расплавленных силикатах по данным криоскопии

Растворимость	Компоненты	Наши данные	Литературные данные	По уравнению (1)	По данным [15]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$					
0,50	LiF	-	1,6 [8]	2,0	-
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$					
0,40	NaCl	1,2	-	1,33	-
	Na_2SO_4	-	1,1 [9]	1,33	-
	NaF	-	3,8 [7]	1,33	-
0,50	NaCl	1,9	-	2,0	-
	Na_2SO_4	2,2	1,9 [9], 4 [6]	2,0	-
	NaF	-	6,4 [7], 5,9 [8]	2,0	-
0,60	NaCl	2,9	3,3 [9]	3,0	-
0,67	NaF	-	3,1 [7], 5 [8]	4,0	-
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$					
0,40	KF	-	3,8 [7]	1,33	-
0,50	KCl	2,3	-	2,0	-
	KF	-	6,6 [7], 3,3 [8]	2,0	-
0,60	KCl	3,1	-	3,0	-
	K_2SO_4	3,2	-	3,0	-
0,67	KCl	3,9	-	4,0	-
	KF	-	2,9 [7]	4,0	-
$\text{CaO}-\text{SiO}_2$					
0,44	-	-	-	1,55	1,78
0,46	-	-	-	1,69	1,83
0,475	-	-	-	1,81	1,98
0,50	CaF_2	-	2,8 [5], 2,5 [8]	2,0	-

SiO_2 как полимерные системы. Кроме того, термодинамические расчеты процесса взаимодействия оксидов металлов с кремнеземом показывают, что константы равновесия реакции полимеризации значительно меньше 1. Из этого следует, что силикатные расплавы должны быть предельно деполимеризованы.

В связи с этим возникает вопрос, какие размеры и форму должны иметь силикатные анионы, чтобы значения \bar{X}_1 удовлетворяли уравнению (1), а также каков характер из распределения. Из теории идеальных ионных ассоциированных растворов [4] следует, что силикатные анионы должны обладать большой жесткостью и иметь форму, близкую к сферической. Распределение силикатных анионов по размерам должно отвечать условию максимально возможной энтропии, что, в свою очередь, требует, чтобы число типов силикатных анионов было минимальным, а их концентрации соизмеримыми, т.е. не должно быть резкого преобладания одного типа анионов над другим. В соответствии с принципами статистической механики в системе не должны возникать анионы, резко различающиеся по величине заряда. Кроме того, при заданном числе тетраэдров SiO_4 конфигурация анионов должна отвечать минимуму заряда. В связи с этим можно ожидать, что устойчивость анионов $\text{Si}_{3,9}^{6-}$ и $\text{Si}_{4,10}^{4-}$ должна быть выше, чем анионов $\text{Si}_{3,10}^{8-}$ и $\text{Si}_{4,13}^{10-}$.

Характерной особенностью строения кристаллических силикатов является то, что подавляющее их большинство построено из однотипных тетраэдров SiO_4 , т.е.

из тетраэдров с одинаковым отношением числа мостиковых ионов кислорода к числу немостиковых ($0^0/0^-$). Есть основания полагать, что соблюдение этого принципа построения анионов в расплавах будет способствовать уменьшению свободной энергии системы, так как в этом случае исключено образование изомеров, что увеличит плотность упаковки анионов в расплаве, а следовательно, и энергию межчастичного взаимодействия. Кроме того, построение анионов из однотипных тетраэдров приводит к образованию более симметричных анионов и, следовательно, к увеличению энтропии системы за счет увеличения числа их ориентаций, обладающих одинаковой энергией. В таком случае мы вновь приходим к выводу, что анионы $\text{Si}_{3,9}^{0,6-}$ и $\text{Si}_{4,10}^{0,4-}$ должны обладать большей устойчивостью, чем соответственно $\text{Si}_{3,10}^{0,8-}$ и $\text{Si}_{4,13}^{0,10-}$. Таким образом, изложенные выше соображения позволяют сделать предположение, что основными структурными единицами силикатных расплавов в интервале 33–70 мол. % SiO_2 являются анионы Si_{10}^{4-} , $\text{Si}_{2,7}^{0,6-}$, $\text{Si}_{3,9}^{0,6-}$ и $\text{Si}_{4,10}^{0,4-}$. К сожалению, в рамках термодинамического подхода [19] невозможно получить уравнения для расчета концентраций каждого типа аниона.

Помимо криоскопии, прямую структурную информацию о силикатных расплавах и стеклах позволяет получить метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС силикатных стекол характеризуются наличием интенсивных полос в низкочастотной ($500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$) и высокочастотной ($850\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$) областях. Относительные интенсивности этих полос закономерно изменяются в зависимости от содержания SiO_2 и типа катиона-модификатора. Полосы в низкочастотной области обусловлены симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si, а полосы с максимумами в высокочастотной области связаны с локализованными колебаниями вибраторов Si-O⁻ ($1050\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$), [$\text{Si}_{1,0}^{0,-}$] ($930\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$), [${}^{0,-}\text{Si}_{0,0}^{0,-}$] ($900\text{--}920 \text{ см}^{-1}$) и [${}^{0,-}\text{Si}_{0,0}^{0,-}$] ($850\text{--}890 \text{ см}^{-1}$), каждый из которых представляет один из четырех типов тетраэдров – соответственно Si_{10}^{4-} , Si_{10}^{2-} , Si_{10}^{3-} и Si_{10}^{4-} . Верхний индекс обозначает условный заряд и равен числу концевых ионов кислорода, входящих в тетраэдр данного типа. Отнесение полос основано на сравнении спектров стекол и соответствующих кристаллов, а также на теоретических расчетах колебаний силикатных анионов и подробно обсуждено в работе [17].

Качественный анализ спектров позволяет заключить, что в отличие от кристаллических силикатов, структура которых состоит, как правило, из тетраэдров только одного типа, в силикатных стеклах всегда присутствует набор тетраэдров с различными условными зарядами. Немногочисленные работы по спектроскопии КРС силикатных расплавов показали, что их спектры имеют относительно небольшие отличия соотношения интенсивностей полос от спектров соответствующих стекол [18].

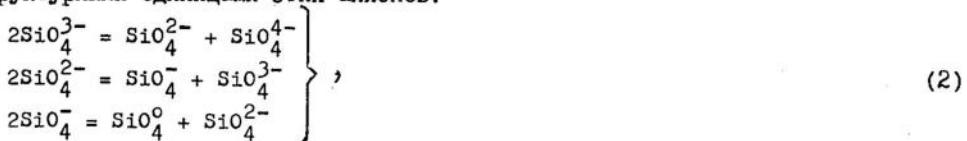
Помимо качественной картины строения силикатных расплавов и стекол, спектры КРС позволяют получить также и количественную информацию о содержании в них тетраэдров с различным числом концевых ионов кислорода. В [18] исследованы спектры стекол системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и определены для некоторых составов концентрации различных типов тетраэдров. В рамках описанного выше предположения о существовании в расплавах дискретного ряда анионов нами рассчитаны их мольные доли и значения \bar{x}_n по уравнению

$$\bar{x}_n = N_x \cdot x,$$

где N_x - мольные доли анионов с числом тетраэдров x . Результаты этих расчетов, приведенные в таблице, находятся в хорошем согласии с соответствующими теоретическими значениями и величинами, полученными криоскопическим методом.

Поскольку спектры КРС дают прямую информацию о содержании в расплавах и стеклах кремнекислородных тетраэдров, отличающихся друг от друга отношением $0^0/0^-$, то было бы удобно при их обсуждении использовать модель, которая позволяла бы теоретически рассчитывать зависимости от состава концентраций различных типов тетраэдров.

Подобная модель была предложена Ван Везером [7] применительно к фосфатным стеклам. В рамках этой модели основными структурными элементами анионной части силикатного расплава являются пять типов кремнекислородных тетраэдров (SiO_4^0 , SiO_4^- , SiO_4^{2-} , SiO_4^{3-} , SiO_4^{4-}) и свободный ион кислорода. Взаимодействие между силикатными анионами может быть описано в виде ряда равновесий между структурными единицами этих анионов:



которым соответствует система уравнений для констант равновесия

$$\left. \begin{array}{l} K_1 = \frac{N_2 \cdot N_4}{N_3^2} \\ K_2 = \frac{N_1 \cdot N_3}{N_2^2} \\ K_3 = \frac{N_0 \cdot N_2}{N_1^2} \end{array} \right\}. \quad (3)$$

Здесь N_i - мольные доли тетраэдров, имеющих i концевых ионов кислорода. Зная величины констант $K_1 - K_3$, можно, решив систему уравнений (3), найти мольные доли соответствующих тетраэдров.

Для проверки корректности данного подхода к описанию структуры силикатных расплавов и стекол нами были получены спектры КРС стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в интервале концентраций от 55 до 70 мол. % SiO_2 . Методика приготовления образцов и условия регистрации спектров описаны в [6]. В высокочастотной области спектров (рис. 1) наблюдаются две хорошо разрешенные полосы, максимумы которых лежат в интервале частот 930 - 980 и 1050 - 1100 cm^{-1} . На основе анализа этих спектров можно сделать вывод о том, что структурными единицами щелочно-силикатных стекол в исследованном интервале составов являются тетраэдры SiO_4^0 , SiO_4^- и SiO_4^{2-} , т.е в данном случае реализуется только последнее равновесие системы (2).

Для определения относительных количеств тетраэдров каждого типа был использован эмпирический метод, предложенный в [18], который сводится в данном случае к решению системы уравнений

$$\left. \begin{array}{l} n_1 = a_1 \cdot s_1 \\ n_2 = a_2 \cdot s_2 \\ \frac{n_1 + 2n_2}{n_0 + n_1 + n_2} = R \end{array} \right\}. \quad (4)$$

Здесь n_i - относительное число молей тетраэдров SiO_4^{1-} , S_1 , S_2 - площади под характеристическими линиями, соответствующие колебаниям тетраэдров SiO_4^{1-} и SiO_4^{2-} ; a_1 , a_2 - коэффициенты перехода от S_i к n_i , R - отношение числа немостиковых ионов кислорода к числу атомов кремния для данного состава стекла. Мольные доли тетраэдров определяли по уравнению

$$N_i = n_i / \sum n_i.$$

Коэффициенты a_1 и a_2 находили, решая систему уравнений (4) для стекла, в котором отсутствуют тетраэдры SiO_4^0 .

Используя полученные из спектров значения N_i , определили величины константы равновесия K_3 [см. систему уравнений (3)]. Оказалось, что в пределах погрешности эксперимента ее значения для каждой из систем не зависят от состава и для стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ равны соответственно $14 \cdot 10^{-2}$, $8 \cdot 10^{-2}$ и $1,2 \cdot 10^{-2}$. С помощью этих значений, решая систему уравнений

$$K_3 = \frac{N_0 \cdot N_2}{N_1^2}$$

$$N_1 + 2N_2 = R,$$

$$N_0 + N_1 + N_2 = 1,$$

были рассчитаны зависимости концентраций тетраэдров каждого типа от состава стекла (рис. 2). Естественно, что при охлаждении расплава равновесия (3)

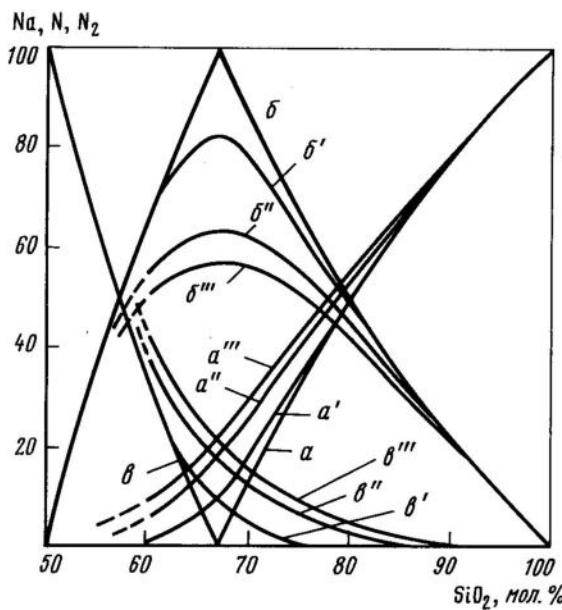
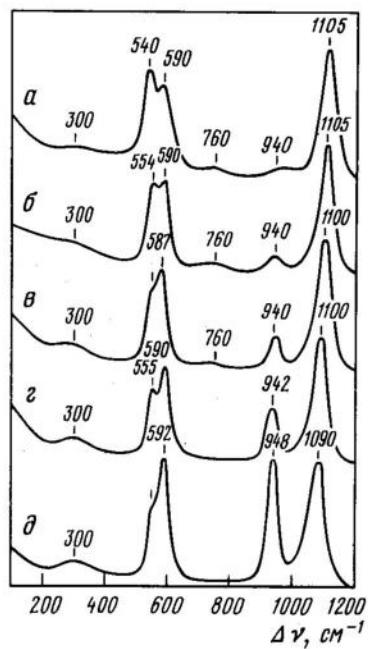


Рис. 1. Спектры ИРС стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Содержание Me_2O (в мол. %): а - 69, б - 67, в - 63, г - 60, д - 56

Рис. 2. Кривые распределения по типам тетраэдров

а-в - для гипотетического случая $K_3 = 0$ (а - N_0 , б - N_1 , в - N_2); а-б - для стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($K_3 = 1,2 \cdot 10^{-2}$); а-в - для стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($K_3 = 8 \cdot 10^{-2}$); а-в - для стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($K_3 = 14 \cdot 10^{-2}$)

будут смещаться, замораживаясь при температуре, при которой скорость охлаждения становится больше скорости релаксации процесса установления равновесия. Поэтому полученные нами распределения и значения константы K_3 нельзя рассматривать как количественные характеристики, относящиеся к расплавленному состоянию.

Согласно [7], константы равновесия (2) определяются главным образом типом катиона-модификатора. Чем меньше сила поля катиона, тем сильнее равновесия сдвигаются влево и тем меньше степень полидисперсности распределения. Полученные из спектров КРС значения констант K_3 уменьшаются в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , что полностью подтверждает предсказание теории.

Характерной особенностью изображенных на рис. 2 распределений является то, что концентрации тетраэдров SiO_4^{4-} достигают максимального значения в стеклах состава дисиликата. При этом имеет место корреляция между характером распределения и фазовыми диаграммами. В системах $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ имеются широкие области составов, где концентрация тетраэдров SiO_4^{4-} значительно выше концентраций других типов тетраэдров, что согласуется с наличием на фазовых диаграммах максимума, соответствующего соединению дисиликата. В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ область преимущественного содержания тетраэдров SiO_4^{4-} невелика. Это находит отражение в отсутствии на фазовой диаграмме соединения дисиликата лития.

В заключение рассмотрим некоторые особенности структуры многокомпонентных силикатных расплавов и стекол. В работе [2] при обсуждении механизма кислотно-основного взаимодействия SiO_2 с оксидами-модификаторами было высказано предположение о неравномерном распределении контрастных по свойствам катионов между анионами различного строения. В соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия катионы сильных оснований, таких, как Na_2O , K_2O , должны координировать анионы, построенные из тетраэдров с высоким отношением O^0/O^- , а катионы слабых оснований, таких, как MgO , FeO , должны преимущественно окружать себя анионами с низким отношением O^0/O^- .

С целью проверки данной гипотезы нами были получены спектры КРС трехкомпонентных силикатных стекол. Известно, что положение максимума каждой высокочастотной полосы зависит от природы катионов, координирующих концевые ионы кислорода соответствующих тетраэдров [17]. Эту зависимость можно объяснить тем, что в тетраэдрах SiO_4^{4-} происходит перенос части электронной плотности с атомов кислорода на три орбитали атомов кремния, что приводит к их дополнительному $\text{p}n-\text{d}n$ связыванию. В свою очередь, эффективность этого взаимодействия, обусловленная динамическими коэффициентами и частотами колебаний связей $\text{Si}-\text{O}\dots\text{Me}^{x+}$ зависит от электроотрицательности катионов, окружающих концевые ионы кислорода [14].

Были исследованы стекла составов $(0,4-x)\text{K}_2\text{O}\cdot x\text{Li}_2\text{O}\cdot 0,6\text{ SiO}_2$ и $(0,4-x)\text{K}_2\text{O}\cdot x\text{CaO}\cdot 0,6\text{ SiO}_2$. Выбор этих составов обусловлен тем, что при отношении $\text{Me}_x\text{O}/\text{SiO}_2 = 2/3$ спектры стекол имеют достаточно интенсивные полосы, отвечающие колебаниям тетраэдров SiO_4^{4-} и SiO_4^{2-} . Данные полосы в калиево-силикатном стекле имеют максимумы соответственно при 936 и 1095 cm^{-1} , а в литиево-силикатном стекле – соответственно при 955 и 1075 cm^{-1} . Обнаружено, что при последовательной замене K_2O на Li_2O происходят неаддитивные изменения в положениях максимумов полос. В интервале содержаний Li_2O от 0 до 25 мол. % полоса, отвечающая колебаниям тетраэдров SiO_4^{2-} , достигает значения, характер-

ного для литиево-силикатного стекла, и последующее замещение K_2O на Li_2O уже не влияет на ее положение (рис. 3). Полоса, отвечающая колебаниям тетраэдров SiO_4^{4-} , ведет себя противоположным образом. Ее положение не меняется вплоть до 25 мол. % Li_2O , и только последующее увеличение концентрации оксида лития приводит к смещению максимума.

Введение в стекло CaO вместо K_2O в количестве до 10 мол. % не приводит к существенным изменениям в положении полос, однако появляется слабо выраженная полоса с максимумом около 870 cm^{-1} , свидетельствующая о присутствии в стекле тетраэдров SiO_4^{4-} . При дальнейшей замене K_2O на CaO изменения в положениях максимумов полос аналогичны тем, которые происходят на спектрах стекол $Li_2O-K_2O-SiO_2$.

Из приведенных данных следует, что в расплавах и стеклах действительно имеет место неравномерное распределение катионов между анионами. Однако природа этого явления оказалась значительно сложнее. Изменение отношения интенсивностей максимумов и появление в спектре дополнительной полосы, обусловленной колебаниями связей в анионах SiO_4^{4-} , свидетельствуют о том, что катионы не только стремятся сконцентрироваться около анионов с определенным типом тетраэдров, но и активно влияют на структуру расплава, формируя анионы, обладающие большей устойчивостью в окружении данного катиона.

Таким образом, результаты криоскопических и спектроскопических исследований позволяют сделать вывод, что силикатные расплавы являются предельно деполимеризованными системами, состоящими из ограниченного набора дискретных анионов, построенных из однотипных тетраэдров. Многоокомпонентный расплав представляет собой катионно-анионную систему, в которой катионы и анионы образуют

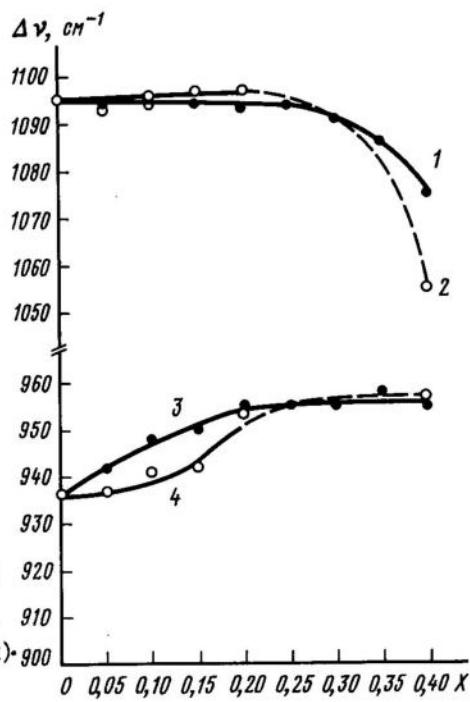


Рис. 3. Зависимости характеристических частот колебаний тетраэдров SiO_4^{4-} (1,2) и SiO_4^{2-} (3,4) от состава стекла в системах $(0,4-x)K_2O \cdot xLiO \cdot 0,6SiO_2$ (1,3) и $(0,4-x) \cdot K_2O \cdot xCaO \cdot 0,6SiO_2$ (2,4)

согласованные кластерные ансамбли, что является признаком их микронеоднородного строения. При этом чем сильнее различаются свойства катионов, тем сильнее их дифференциация. Явление дифференциации катионов позволяет объяснить некоторые особенности последовательности кристаллизации минералов, в частности возможность одновременной кристаллизации оливина с каркасными алюмосиликатами.

Литература

1. Анфилогов В.Н., Бобылев И.Б., Брагина Г.И. Кислотно-основные свойства силикатных расплавов и роль летучих компонентов в процессах кислотно-основного взаимодействия // Роль флюидов в магматических процессах. М.: Наука, 1982. С. 228 - 236.
2. Анфилогов В.Н., Брагина Г.И., Бобылев И.Б. Криоскопия и строение расплавов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 2. С. 209 - 212.
3. Бобылев И.Б., Анфилогов В.Н. Метод расчета среднего состава структурных единиц и некоторых физико-химических свойств силикатных расплавов и стекол // Геохимия. 1980. № 7. С. 958 - 964.
4. Бобылев И.Б., Анфилогов В.Н. Принципы термодинамики силикатных расплавов // Там. же 1986. № 8. С. 1059 - 1072.
5. Бобылев И.Б., Зюзева Н.А., Анфилогов В.Н. Определение среднего числа тетраэдров SiO_4 в полимерных комплексах расплавленных силикатов щелочных металлов // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11, № 5. С. 530 - 535.
6. Быков В.Н., Бобылев И.Б., Анфилогов В.Н. Структура стекол в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света // Ежегодник ИГТ УНЦ АН СССР. Свердловск, 1985. С. 131 - 134.
7. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 687 с.
8. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наук. думка, 1977. 239 с.
9. Езиков В.И., Пасищник С.В., Чучмарев С.К. Применение триметилсилилирования и быстрой закалки для исследования строения анионов в силикатных расплавах // Тез. науч. сообщ. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. Свердловск, 1986. С. 229 - 230.
10. Калмыков Г.В., Альмухамедов А.И., Полозова Н.В. Полимерные равновесия в расплавах системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ // XI Всесоюз. совещ. по эксперим. минералогии: Тез. докл. Черноголовка, 1986. С. 78.
11. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 142 с.
12. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 346 с.
13. Ферланд Т. Термодинамические свойства расплавленных солевых систем // Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966. С. 185 - 301.
14. Baak T., Olander A. The system $\text{CaSiO}_3-\text{CaF}$ // Acta chim. scand. 1955. Vol. 9, N 8. P. 1531 - 1539.
15. Hideaki Saito, Gaskell D.B. Grisoscopic studies in Fluoride-oxide-silica systems // Met. Trans. B. 1976. Vol. 7, N 4. P. 559 - 566.
16. Kashio S., Iguchi V., Goto T. et al. Raman spectroscopic study on the structure of silicate slags // Trans. Iron and Steel Inst. Jap. 1980. Vol. 20, N 4. P. 251 - 253.
17. Masson C.R., Smith I.B., Nyfeway C.F. Activities and ionic distribution in liquid silicates // Canad. J. Chem. 1970. Vol. 48, N 9. P. 1456 - 1464.
18. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts application and limitations of Raman spectroscopy // Amer. Miner. 1984. Vol. 69, N 7/8. P. 622 - 644.
19. Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seitert F.A. Curve-Jitting of Raman spectra of silicate glasses // Ibid. 1982. Vol. 67, N 7/8. P. 686 - 695.

Г.В.Новиков, М.И.Патук
СУЩЕСТВУЮТ ЛИ "СВОБОДНЫЙ ОКИСЕЛ"
И "СВОБОДНЫЙ СУЛЬФИД"
В РАВНОВЕСНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ?

Вопрос, вынесенный в заглавие этого сообщения, требует пояснения. Имеется в виду, существуют ли физически в силикатных расплавах атомные группировки со свойствами окисла и сульфида железа? Когда мы приводим, к примеру, термодинамическую модель силикатного расплава в соответствие с экспериментальной линией ликвидуса на фазовой диаграмме, т.е. фактически просто "легализуем" ее, в принципе нам может быть безразлично, существуют ли в расплаве спектроскопически- или дифракционно-диагностируемые вюстито- или троилитоподобные области. Прогнозирующие свойства термодинамической модели как таковой не распространяются на область структурных моделей объекта, в которых определяется пространственное расположение его элементов. Здесь нужны свои компетентные методы анализа.

Конечно, это не значит, что в термодинамике "запрещено" использование синонимичных структурных терминов и понятий, однако эти понятия в термодинамических моделях имеют другой статус, нежели в спектроскопии или в дифракционных методах. Там структурные элементы доказуемы и являются поэтому собственными. Термодинамическая и структурная модели генетически не связаны - связь между ними неизбежно носит характер более или менее вероятных предположений.

Мы выделили "свободный окисел" и "свободный сульфид" в ряду всех возможных атомных группировок потому, что именно такие группировки должны диагностироваться доступным нам методом ядерного гамма-резонанса. Проиллюстрируем это. Мёссбауэровский спектр одного из изученных нами волластонитовых стекол ($W_0 + 4FeS + 1^{57}Fe_2O_3$, рис. 1) наряду с силикатными группировками с Fe^{2+} фиксирует сразу и группировки Fe-S и Fe-O. Шесть компонент на штрих-диаграмме однозначно относятся к спектру троилита $Fe_{1-x}S$, а две интенсивные линии в центре спектра определенно принадлежат дублету нестехиометрического вюстита $Fe_{1-x}O$. Таким образом, компоненты спектров физически существующих группировок со строением, подобным сульфиду и вюститу, должны легко фиксироваться на мёссбауэровских спектрах на фоне спектра Fe^{2+} -содержащих силикатных группировок.

Рентгеновская дифрактограмма (рис. 2) изучавшихся нами стекол имеет типичный для аморфных объектов вид - с характерными "гало". В некоторых случаях на дифрактограммах мы обнаруживали отчетливые признаки когерентно рассеивающих областей двух типов, поддающихся структурной диагностике. Это группировки троилита и вюстита. Фрагменты приведенной дифрактограммы надежно их фиксируют, хотя эти "вожделенные" группировки и содержатся в очень малых количествах: в приведенном примере сульфидных группировок не более 2 мол. %, вюститовых - менее 1 мол. %.

По мёссбауэровскому спектру (см. рис. 1) уверенное обнаружение и диагностика этих сульфидных и оксидных группировок не составит труда и при их количествах, меньших в 10 - 20 раз, если использовать изотоп ^{57}Fe . Содержание железа в этих группировках относительно суммарного железа в силикатном стекле по мёссбауэровским спектрам может быть оценено и количественно, во всяком

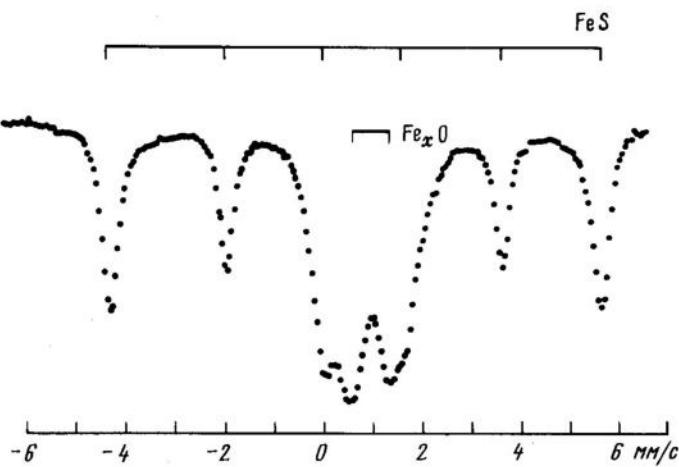


Рис. 1. Мёссбауэровский спектр сульфидсодержащего волластонитового стекла ($W_0 + 4$ вес.% $^{57}\text{FeS} + 1$ вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$), полученного плавлением грубоизмельченной шихты после его повторного плавления в течение 10 мин ($t = 1630 \pm 10^\circ\text{C}$, закалка в воду)

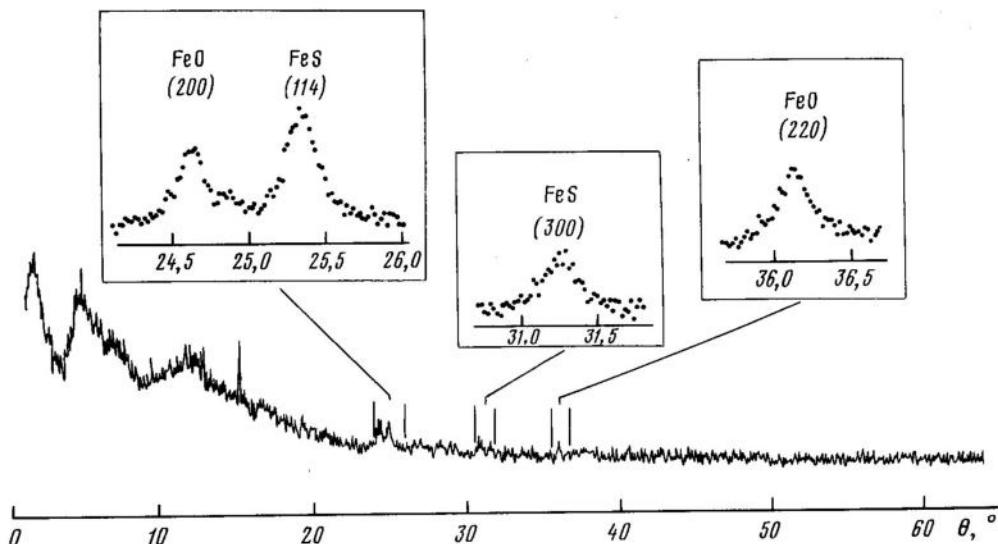


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма стекла ($W_0 + 4$ вес.% $^{57}\text{FeS} + 1$ вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$) после повторного плавления при 1630°C , Со-излучение. Приведены фрагменты дифрактограммы в области углов, содержащих наиболее интенсивные рефлексы Fe_{1-x}O и Fe_{1-x}S

случае с точностью 5 – 10 %. Подчеркнем, что речь идет о группировках, контрастных по составу и строению железосодержащим силикатным группировкам, так что эффект Мёссбауэра представляется наиболее приемлемым методом для обнаружения в аморфных силикатах именно группировок сульфида и вюрстита.

Важно определиться в одном принципиальном вопросе: начиная с какого размера многоатомная частица приобретает индивидуальность и ей могут быть присущи

воены физико-химические и структурные характеристики. Для разных методов ответы будут различными. "Мёссбауэрская частица" становится узнаваемой, когда взаимное расположение ионов стабилизируется и конфигурация атомов, окружающих мёссбауэрский ион, становится устойчивой. Локальные поля на ядре мёссбауэрского иона определят характерную структуру ядерных уровней.

Если в пределах 20 - 50 Å атомы сохраняют порядок, подобный какой-то кристаллической фазе, мёссбауэрский спектр такой группировки уже будет подобен спектру этой кристаллической фазы. На рентгеновской дифрактограмме такая группировка еще не будет узнаваемой, для формирования привычной дифракционной картины нужна несколько большая протяженность областей когерентного рассеяния - 100 Å и более. Поэтому на приведенной дифрактограмме мы видим не обязательно все группировки вистита и троилита.

Требования к размерам индивидуальных частиц, предъявляемые мёссбауэрской спектроскопией, наиболее "мягкие", и если частица не имеет индивидуального мёссбауэрского спектра, она тем более не будет иметь статуса термодинамически самостоятельной группировки (со своей свободной энергией и энталпийей) - она не является индивидуальным, физически самостоятельным объектом.

Рассмотрим другую крайность - если расплав является, напротив, системой, состоящей из индивидуальных частиц с размером менее 20 Å. Такие частицы не смогут зарегистрировать никакие методы, кроме спектроскопических, да и то только тех, которые нечувствительны к их размерам и граничным условиям на поверхности раздела частица-матрица. Метод ядерного гамма-резонанса относится как раз к таким методам: например, в замороженных спиртовых и водных растворах FeCl_3 наблюдаются отчетливые спектры двух типов полизидров [4], содержащих ионы железа, а это спектры индивидуальных молекул. Так что диагностические возможности метода ЯГР в принципе не ограничены размером частиц - скорее малый размер частиц сделает ее неустойчивой в результате, например, дестабилизирующего влияния поверхностной энергии.

Итак, если при закалке сохраняется близкий порядок железосодержащих группировок расплава, мы вправе надеяться на мёссбауэрскую спектроскопию как на прямой диагностический метод для обнаружения вистито- и троилитоподобных атомных группировок.

Обратимся к фактам. Спектр (рис. 3, а) волластонитового стекла, содержащего железо и серу, был получен в самом начале исследований, когда еще не придавалось должного значения некоторым важным факторам: шихта для плавок тщательно не измельчалась, использовались угольные тигли, не было строгого контроля за температурой - визуально убеждались, что силикат в тигле расплавился, и выливали его в воду. Время выдержки в расплавленном состоянии строго не регламентировалось. Полученные результаты оказались довольно пестрыми. Вот какие стекла при этих нестрогих экспериментах можно получить (см. рис. 3): от стекла, содержащего металлическое железо, стехиометрический сульфид FeS и ионы Fe^{2+} в силикатных группировках, до содержащих лишь две из названных фаз. При этом строгой зависимости от состава исходной шихты не проявляется.

Естественно, нас не могла удовлетворить такая информация, и мы приняли следующие меры: шихту тщательно истирали в агатовой ступке в течение 30 мин, по нашему опыту это давало измельчение исходных кристаллических фаз до среднего размера не более 20 - 30 мкм. При этом, что особенно важно, значительно повышалась однородность смеси. Графитовые тигли были заменены на ко-

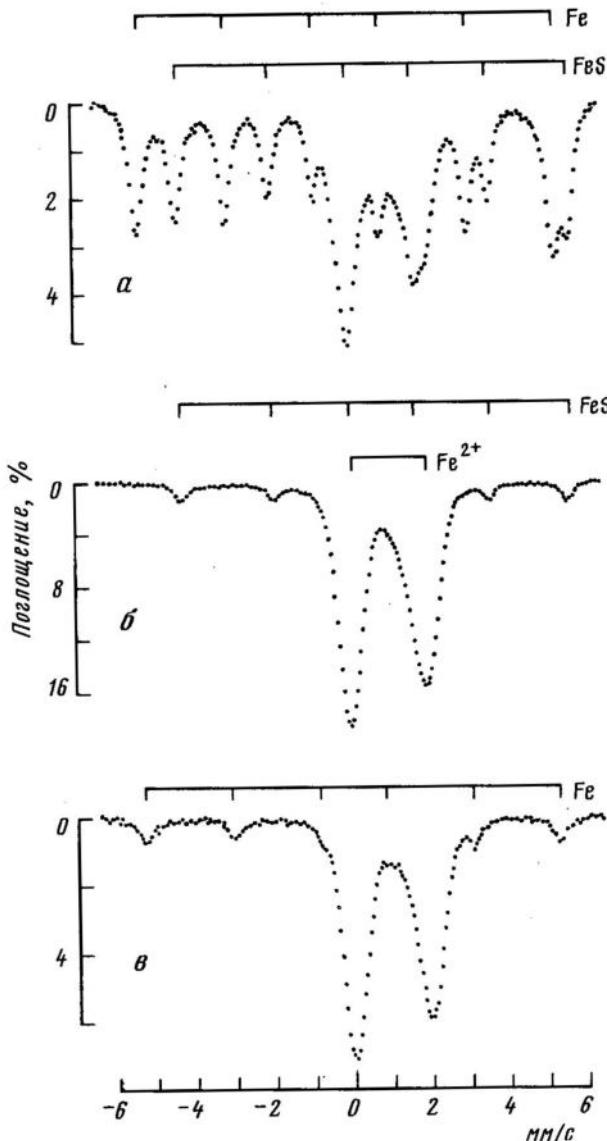


Рис. 3. Мёссбауэрские спектры стекол, полученных плавлением грубоизмельченной шихты

а - Wo + 4 вес.% ^{57}FeS + 1 вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$; б - Wo +
+ 4 вес.% ^{57}FeS + 1 вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$; в - Wo + 1 вес.% ^{57}FeS +
+ 0,2 вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$

рундовые, температура фиксировалась термопарой. Кроме того, мы ограничили примесь железа 1 - 2 %.

На рис. 4 приведены спектры таких стекол. В них нет признаков спектра ни "свободного оксида", ни "свободного сульфида", остался лишь один дублет. С уширенными бесструктурными компонентами этот дублет не дает шанса для мало-мальски обоснованного разложения на компоненты, которые можно было бы отнести к разнотипным полиэдрам, несомненно, с различными параметрами локального

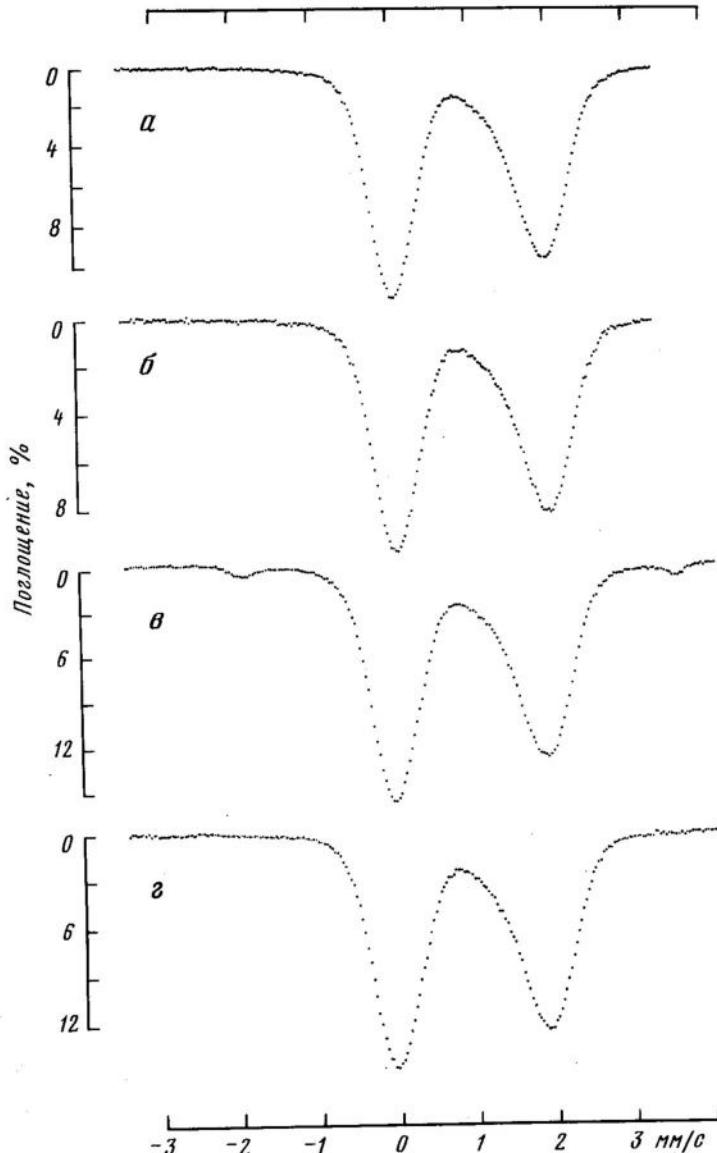


Рис. 4. Мёссбауэрские спектры стекол, полученных плавлением мелкоизмельченной шихты ($t = 1590 \pm 100^\circ\text{C}$, закалка в воду)
 а - Wo + 1 вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$; б - Wo + 1 вес.% ^{57}FeS ; в - Wo +
 + 4 вес.% $^{57}\text{FeS} + 1$ вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$; г - Wo + 10 вес.% CaS +
 + 1 вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$

электрического поля на позициях ионов железа. Почти наверное – в подавляющем большинстве это полизэдры из пяти ионов кислорода, последнее предположение основано на величине изомерного сдвига этого дублета ($+1,03 \pm 0,02$ мм/с).

Это значение занимает промежуточное положение между величинами изомерного сдвига для октаэдрических и тетраэдрических позиций ионов Fe^{2+} в кристаллических силикатах. Стого доказанным утверждением это предположение еще не

назовешь, но его достоверность, по нашему убеждению, достаточно высока. Что касается отсутствия спектра "свободного оксида железа" в спектрах этих стекол – это не предположение, это экспериментальный факт.

Подобный спектр имеют Fe-содержащие силикатные группировки, или кластеры, которые очень легко образуются в аморфных силикатных системах с разным суммарным составом. Например, этот спектр буквально преследовал нас при изучении промежуточных стадий сухого синтеза силикатов в самых различных силикатных системах: Ca, Mg, Fe-Mg, Fe-Ca, Ca-Al. На рис. 5 приведены спектры таких рентгеноаморфных гелей с указанием их суммарного состава. Эти гели были получены (заметим, вопреки термодинамическому равновесию) в резко восстановительной среде – протоке водорода – при температуре 600 °С. Удручающее сходство всех этих спектров доказывает очень близкое подобие набора полизедров, содержащих ионы двухвалентного железа. Вместе с тем это доказательство высокой устойчивости таких железосодержащих силикатных группировок, иначе эти группировки, образующиеся уже через 10 мин, в течение следующего часа (а такие эксперименты были проведены) должны были уступить наиболее устойчивой термодинамически равновесной фазе – металлическому железу.

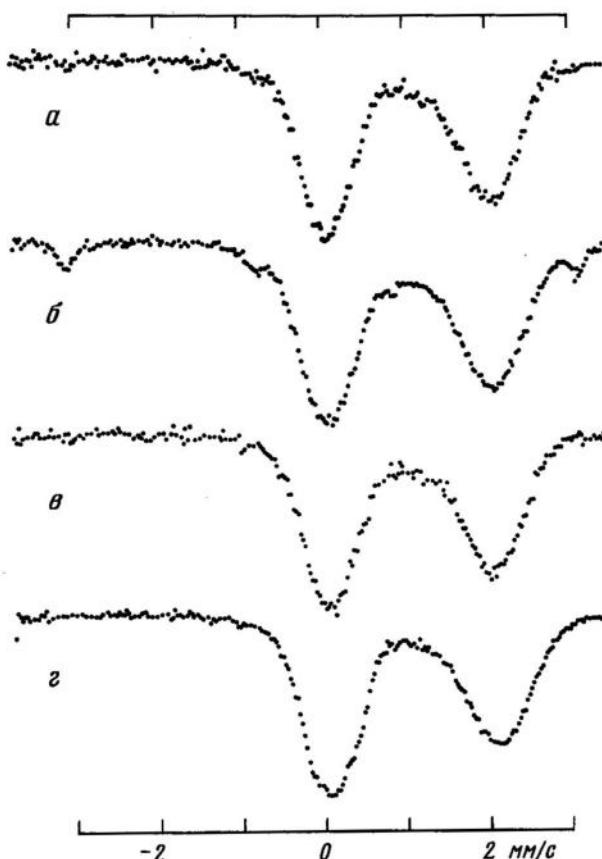


Рис. 5. Мёссбауэрские спектры силикатных гелей с различным суммарным составом после их обработки в токе водорода при $t = 600 \pm 100^\circ\text{C}$

а – $\text{CaMg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_6$; б – $\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{SiO}_3$; в – $\text{Mg}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{SiO}_3$; г – $\text{Ca}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Сравним с этими спектрами спектры двух стекол, полученных закалкой расплавов (1630°C), волластонитового и ортопироксенового составов. В этих стеклах, как мы верим, закалкой зафиксированы все атомные группировки, существующие в расплаве (рис. 6). Для удобства сравнения приведены спектры геля ортопироксенового состава (см. рис. 6, г) и кристаллического ортопироксена (см. рис. 6, а). Как видим, аморфные силикаты, будь то стекло или гели, дают не-различимые спектры, т.е. ионы железа во всех этих аморфных силикатах (см. рис. 6, б - г) размещаются в однотипных катионных позициях. При этом набор и относительное количество разновидностей этих позиций в различных по суммарному катионному составу силикатах удивительно одинаковы.

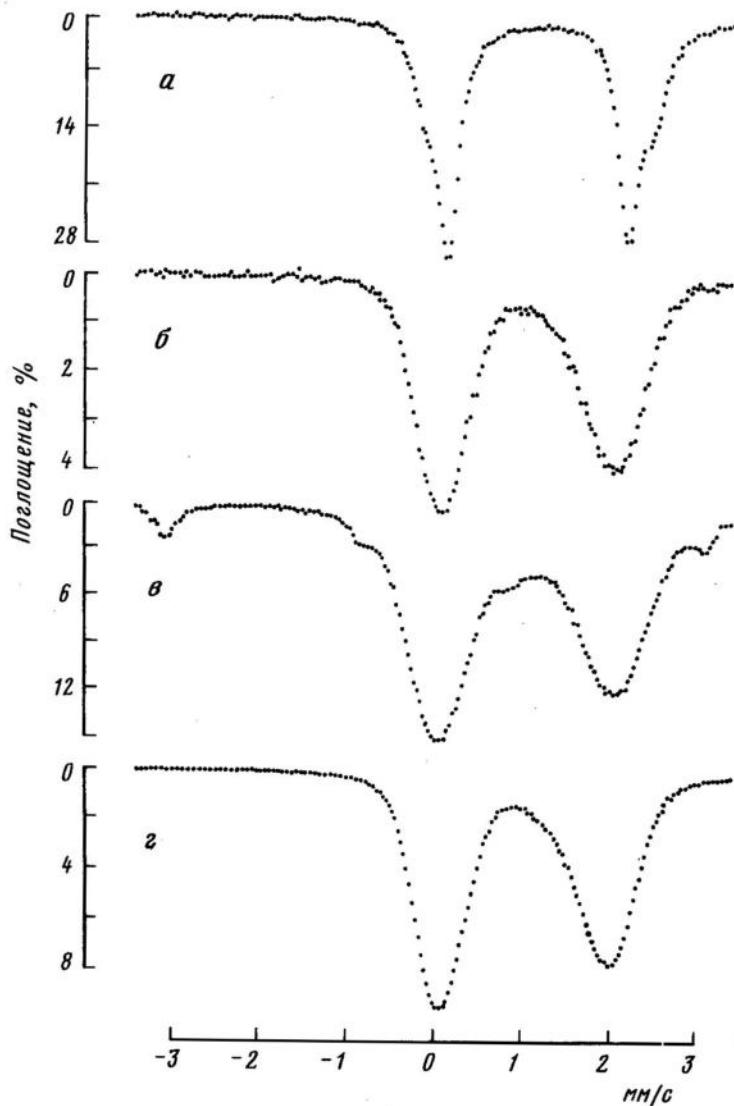
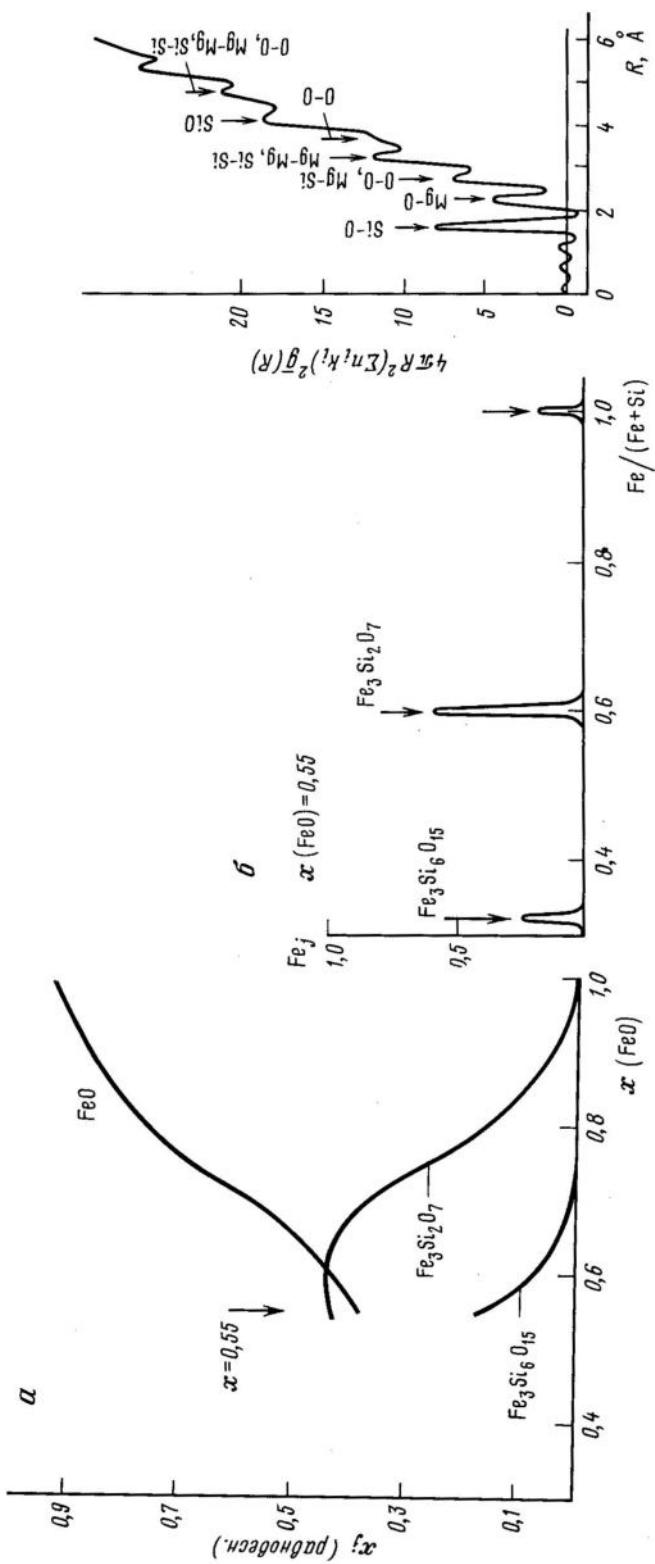


Рис. 6. Мёссбауэрские спектры

а - Орх, б - стекла Орх того же состава, в - геля Орх; г - стекла Wo



Р и с. 7. Результаты термодинамических расчетов для системы FeO-SiO₂ [2]. Концентрация атомных группировок трех типов (а) и относительные количества ионов Fe²⁺ в них для расплава 0,55FeO + 0,45SiO₂ при t = 1400°C (б)

Р и с. 8. Функция радиального распределения электронной плотности в расплаве MgO-SiO₂ при t = 1600°C [1]

Естественное ограничение энергетического разрешения мёссбауэровского спектра шириной ядерного уровня делает детальный анализ спектров Fe^{2+} в аморфных силикатах практически невозможным. О каком-то делении на группы разновидностей Fe^{2+} -содержащих группировок, даже если они существуют, говорить не приходится - нет доказательных оснований. Имеющиеся в литературе попытки, например работа [3], представляются нам несостоятельными. Придя к этому малоутешительному заключению и стремясь полнее использовать возможность метода ядерного гамма-резонанса, мы направили все наше внимание на "свободный оксид" и затем на "свободный сульфид". "Мёссбауэровского" оксида в относительно строго приготовленных стеклах нам так и не удалось обнаружить в стеклах и волластонитового, и ортопироксенового составов.

Конечно, принципиальным является вопрос - а сколько его мы можем там ожидать.

В расплавах системы FeO-SiO_2 , например по данным работы [2], ожидаемое количество ионов железа в форме "свободного окисла" при 55 мол. % FeO около 20 % всех ионов железа в расплаве. Эти результаты приведены на рис. 7, а. Как пояснено на рис. 7, б, кроме "свободного оксида", в таком расплаве ожидаются два типа железосодержащих силикатных группировок - $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\text{Fe}_3\text{Si}_6\text{O}_{15}$. Автор считает свою термодинамическую модель "структурно обоснованной" и настаивает на существовании выделенных им группировок. Эта работа - типичный пример неоправданного использования структурных понятий, о чем упоминалось выше. В мёссбауэровских спектрах ни "свободного оксида железа", ни двух достаточно контрастных структурных разновидностей Fe -содержащих кластеров не проявляется ни в одном из изучавшихся нами аморфных силикатов.

В связи с этой "спектроскопической неразличимостью" таких контрастных по составу силикатных атомных группировок заметим, что еще один, так сказать, "наиболее структурный" из упоминавшихся методов - метод рентгеновской дифракции - также не различает хотя бы двух типов металлсодержащих группировок. Соплемся на прямые данные, полученные на расплаве. В работе [1] получена функция радиального распределения электронной плотности (рис. 8) Mg -силикатного расплава, на которой группировки Me-O представлены единственным максимумом без каких-либо осложнений на склонах. Следовательно, распределение длин связей металл-кислород имеет "одномодальный" характер и предположение о двух типах группировок, контрастных термодинамически, скажем, группировок с различным отношением Me/Si , никак не подтверждается. Второй максимум на функции радиального распределения, который относится к группировкам, в которых ионы Mg связаны с немостиковым кислородом, - по-видимому, единственная имеющаяся сегодня наиболее прямая структурная информация о позициях иона-модификатора в силикатном расплаве. К сожалению, дальнейшая детализация структурных особенностей расплава по этой прекрасной кривой функции радиального распределения уже неоднозначна. Отметим только, что и она не содержит указаний на существование в расплаве молекул или многоатомных группировок "свободного окисла".

Вернемся к приведенному в самом начале спектру волластонитового стекла. Это стекло (см. рис. 1) было получено повторным плавлением стекла, содержащего примесь металлического железа и троилита в виде индивидуальных фаз. Выдержка такого стекла при 1610°C в течение 10 мин привела к тому, что металлическое железо растворилось в волластонитовом расплаве и образовался вистит. Что это сформировавшаяся фаза Fe_{1-x}O - отчетливо видно на фрагментах дифрактог-

раммы (см. рис. 2). Однако этот вистит образовался в специфических условиях, и его появление в откровенно неравновесных условиях нехарактерно для расплавов CaO-SiO_2 , на что указывают все последующие, более тщательные эксперименты. Во всех приготовленных при относительно строгих условиях гомогенных стеклах волластонитового и ортопироксенового составов железосодержащих группировок, структурно подобных виститу, не наблюдается.

То же самое можно сказать и о "свободном сульфиде". Обычный кристаллический троилит FeS часто наблюдался нами в богатых железом сульфидсодержащих стеклах. Как мы установили, сульфидная жидкость нередко возникает в силикатных расплавах волластонитового состава в результате ликвации, чаще всего как следствие устойчивости кинетически предпочтительного продукта. Эта жидкость метастабильно устойчива в расплаве при температурах порядка 1600°C (во всяком случае, десятки минут) – вспомним эксперимент с плавлением волластонитового стекла, содержащего троилит (см. рис. 1). Этот троилит практически весь "выстоял" в расплаве в течение 10 мин при температуре 1610°C , хотя силикатный расплав был недосыпан железом и серой.

Сульфид железа отличается высокой устойчивостью, о чем говорит, например, такой эксперимент (рис. 9). Спектр гомогенного волластонитового стекла с 10 мас. % CaS и 1 мас. % Fe_2O_3 не содержит спектра "свободного сульфида". Это стекло было выдержано затем в вакууме при 850°C в течение 30 мин. В результа-

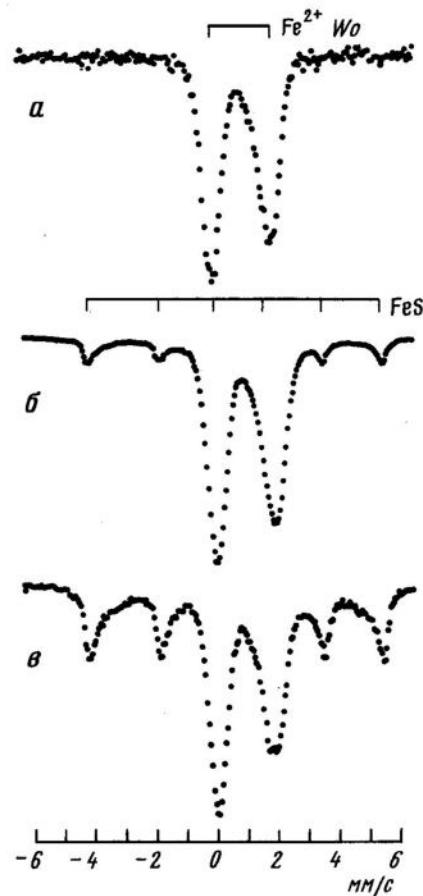


Рис. 9. Мёссбауэрские спектры стекол
а – $\text{Wo} + 10$ вес.% $\text{CaS} + 1$ вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$;
б – $\text{Wo} + 1$ вес.% $^{57}\text{FeS} + 1$ вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$,
после выдержки при 850°C (в вакууме) в
течение 30 мин; в – $\text{Wo} + 10$ вес.% $\text{CaS} +$
+ 1 вес.% $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, после выдержки при 850°C
(в вакууме) в течение 30 мин

те в нем появлялись троилитоподобные группировки (см. рис. 9,в), о чем прямо говорят шесть компонент спектра FeS. Это значит, что эти группировки действительно охотно образуются в стекле, содержащем Fe и S, и отличаются высокой устойчивостью при температурах 800–900°C. Однако это уже просто распад гомогенного сульфидсодержащего стекла. Результаты этого эксперимента красноречиво говорят о той легкости, с которой сульфидные группировки могут возникать в силикатных аморфных системах, содержащих железо и серу. При этом вероятность их появления и скорость образования тем выше, чем больше железа и серы в силикате (ср. два нижних спектра на рис. 9). Такие области, очевидно, могут образовываться и при закалке.

Основной вывод, который мы можем сделать, таков: в равновесных сульфидсодержащих силикатных расплавах, содержащих до 2 – 4 мол. % Fe и примерно до 10 мол. % S, группировок "свободного сульфида" по данным, полученным на стеклах, не содержится. "Свободный сульфид", как и "свободный окисел", физически не обнаруживается в силикатных расплавах, по крайней мере при отношениях металл/кремний, близких к единице.

Литература

1. Керн Э.М., Чернявский И.Я., Зятькова Л.Р., Ватолин Н.А. Рентгенографическое исследование структуры магниево-силикатного расплава // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 1. с. 14 – 19.
2. Bjorkman B. An assessment of the system $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ using a structure based model for the liquid silicate // Calphad. 1985. Vol. 9, N 3. P. 271–282.
3. Myesen B.O., Virgo D., Seifert F.A. Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts // Amer. Miner. 1984. Vol. 69. P. 834–847.
4. Novikov G.V., Mihailov A.I., Truchtanov V.A. et al. The effect of external magnetic fields on the hiperfine split Mössbauer spectra of ^{57}Fe in FeCl_3 , n-butanol solutions // Proc. Conf. Applicat. Mössbauer Effect. Tihany, 1969.

УДК 549:550.89+550.41

Г.В.Калмычков, А.И.Альмухамедов, Н.В.Полозова

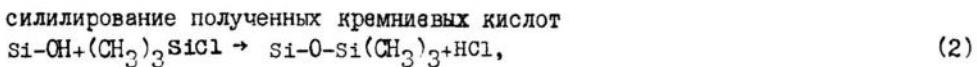
ПОЛИМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $\text{РbO}-\text{SiO}_2$

Наличие в силикатных расплавах кремнекислородных группировок различной степени сложности в настоящее время, пожалуй, ни у кого не вызывает сомнения. Однако, несмотря на то что в последние 10 – 15 лет модель полианионного строения расплавов получила количественное оформление, существует целый ряд неучтенных моментов, в частности остается открытым вопрос о форме полианионов. Например, К.Р.Массон [15] предполагал в свое время наличие в расплавах только линейных цепей. Б.Претнар [18] допускал присутствие колыцевых группировок. Термодинамический анализ полимерных равновесий, проведенный И.Б.Бобылевым и В.Н.Анфилоговым [2], также показывает, что в силикатных расплавах, помимо низкомолекулярных линейных цепей, должны присутствовать колыцевые анионы с небольшим числом звеньев и анионы блочного строения. Все это свидетельствует об отсутствии единого мнения о форме кремнекислородных группировок, присутствующих в расплавах. Поскольку при разработке количественных моделей строения силикатных расплавов, учитывающих их полианионное строение, неизбежно возникают вопросы о морфологии и распределении кремнекислородных группировок, в настоящей статье сделана попытка изучения анионного состава силикатных расплавов.

Объектом исследования выбрана система PbO-SiO_2 , которая характеризуется хорошей изученностью и традиционно используется в качестве модельной. Непосредственно в расплаве количественная идентификация силикатных анионов, на наш взгляд, пока невозможна. Поэтому нами изучались закаленные стекла указанной системы в предположении, что они являются структурными аналогами соответствующих расплавов. Правомерность такого подхода подтверждается, например, данными рамановской спектроскопии [16], которые показывают, что структурный мотив расплава сохраняется при его стекловании. К аналогичным выводам приводят также результаты исследования силикатных стекол и расплавов методом рентгеновской дифракции при малых углах [19].

Работа со стеклами, содержащими большое количество оксида металла, вызывает определенные трудности, связанные с тем, что области стеклования важнейших силикатных систем граничат с областями быстро кристаллизующихся расплавов. Однако эти границы в значительной степени условны, так как их положение зависит от скорости охлаждения расплава. Наиболее простым способом достижения высоких скоростей закалки и тем самым расширения полей стеклования является распыление капель расплава на вращающемся металлическом диске или барабане. Кроме того, такой метод закалки является дополнительной гарантией отсутствия структурных преобразований при переходе стекло-расплав. На рис. 1 приведена схема установки, которая использовалась для закалки свинцово-силикатных стекол. В основном платиновом тигле расплав выдерживается в изотермическом режиме и затем выливается через отверстие конического тигля на вращающийся со скоростью 4000 об/мин металлический диск. Образующееся стекло имеет вид мелких чешуек. Рентгенофазовый и микроскопический анализ стекол состава 75 и 80 мол.% PbO , которые в обычных условиях не стекаются, показали полное отсутствие кристаллических фаз. Скорость закалки для подобных методов может достигать $10\ 000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ [5].

Для исследования анионного состава стекол использовался метод реакционной газовой хроматографии. Рассмотрим его более подробно, поскольку от метрологических характеристик метода зависит не только точность получаемых результатов, но и качественная картина анионного распределения. Сущность метода реакционной хроматографии состоит в том, что лабильные или по каким-то иным причинам "неудобные" для анализа соединения переводятся в производные, которые легко определяются хроматографически [1]. Применение такой схемы анализа для определения анионного состава силикатов стало возможным благодаря работе С.В. Лентца [14], которому удалось хроматографически разделить анионы SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ в виде их триметилсиллиловых производных. Получение этих производных можно представить в виде следующей схемы:



где М – катион.

Образующиеся в результате реакции (2) триметилсиллиловые эфиры растворяются в большинстве органических растворителей и обладают летучестью и стабильностью, достаточными для анализа их хроматографическим методом. Структурные формулы синтезированных к настоящему времени силирированных кремниевых кислот (см. таблицу) довольно разнообразны. Приведенные в таблице соединения выделены в чистом виде, и проведен их полный анализ. Таблицу можно было бы до-

Силилированные кремниевые кислоты [9]

Силилированные кремниевые кислоты СКК	Формула	Краткое обозначение	Структурная формула
Моно-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4[\text{SiO}_4]$	M_4Q	
Ди-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$	M_6Q_2	
Три-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$	M_8Q_3	
Тетра-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$	M_{10}Q_4	
Циклотри-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6[\text{Si}_3\text{O}_9]$	M_6Q_3	
Циклотетра-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$	M_8Q_4	
Бициклотетра-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$	M_{10}Q_6	
Гексациклоокта-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$	M_8Q_8	
Гептациклодека-СКК	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$	$\text{M}_{10}\text{Q}_{10}$	

Примечание. Q — кремнекислотный радикал.

полнить еще ряд весьма интересных соединений, например объемными формами, построенными на основе тройных и шестерных колец [13]. Однако эти соединения при силирировании силикатов в чистом виде не выделены и к их идентификации необходимо относиться весьма осторожно.

Возможности применяемого нами метода иллюстрируют данные рис. 2, на котором показана хроматограмма искусственно приготовленной смеси некоторых силирированных кремниевых кислот. Представляется возможным успешно определять низкомолекулярные линейные формы до триполисиликата включительно, а также кольцевые анионы $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$. Хроматограмма снята на хроматографе, снабженном насадочными колонками и катарометром в качестве детектора. При использовании капиллярных колонок и пламенно-ионизационного детектора можно идентифицировать еще ряд соединений, но и в этом случае метод газовой хроматографии позволяет определять силирированные кремниевые кислоты, содержащие не более 12 триметилсилиловых групп в молекуле [13]. Более сложные соединения можно разделять методом тонкослойной хроматографии [12], однако его использование для количественного анализа затруднительно. Отметим, что, несмотря на указанные ограничения, рассматриваемый метод до настоящего времени является практически единственным, дающим количественную информацию о распределении анионных форм в стеклообразных кислоторастворимых силикатах [7].

Собственно хроматографический анализ не вызывает особых затруднений, и точность определения зависит главным образом от качества используемой аппаратуры. Основным источником ошибок является подготовка пробы, в данном случае процесс получения триметилсилиловых эфиров. Действительно, в результате силирирования, которое происходит в кислых средах, могут произойти значительные

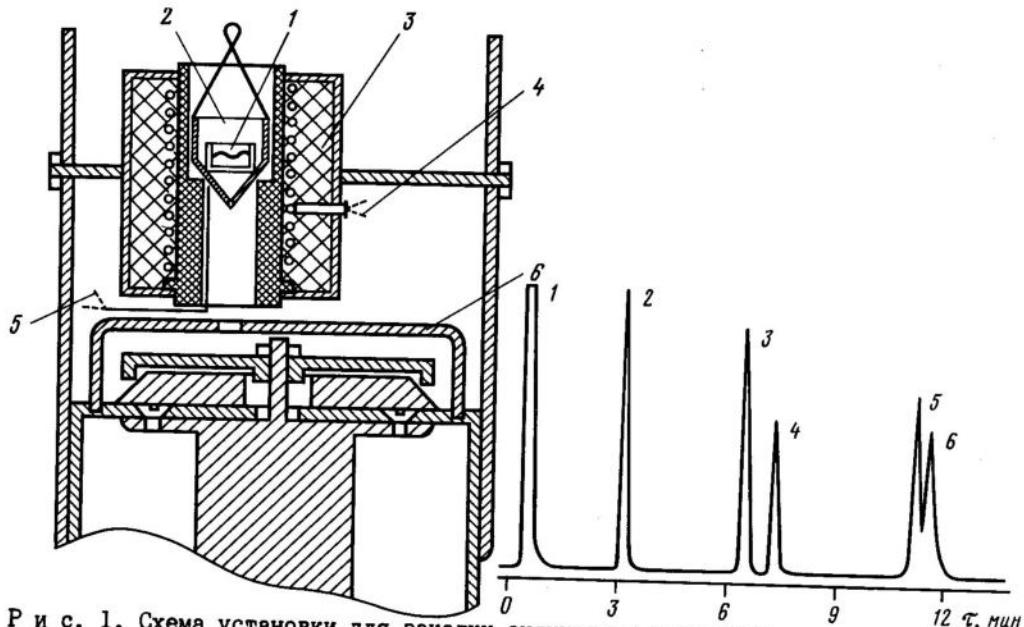


Рис. 1. Схема установки для закалки силикатных расплавов

1 - тигель с расплавом; 2 - тигель с отверстием для разлива расплава; 3 - плашмяба центрифуги; 4, 5 - регулирующая и измерительная термопары; 6 - план-

Рис. 2. Хроматограмма искусственно приготовленной смеси различных силирированных кремниевых кислот

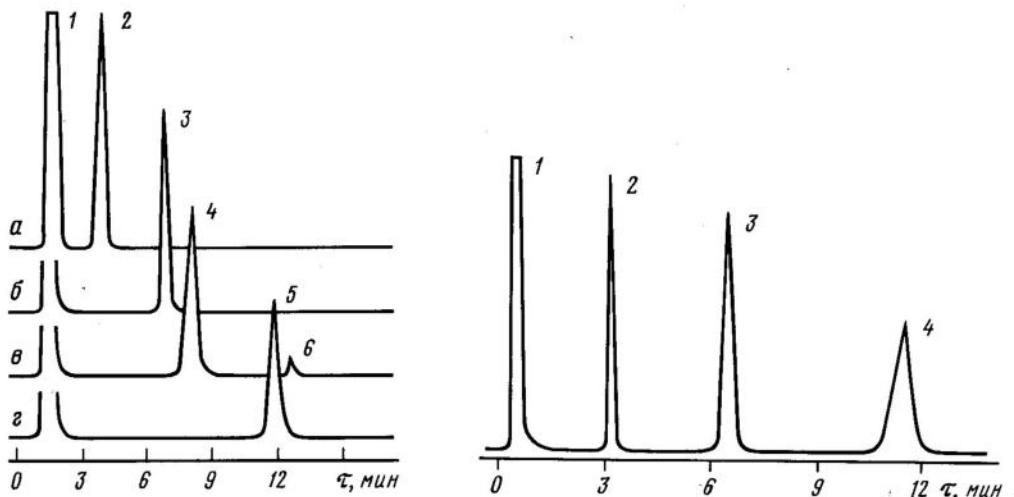
1 - растворитель; 2 - M_4Q ; 3 - M_6Q_3 ; 5 - M_8Q_4 ; 6 - M_6Q_3

изменения анионного состава стекла, вызванные полимеризацией и деполимеризацией кремниевых кислот. В связи с этим работоспособность методики постоянно контролировалась с помощью структурных стандартов – кристаллических силикатов с точно известным анионным составом. Силилирование проводилось в среде пиридина или диметилформамида, силирующим агентом является триметилхлорсилан [6]. Как следует из данных рис. 3, анионы SiO_4^{4-} , Si_{20}^{6-} , Si_{40}^{8-} ₁₂ можно определять количественно, поскольку на соответствующих хроматограммах наблюдаются только пики, отвечающие триметилсилилиловым эфирам орто-, пиро- и циклотетра-кремниевой кислоты. Приведенные хроматограммы получены при силилировании ортосиликата лития (см. рис. 3, а), каламина (б) и высокотемпературной модификации ортосиликата свинца (г), имеющего структуру четверного кольца [4]. В случае псевдоволластонита (см. рис. 3, в), который состоит из кольцевых группировок $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, наблюдается незначительное количество линейного аниона, что свидетельствует о частичном раскрытии тройных кольцевых структур в кислых средах. Следует отметить, что рассматриваемая методика использовалась для препаративного выделения триметилсилилиловых эфиров орто-, пиро- и циклотетра-кремниевых кислот. При этом выход целевых продуктов превышал 95%. Это является дополнительным свидетельством выделения силицированных кремниевых кислот без изменения анионной структуры исходных силикатных фаз. Проверка сохранности блочных структур при силилировании показала, в частности, что в результате разложения эканита образуется (с выходом, близким к количественному) только эфир вида $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_8\text{Si}_2\text{O}_{20}$.

Непосредственному изучению анионного состава стекол системы PbO-SiO_2 методом реакционной газовой хроматографии посвящено ограниченное число работ [5, 11, 17]. Поскольку первая из них носит качественный характер, а остальные выполнены с использованием методики, обладающей низкими метрологическими характеристиками, мы попытались еще раз провести подобные исследования и оценить распределение полианионов с помощью предложенного нами [6] варианта метода реакционной газовой хроматографии. На рис. 4 приведена хроматограмма раствора, полученного при силилировании свинцово-силикатного стекла состава 60 мол. % PbO . Эта хроматограмма в целом типична и качественно может характеризовать анионный состав стекол системы PbO-SiO_2 во всем исследованном интервале составов (80–50 мол. % PbO). Данные приведенной, а также других хроматограмм показывают, что в стеклах системы PbO-SiO_2 присутствуют лишь линейные анионы SiO_4^{4-} , Si_{20}^{6-} и Si_{30}^{8-} ₁₀. Однако после отгонки эфира ортокремниевой кислоты на хроматограмме появляется размытый пик, обладающий очень низкой интенсивностью, который Р.М. Смарт и Ф.Л. Глассер [17] идентифицировали как неподеленную пару шестерное кольцо-цепь.

Количественно изучалось только распределение анионов SiO_4^{4-} и Si_{20}^{6-} . Анализ проводился методом внутреннего стандарта. В качестве стандартного вещества применялся *n*-тридекан. Площадь хроматографического пика определялась электронным интегратором И-02. Нормировочные коэффициенты определены с точностью 1,5 отн.% для SiO_4^{4-} и 2,5 отн.% для Si_{20}^{6-} . Общая ошибка определения не превышает 4 и 6 отн.%.

Зависимость содержания анионов SiO_4^{4-} и Si_{20}^{6-} (температура синтеза 800°C) от состава стекла приведена на рис. 5. Результаты пересчитаны на содержание орто- и пиросиликата свинца. Из данных рис. 5 видно, что во всем исследованном интервале составов суммарное содержание анионов SiO_4^{4-} и Si_{20}^{6-} невелико.

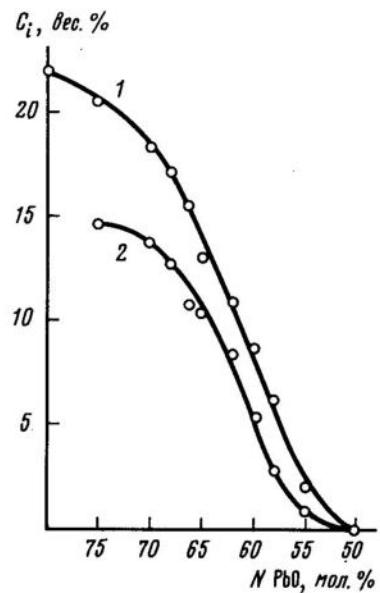


Р и с. 3. Хроматограммы растворов, полученных при силилировании различных силикатов

а - Li_4SiO_4 ; б - каламин; в - псевдоволластонит; г - ломонтит; 1 - растворитель; 2 - M_4Q ; 3 - M_6Q_2 ; 4 - M_6Q_3 ; 5 - M_8Q_4 ; 6 - M_5Q_4

Р и с. 4. Хроматограмма раствора, полученного при силилировании стекла состава $0,6\text{PbO}\cdot 0,4\text{SiO}_2$

1 - растворитель; 2 - M_4Q ; 3 - M_6Q_2 ; 4 - M_8Q_3



Р и с. 5. Содержание Pb_2SiO_4 (1) и $\text{Pb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (2) в стеклах системы PbO-SiO_2

Так, в диапазоне составов от орто- до метасиликата свинца оно не превышает 30% общего содержания кремнезема в стекле, и при 50 мол.% PbO оно практически равно нулю. При увеличении содержания оксида свинца доля низкомолекулярных анионов несколько возрастает, но и в этом случае она не превышает 60%.

Сравнивая полученные данные с результатами Р.М.Смартта и Ф.П.Глассера, а также В.И.Езикова и др., можно сказать, что характер распределения анионов SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ в целом совпадает, но имеются и отличия, связанные в первую очередь с присутствием в системе кольцевых анионов. В частности, упомянутые выше авторы обнаружили в стеклах системы PbO-SiO_2 заметное количество анионов $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$. В наших экспериментах эти соединения отсутствуют. Вероятнее всего, противоречие связано с характеристиками методик, используемых для силилирования стекол, поскольку предложенный нами вариант метода реакционной газовой хроматографии позволяет силилировать силикаты практически без изменения их анионного состава, а метод "прямой силилизации", используемый Р.М.Смарттом и Ф.П.Глассером, допускает некоторые искажения исходной структуры образца. Так, например, при силилировании каламина наряду с основным продуктом (эфир пирокремниевой кислоты) образуется 5,3% эфира циклотетракремниевой кислоты [10].

Данные по распределению анионов SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ не совпадают с результатами расчетов, в частности К.Р.Массона [15], согласно которым концентрационная зависимость содержания низкомолекулярных анионов проходит через максимум, отвечающий, например, для аниона SiO_4^{4-} составу ортосиликата. По нашим данным, для обеих количественно определенных форм наблюдается монотонная зависимость. Это расхождение связано, очевидно, с тем, что в модели К.Р.Массона и близких к ней постулируется наличие в системе только линейных анионов и распределение кремнекислородных группировок описывается вероятностной формулой Бернулли.

Исследование температурной зависимости распределения анионов SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ показало, что с возрастанием температуры доля низкомолекулярных группировок несколько возрастает, однако незначительно. Так, при увеличении температуры от 800 до 900°C различия укладываются в интервал ошибок. При возрастании температуры до 1100°C они становятся более заметными и достигают 12%. Эти зависимости согласуются с полученными ранее данными об уменьшении активности PbO с ростом температуры [8] и свидетельствуют о термической диссоциации высокомолекулярных силикатных анионов. Однако роль ее невелика, и анионный состав расплавленных силикатов определяется в первую очередь изменением их состава.

Таким образом, полученные данные показывают, что низкомолекулярные линейные анионы в расплавах системы PbO-SiO_2 не являются доминирующими. Кольцевые анионы также развиты незначительно. Часть кремнезема, а в области составов 60–50 мол.% PbO его основная часть связана в кремнекислородных группировках, триметилсилиловые эфиры которых не могут быть идентифицированы методом газовой хроматографии вследствие их низкой летучести. Уже одно это позволяет предполагать, что, помимо низкомолекулярных линейных и кольцевых форм, в расплавленных силикатах присутствуют и относительно высокомолекулярные анионы. Однако пока неясно, являются ли они трехмерными структурами, построенными по принципу полимерных молекул, или представляют собой дискретные блочные формы. В настоящее время существует ряд фактов, свидетельствующих в пользу второго предположения. Например, криоскопические измерения в щелочносиликатных расплавах [3] показывают, что кремнезем в них существенно деполимеризован. Об этом же свидетельствуют предварительные результаты, полученные нами при разделении высокомолекулярных триметилсилиловых эфиров методом тонкослойной хроматографии. Вероятнее всего, эти соединения являются олигомерами, имеющими блочное строение. Можно также предположить, что наиболее устойчивыми из них будут пространственно сшитые четверные и шестерные кольца.

Дальнейший прогресс в изучении распределения кремнекислородных анионов в силикатных расплавах может быть связан с разработкой методов разделения сложных триметилсилиловых производных кремниевых кислот.

Литература

1. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии// М.: Химия, 1980. 256 с.
2. Бобылев И.Б., Анфилогов В.Н. Принципы термодинамики силикатных расплавов// Геохимия. 1986. № 2. С. 1059-1072.
3. Бобылев И.Б., Зюзева Н.А., Анфилогов В.Н. Определение среднего числа тетраэдров SiO_4 в полимерных комплексах расплавленных силикатов щелочных металлов// Физика и химия стекла. 1985. Т. 11, № 5. С. 530-535.
4. Гетц И., Хоеббел Д., Викер В. Кремнекислородные группировки в свинцовосиликатном стекле и их упорядочение в процессе кристаллизации // Там же. 1975. Т. 1, № 5. С. 450-452.
5. Езиков В.И., Пасищник С.В., Чумарев С.К. и др. Применение химического метода для исследования анионного распределения в силикатных стеклах // Вестн. Львов. политехн. ин-та. 1983. № 171. С. 17-20.
6. Калмычков Г.В. Определение анионного состава силикатов методом реакционной газовой хроматографии // ЖАХ. 1982. Т. 37. С. 1247-1250.
7. Калмычков Г.В., Альмухамедов А.И. Методические вопросы прямого изучения полимерных равновесий в силикатных системах // Физико-химические модели петrogenеза и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1984. С. 169-176.
8. Charette G.G., Flengas S.N. Thermodynamic properties of PbO-SiO_2 alags by emf measurements // Canad. Met. Quart. 1968. Vol. 7, N 4. P. 191-199.
9. Garzo G., Hoebbel D. Gas chromatographic retention characteristics of trimethylsilylated anions // J. Chromatogr. 1976. N 119. P. 173-179.
10. Gotz J., Masson C.R. Trimethylsilyl derivatives for the study of silicate structures. Pt 2. Orthosilicate, pyrisilicate and ring. Silicates // J. Chem. Soc. A. 1971. N 4. P. 686-688.
11. Gotz J., Hoebbel D., Wieker W. On the constitution of silicate groupings in binary lead silicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1976. Vol. 22, N 2. P. 391-398.
12. Hoebbel D., Wieker W. Über die dünnsschichtchromatographische Trennung trimethylsilierte Kieselsäuren // Ztschr. anorg. Chem. 1974. Bd. 405, N 5. S. 163-166.
13. Hoebbel D., Garzo G., Engelhardt C. et al. Untersuchung der Kondensationsreaktionen der mono-, di- und ^{29}Si -NMR-spektroskopie // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1979. Bd. 450, N 3. S. 5-20.
14. Lents S.W. Silicate minerals as source of trimethylsilyl silicates and silicate analysis of sodium silicate solutions // J. Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. P. 574-579.
15. Masson C.R., Smith J.B., Whiteway C.F. Activities and ionic distribution in liquid silicates: application of polymer theory // Canad. J. Chem. 1970. Vol. 48, N 9. P. 1456-1464.
16. Seifert F., Mysen B.O., Virgo D. Structural similarity between melts and glass relevant to petrological processes // Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. 1980/1981. P. 300-301.
17. Smart R.M., Galasser F.P. Silicate anion constitution of leadsilicate glasses and crystals // Phys. and Chem. Glasses. 1978. Vol. 19, N 5.
18. Pretnar B. Beitrag zur Ionenhourieder Silicat schemelren // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1968. Bd. 72. S. 773.
19. Waseda I., Suito H. The structure of molten alkali metal silicates // Trans. Iron and Steel Inst. Jap. 1979. Vol. 17. P. 84-91.

М.В.Боголепов, М.Б.Эпельбаум

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВОВ ПЕРВЫХ ВЫПЛАВОК
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

При определении поверхности ликвидуса в силикатных системах обычно применяется закалочный метод с последующим анализом полученных при определенных параметрах фаз (например, [4]). С появлением рентгеновских микроанализаторов возникла новая возможность прямого определения жидкой фазы, равновесной с твердой [2]. Однако и в этом случае проводится анализ равновесной жидкой фазы, для образования которой требуется длительное время.

Новым шагом в этой области явилась работа [1], где показано, что и неравновесные эксперименты по плавлению несут информацию о ликвидусных отношениях в системе. Опыты, проведенные по этой диффузионной методике, значительно сокращают число и время экспериментов. На описании метода мы останавливаться не будем, отметим лишь, что на контакте двух изучаемых минералов диффузионным путем образуется пленка расплава, отражающая и состав эвтектики. Однако данная методика предполагает изучение бинарных систем. В этой статье предлагается метод определения составов первых выплавок в многокомпонентных флюидно-магматических системах, который отличается также и от закалочного метода своей экспрессностью.

При изучении состава нонвариантной точки по диффузионной методике в системе альбит-ортоклаз в одном из опытов при $P_{H_2O} = 1$ кбар мы обратили внимание на то, что вся поверхность минералов (а не только зона их контакта) после опыта оказалась оплавленной. Определенный на микроанализаторе состав пленок расплава оказался одинаковым. Более того, этот состав был таким же, что и состав нонвариантной точки, определенной по диффузионному профилю. Мы предположили, что формирование пленки расплава на поверхности минералов происходило при помощи компонентов, перенесенных через флюид. Для проверки этого предположения были поставлены опыты, где альбит и ортоклаз, изолированные друг от друга, находились в одной большой ампуле с раствором. После опыта на их поверхности также образовалась пленка расплава, аналогичная по составу нонвариантной точке.

Далее мы усложнили систему и провели ряд экспериментов при $P_{H_2O} = 1$ кбар в системе кварц (Q)-альбит (Ab)-ортоклаз (Or). Результаты этих опытов показывают, что на поверхности минералов происходит образование пленок расплава:

на поверхности альбита - $Ab_{36,7}^{Or}24^{Q}_{39,3}$,

на поверхности ортоклаза - $Ab_{37,4}^{Or}24,6^{Q}_{38}$,

по данным [4] - $Ab_{38}^{Or}25^{Q}_{37}$.

На поверхности кварца пленка расплава имеет очень малую толщину, из-за чего корректно проанализировать ее состав оказалось невозможно.

Этот эксперимент ставился следующим образом. Предварительно убрав острые края у зерен минералов, помещали их в одну ампулу, заполняли ее раствором и заваривали. Нагревали в две ступени. $P = \text{const} = 1$ кбар. Сначала нагревали до температуры ниже точки минимума, выдерживали некоторое время, пока происходило растворение. В нашем случае эта экспозиция составляла 1-3 сут. Затем поднимали

ли температуру до значений выше точки минимума примерно на 100°C , и за 1-2 сут в зависимости от температуры опыта происходило формирование пленок расплава (рис. 1).

Мы предполагаем следующую этапность образования пленок расплава на минералах: 1) растворение кристаллов и перенос компонентов растворенных минералов через флюид от одних к другим; 2) взаимодействие данного флюида (растворенных в нем компонентов) с поверхностью минерала и появление на ней пленки расплава.

Согласно правилу фаз, в надликвидусной области в равновесии с минералами может быть лишь одна жидккая фаза – эвтектическая. Однако в некоторых наших опытах состав пленки отличался от эвтектического. Это происходило вследствие того, что минералы в ходе опыта оплавляются, новых поступлений компонентов во флюид не происходит, пленка расплава обогащается компонентами "своего" минерала. Кроме того, неровности поверхности образца затрудняют анализ. Поэтому для определения составов первых выплавок по предлагаемому методу следует: а) не анализировать поверхность образца, хотя это и значительно быстрее, а предварительно распиливать этот образец перпендикулярно поверхности, определяя профиль составов всей пленки расплава стекла в глубину; б) для поддержания необходимого состава флюида требуется постоянное поступление компонентов во флюид, что достигается постановкой опыта с градиентом температуры в ампуле, где при температуре ниже солидуса находится шихта из минералов исследуемой системы, а в зоне с температурой выше солидуса – минералы (рис. 2).

Нами проведены опыты по определению состава эвтектики в системе $\text{Q}-\text{Ab}-\text{Or}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ кбар. Температура в холодном конце ампулы 600°C (шихта), в горя-



Рис. 1. Фотография распиленного образца после опыта; никели скрещены

1 – пленка расплава; 2 – кристаллы; мощность остеекованной зоны 80 мкм

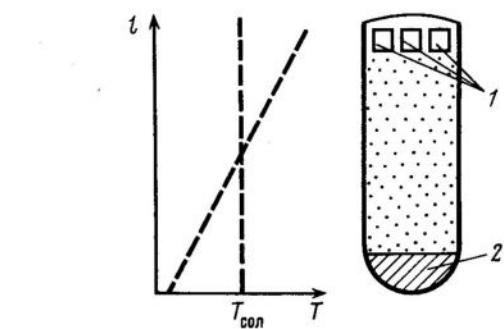


Рис. 2. Схема опыта

1 – образцы минералов ($T > T_{\text{сол}}$);
2 – шихта из тех же минералов ($T < T_{\text{сол}}$)

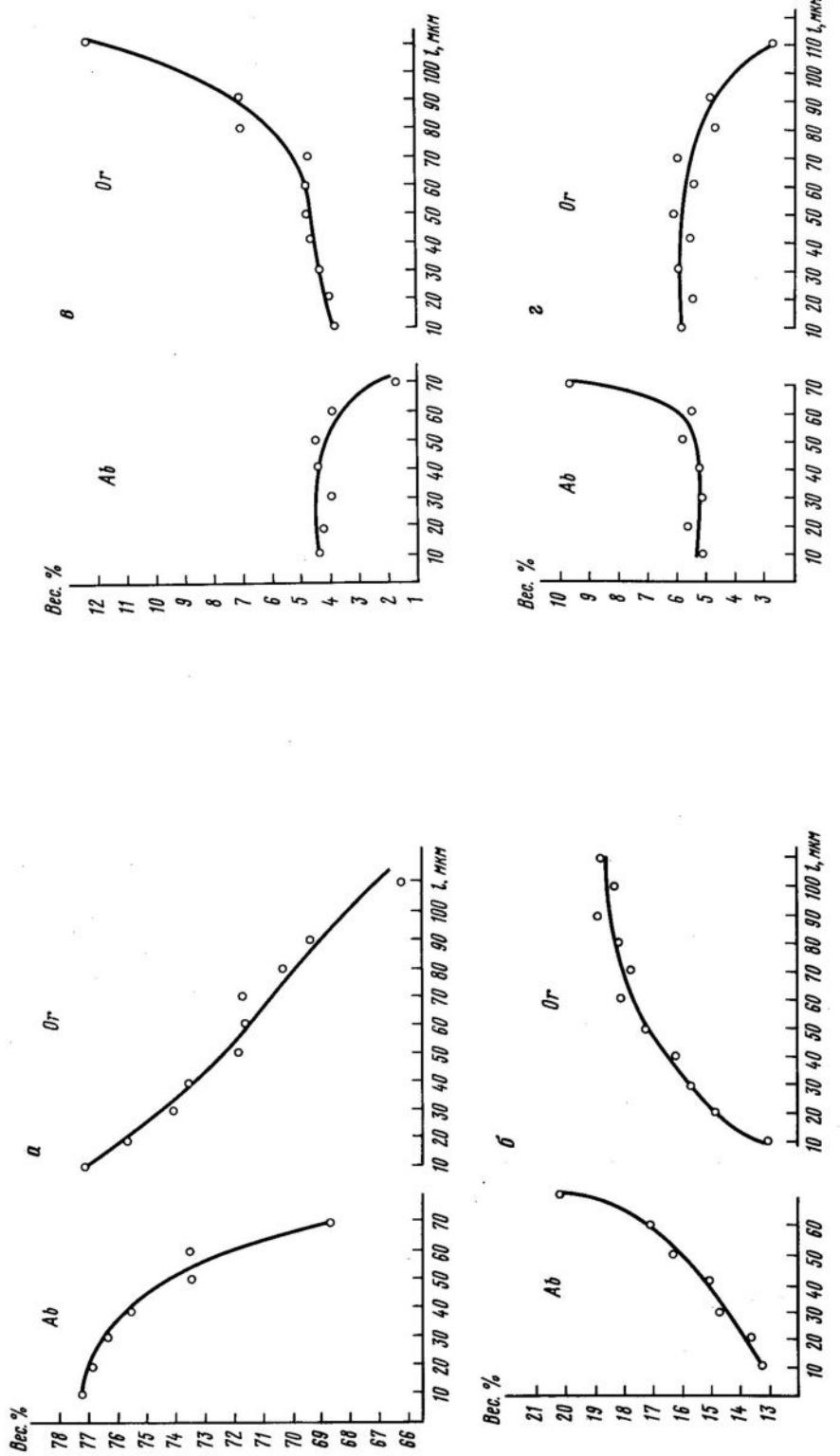


Рис. 3. Кривые диффузионного распределения компонентов на оплавленной поверхности альбита и ортоклаза; $P_{H_2O} = 5$ кбар, $t = 700-800^\circ\text{C}$; $\tau = 14$ ч
Диффузионные профили распределения: а - SrO, б - Al₂O₃, в - K₂O, г - Na₂O

чем - 680-700⁰C (образцы). На графиках (рис. 3) представлены диффузионные профили распределения компонентов, полученные на альбите и ортоклазе. На поверхности кварца видно появление стекла, но этот слой очень тонкий.

Из графиков следует, что внешняя часть расплава, контактирующая с флюидом, имеет на Ab и Or почти одинаковый состав. Незначительное расхождение состава в пограничном слое стекла на Ab и Or (десятые доли процента), по-видимому, зависит от используемого метода и лежит в пределах точности определения рентгеновского микронализатора. Поэтому мы взяли средние значения (в вес. %): Na₂O - 5,7; K₂O - 4,0; Al₂O₃ - 13,2; SiO₂ - 77,1; пересчет дает следующий минеральный состав эвтектики: Ab₄₈Or_{23,5}Q_{28,5}, а в глубину кристалла распределение компонентов имеет диффузионный характер. Поэтому можно заключить, что данный прием позволил получить постоянный приток компонентов, диффундирующих из флюида в кристалл, т.е. шихта, растворяющаяся в ходе опыта, поставляет компоненты во флюид в достаточном количестве. Дополнительные эксперименты показывают, что без обеспечения притока компонентов формирование пленки расплава происходит в условиях систематического снижения их концентрации во флюиде, поэтому профили распределения компонентов имеют иной характер и на границе с флюидом на разных минералах состав стекол различен.

Преимущества данного метода заключаются в его экспрессности, в обеспечении (благодаря "питанию" через раствор) присутствия всех компонентов многокомпонентной системы в зоне образования расплава. Снимаются трудности, связанные с обеспечением зоны контакта многокомпонентных систем, с необходимостью контроля за равновесием и т.д.

Относительно влияния перегрева на изменение состава стекла следует отметить, что в опытах, проведенных при 1 кбар и превышении T_{оп} над T_{соль} до 150⁰, практически не происходило изменения состава первых выплавок. В опытах при 5 кбар сильного перегрева допускать не следует, так как при высоком давлении плавление идет быстрее и образцы полностью проплавляются.

Сравнение полученных результатов с данными [3], полученными классическим методом, убеждают в том, что результаты в пределах точности определения практически идентичны, т.е. предложенный метод вполне работоспособен.

В заключение необходимо заметить, что особенности плавления пористой минеральной системы в условиях флюидного потока не только дают возможность определения состава эвтектик - важнейших элементов диаграмм плавкости, но и создают предпосылки для экспериментального изучения мигматизации и процессов магматического замещения, для которых частичное плавление в присутствии флюида является определяющим процессом.

Литература

1. Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С., Кузнецов А.Д. Диффузионная методика изучения ликвидусных отношений в гидротермальных условиях // Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре. М.: Наука, 1982. С. 203-206.
2. Kushiro I. Determination of liquidus relations in synthetic silicate systems with electron probe analysis: the system forsterite-diopside-silikat at 1 atmosphere // Amer. Miner. 1972. Vol. 57. P. 1260-1271.
3. Luth W.C., Jahns R.N., Tuttle O.F. The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars // J. Geophys. Res. 1964. Vol. 69. P. 759-773.
4. Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O // Geol. Soc. Amer. Mem. 1958. Vol. 74. P. 1-153.

С.Н.Шилобреева, А.Л.Портнягин
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕГАЗАЦИИ МАГМ
ПРИ ИХ ПОДЪЕМЕ К ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ
(на примере системы альбит- H_2O-CO_2)

Пути дегазации магм при их движении к поверхности Земли определяются условиями насыщения магматических расплавов главными летучими компонентами магматических систем - H_2O и CO_2 , а также их фракционированием между жидкой, кристаллической и газовой фазами в широкой области давлений и температур.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по растворимости как H_2O , так и CO_2 , а также по их совместной растворимости в силикатных расплавах при высоких температурах и давлениях. Однако в основном эксперименты были проведены без определения состава равновесной с расплавом паровой фазы ($H_2O + CO_2$). Лишь небольшая часть данных характеризует совместную растворимость H_2O и CO_2 в присутствии паровой фазы известного состава. Наиболее изучена система альбит- H_2O-CO_2 с равновесием кристаллы-расплав-пар в области давлений от 3 до 20 кбар и в интервале температур 750-1200°C [4,8]. Эти данные могут служить основой для построения поверхности насыщения силикатных расплавов водой и двуокисью углерода.

Модели, описывающие равновесия силикатный расплав- H_2O и силикатный расплав- CO_2 , неоднократно приводились в работах К.Бернэма [9,10], Э.Столпера [16], Д.Никольса [13], Ф.Спера [14,15], В.Н.Анфилогова [1] и других исследователей. Однако эти модели не описывают экспериментальные данные по совместной растворимости H_2O и CO_2 в широком диапазоне составов флюидов, температур и давлений (рис. 1). В области, где концентрация CO_2 во флюиде велика, представляющей наибольший интерес для геологии, наблюдается отклонение экспериментальных результатов от данных, рассчитанных согласно моделям К.Бернэма [10] и Ф.Спера [14], в области как двухфазного, так и трехфазного равновесия. Таким образом, перенесение моделей, предложенных для описания равновесий в системах силикат- H_2O и силикат- CO_2 , на равновесие силикатный расплав- H_2O-CO_2 может привести к неправильным представлениям о составах расплавов и равновесной с ними газовой фазы.

Задачей данной работы является термодинамический анализ равновесий силикат- H_2O-CO_2 на основе системы альбит- H_2O-CO_2 . Построение поверхности насыщения силикатных расплавов H_2O и CO_2 позволило рассмотреть основные закономерности дегазации магм при их подъеме к поверхности Земли.

Наблюдаемые отклонения экспериментальных результатов в системе альбит- H_2O-CO_2 от данных, рассчитанных согласно термодинамическим моделям, могут быть объяснены неидеальностью смешения компонентов во флюидной фазе [4], что ставит под сомнение применимость существующих уравнений состояния [11] для сложных надкритических флюидов и, таким образом, не позволяет моделировать равновесия в системе силикат- H_2O-CO_2 в области давлений и температур, важной для геологов. Другим объяснением наблюдаемых отклонений экспериментальных данных от модельных может быть возрастание коэффициентов активности CO_2 в расплаве в присутствии H_2O , что связано со сменой механизмов растворения летучих компонентов в расплаве [5]. С позиций структурно-термодинамического подхода существующие закономерности растворения H_2O и CO_2 в расплаве альбита могут быть объяснены сменой следующих механизмов растворения:

H_2O (пар) = H_2O (расплав), H_2O (пар) + O^- (расплав) = $2OH^-$ (расплав);
 CO_2 (пар) = CO_2 (расплав), CO_2 (пар) + O^- (расплав) = CO_3^{2-} (расплав);
т.е. растворение в молекулярной форме заменяет взаимодействие H_2O и CO_2 с кислородом расплава с образованием групп OH^- и карбонат-иона или наоборот.

С помощью такого подхода были построены два Т-Р сечения поверхности насыщения расплава альбита H_2O и CO_2 при давлении 7 кбар и температурах 850 и 950°C. Однако дальнейший анализ показал, что недостаток экспериментальных данных по совместной растворимости H_2O и CO_2 в расплаве альбита в широком интервале давлений и температур не позволил с помощью такого метода построить полную поверхность насыщения расплава альбита H_2O и CO_2 в широком интервале температур и давлений. Поэтому при моделировании равновесий силикат- H_2O-CO_2 в настоящее время вполне правомерно и рационально использование эмпирических зависимостей, выведенных на основании экспериментальных данных.

Растворение H_2O и CO_2 в зависимости от состава равновесной с расплавом паровой фазы при давлении 7 кбар может быть описано с помощью следующих эмпирических соотношений (см. рис. 1):

$$\frac{\overset{o}{X_H^m} - \overset{o}{X_H^v}}{\overset{o}{X_H^m} - \overset{o}{X_H^v}} = 1 - \left(1 - \frac{X_H^v}{\overset{o}{X_H^v}}\right)^4; \quad (1)$$

$$\frac{X_C^m}{\overset{o}{X_C^m}} = 2,24 \left(1,44 - \frac{X_C^v}{\overset{o}{X_C^v}}\right) \frac{X_C^v}{\overset{o}{X_C^v}}, \quad (2)$$

где $\overset{o}{X_H^m}$ - мольная доля H_2O в расплаве при $CO_2/(CO_2+H_2O)=0$; X_H^m , X_C^m - мольные доли H_2O и CO_2 с расплавом; $\overset{o}{X_H^v}$, $\overset{o}{X_C^v}$ - мольные доли H_2O и CO_2 на поверхности насыщения расплав-пар-кристаллы ($L + V + S$); X_H^v , X_C^v - мольные доли H_2O и CO_2 в паре; $\overset{o}{X_H^v}$, $\overset{o}{X_C^v}$ - мольные доли H_2O и CO_2 в паре в области равновесия расплав-пар-кристаллы ($L + V + S$).

Поскольку большинство имеющихся в литературе экспериментальных данных по совместной растворимости H_2O и CO_2 в силикатных расплавах не связано с составом равновесной паровой фазы, на рис. 2 представлены рассчитанные по формулам (1) и (2) зависимости мольной доли H_2O (см. рис. 2, а) и CO_2 (см. рис. 2, б) в расплаве от исходного состава в летучей части системы.

Предложенная зависимость (1) не описывает имеющиеся экспериментальные данные [12] по растворимости H_2O в расплаве альбита в присутствии CO_2 при давлении 20 кбар и температуре 1450°C (см. рис. 2, а). Поверхность насыщения расплавов H_2O и CO_2 имеет сложный вид. Поэтому для описания растворимости H_2O в расплаве в присутствии CO_2 в широкой области температур и давлений может быть использована следующая зависимость:

$$X_H^m = \overset{o}{X_H^m} + (\overset{o}{X_H^m} - \overset{o}{X_H^v}) \sqrt{X_H^v - \overset{o}{X_H^v}} / \sqrt{1 - \overset{o}{X_H^v}}. \quad (3)$$

Зависимость (3) (см. рис. 2) описывает имеющиеся экспериментальные данные при температурах выше солидуса "сухого" альбита, при более низких температурах она учитывает данные по растворению H_2O и CO_2 в области трехфазного равновесия расплав-пар-кристаллы.

Зависимость растворимости CO_2 в расплаве от состава равновесного пара может быть использована для описания фракционирования CO_2 в присутствии H_2O между

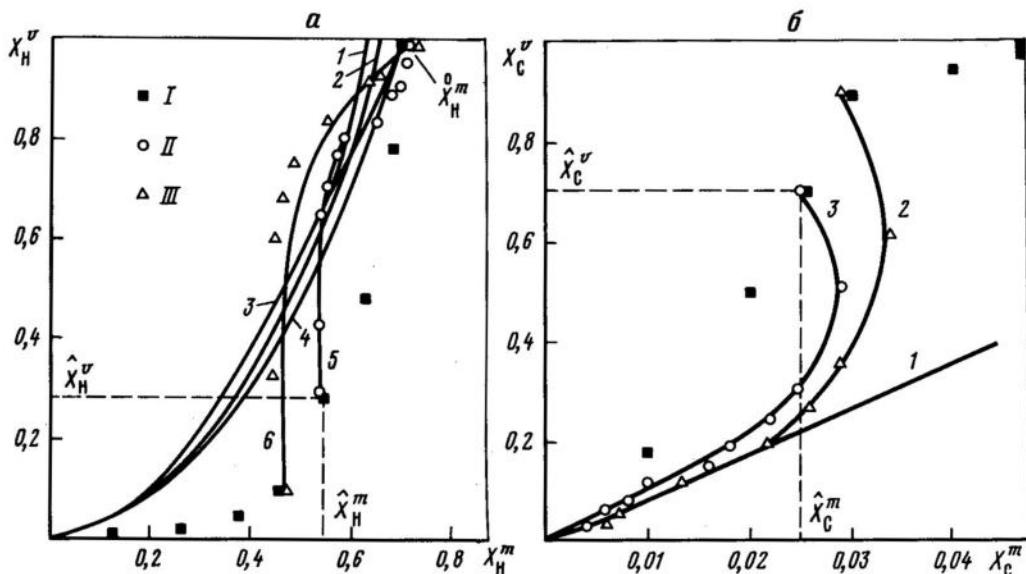


Рис. 1. Экспериментальные (I-III) и расчетные (1-4) зависимости растворимости H_2O (а) и CO_2 (б) в расплаве альбита

1 - в области равновесия расплав+пар+криSTALLы [5]; II, III - в области равновесия расплав+пар при температуре 850 и 950°C соответственно [8]; а - расчетные кривые для H_2O : 1, 2 - при температуре 1100 и 700°C соответственно, согласно [10], 3, 4 - при температуре 700 и 1100°C соответственно, согласно [15]; 5, 6 - согласно зависимости (1) при температуре 850 и 950°C; б - расчетные кривые для CO_2 : 1 - согласно закону Генри [14], 2, 3 - согласно зависимости (2) при температуре 950 и 850°C

ду расплавом и паровой фазой в широком интервале температур и давлений (см. рис. 2, б).

Составы сосуществующих фаз при данной температуре и давлении можно рассчитать на основе эмпирических соотношений (2) и (3) для валового состава системы X_1 и соотношений для фазового состава (мольных долей сосуществующих фаз):

$$X^K = \sum_i X_i^K / \det \| X_i^K \|, \quad (4)$$

где X_i^K - алгебраическое дополнение элемента X_i^K в матрице $\| X_i^K \|$; индексы i и K означают принадлежность к парциональной величине i -го компонента в фазе K .

Полученные зависимости (2)-(4) совместно с данными по составам равновесных фаз в области трехфазного равновесия расплав-пар-криSTALLы (\hat{X}_H^m , \hat{X}_C^m , \hat{X}_H^v , \hat{X}_H^w) позволили рассчитать изменения состава расплава и равновесного с ним пара при адиабатической декомпрессии.

Построение адиабат декомпрессии (зависимостей температуры, фазового состава системы и состава фаз от давления) при заданных начальных условиях T , P , X_1 велось следующим образом. Запишем приращение энталпии закрытой системы:

$$dH = VdP + TdS, \quad (5)$$

здесь H , S , V - мольные энталпии, энтропия и объем системы. С другой стороны, с использованием стандартных термодинамических определений имеем

$$dH = X_1^K X^K [C_{P,i}^K dT + (V_i^K + h_i^K) dP] + H_i^K d(X_i^K X^K), \quad (6)$$

где C_P - теплоемкость; h - тепло изотермического сжатия A_i^K - парциальная моль-

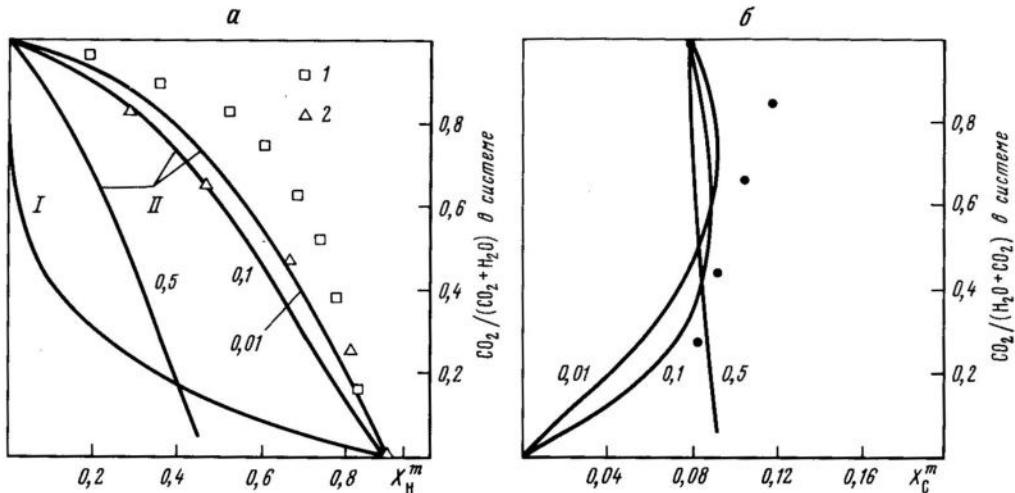


Рис. 2. Зависимость растворимости H_2O и CO_2 в расплаве альбита от состава летучей части системы при давлении 20 кбар

а - экспериментальные данные по растворимости H_2O ; 1. - в области равновесия $\text{L} + \text{V} + \text{S}$ [5], 2 - в области равновесия $\text{L} + \text{V}$ [12]; I - расчетные данные по зависимости (1), II - то же по зависимости (3); б - экспериментальные данные (точки) по растворимости CO_2 в области равновесия $\text{L} + \text{V}$ [12]; кривые - расчетные данные по зависимости (2); цифры у кривых - мольная доля альбита в системе X_A

ная величина A_i -го компонента в фазе k и принято соглашение о суммировании по повторяющимся индексам.

Для адиабатического процесса ($dS = 0$) из (5), (6) имеем

$$[X_i^K X_{iP,i}^K + H_i^K (\partial X_i^K X_i^K / \partial T)]_P dT = -[X_i^K X_{i,i}^K + H_i^K (\partial X_i^K X_i^K / \partial P)]_T dP. \quad (7)$$

Используя (2)-(4), (7), можно явно представить $(\partial T / \partial P)_S$ как функцию T , P . Невысокая точность входных параметров, однако, затрудняет непосредственное численное интегрирование (2)-(4), (7) для получения $T(P)$, $X_i^K(P)$, $X^K(P)$. В [3] был предложен более простой приближенный метод построения адиабат с помощью введения функции теплосодержания системы

$$Q(P, T) = H(P, T) - [H_i^K]_0 [X_i^K]_0^0, \quad (8)$$

где $[...]_0$ и $[...]_0^0$ отвечают значениям величин при условиях P , T_0 и P_0 , T_0 . Используя (5), (8), можно получить [3]

$$Q(P) = Q(P_0) - \int_{P_0}^P [X_i^K X_i^K]_0^0 dP + \int_{P_0}^P (v - [X_i^K X_i^K]_0^0 [v_i^K]_0) dP. \quad (9)$$

Метод состоит в том, что зависимость теплосодержания системы от давления из (9) заменяется на

$$Q(P) = Q(P_0) - \int_{P_0}^P [X_i^K X_i^K]_0^0 [h_i^K]_0 dP, \quad (10)$$

а изменение теплосодержания с температурой при постоянном давлении, согласно закону Гесса [2], определяется

$$Q(P, T) = [X_i^K X_i^K]_0^0 C_{P,i}^K (T - T_0) + H_i^K (X_i^K X_i^K - [X_i^K X_i^K]_0^0). \quad (11)$$

Температура и фазовый состав системы на каждом уровне по давлению определяются по заданному $Q(P, T)$ из (11) методом итерации численно. Величина Q задается по (10) с помощью введения аппромаксионных зависимостей $[h_i^k]_0$ [3]:

$$[h_i^k]_0 = f(P). \quad (12)$$

Следует подчеркнуть, что h_{i0}^k весьма слабо зависит от температуры T_0 при давлениях более 2 кбар.

Для оценки погрешности, вносимой при использовании данного алгоритма, представим объем системы в виде

$$V = X_i^k X^k [v_i^k]_0 - [X_i^k X^k]^0 \ln(T/T_0). \quad (13)$$

При этом мы заменили парциальные теплоты изотермического сжатия компонентов в фазах h_i^k на соответствующие теплоты чистых фаз h_{i0}^k , имеющие тот же порядок величины (рис. 3). Отсюда для Q имеем

$$Q = Q(P_0) - [X_i^k X^k]^0 \int_{P_0}^P [h_i^k]_0 (1 + \ln T/T_0) dP + \int_{P_0}^P v_{i0}^k (X_i^k X^k - [X_i^k X^k]^0) dP. \quad (14)$$

Если учесть, что изменение температуры адиабаты составляет не более 100° [7], то получим $\ln T/T_0 \leq 0,01$. Таким образом, погрешность проведенной нами в (13) замены составляет 2-3 отн.% (см. рис. 3) по теплосодержанию. Последний интеграл в (14) дает по оценкам [7] не более 10 отн.% погрешности по теплосодержанию. Итак, суммарная погрешность метода не превышает примерно 10-12 отн.% ошибки по теплосодержанию.

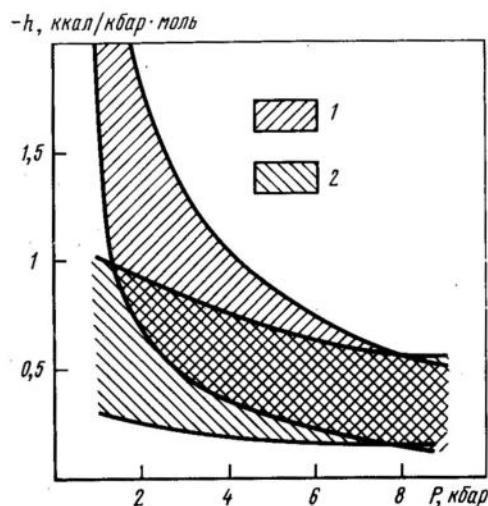


Рис. 3. Парциальная мольная теплота изометрического сжатия H_2O для надкритического флюида (1) и расплава (2) в интервале температур 500-1500°C; расчет согласно [6,10]

Значения термодинамических параметров и аппромаксионные зависимости (12) при расчете адиабат принимались такими же, как в [3], а алгоритм расчета состава сосуществующих фаз в области трехфазных равновесий – как в [7]. Рассчитанные адиабатические сечения температуры и состава сосуществующих фаз в системе альбит- H_2O-CO_2 представлены на рис. 4.

Можно указать на следующие закономерности изменения температурного режима, содержания H_2O и CO_2 в расплаве и газовой фазе при подъеме к поверхности Земли.

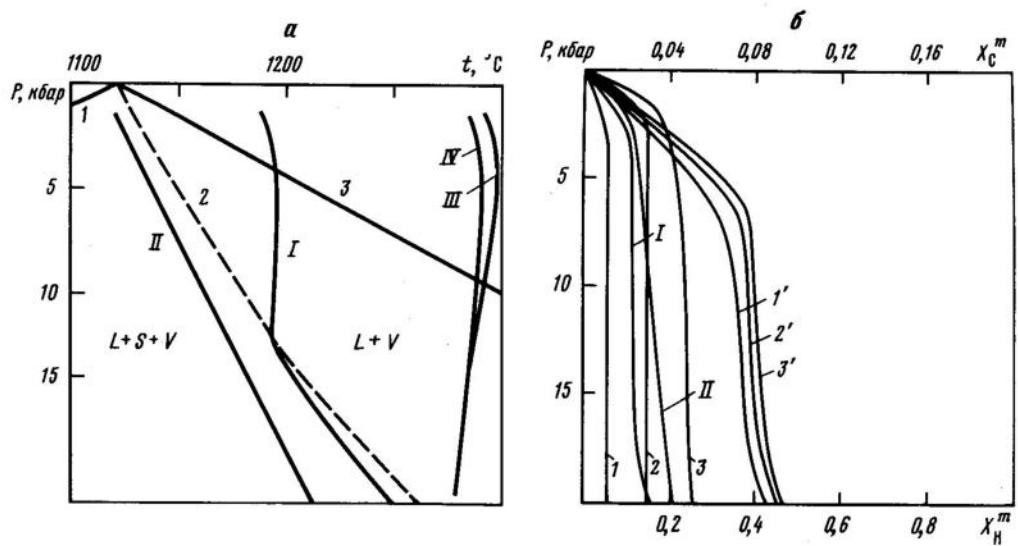


Рис. 4. Адиабаты декомпрессии в системе альббит- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

а - Т-Р сечения: I-III - температуры адиабат для различных начальных теплосодержаний системы при $X_A = 0,7$, $(X_A = 1-X_H-X_C)$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,7$, IV - температура на адиабате при $X_A = 0,5$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,7$; 1, 3 - "мокрый" и "сухой" солидусы альбита соответственно, 2 - граница области дегазации системы при $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,7$, $X_A = 0,7$; б - состав расплава на адиабатах: I, II - для адиабат на рис. 4,а при $X_A = 0,7$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,7$; 1-3 - для адиабат при $t > 1300^\circ\text{C}$: 1 - $X_A = 0,8$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,7$, 2 - $X_A = 0,8$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,3$, 3 - $X_A = 0,5$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,5$; 1' - 3' - кривые для CO_2 ; в - состав равновесного пара на адиабате: I - для адиабаты I рис. 4,а 1-3 - для адиабат при $t > 1300^\circ\text{C}$: 1 - $X_A = 0,8$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,7$, 2 - $X_A = 0,8$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,3$, 3 - $X_A = 0,5$, $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0,5$

- Изменение температуры незначительно при давлениях выше 2 кбар (см. рис. 4,а).
- При давлениях выше 2 кбар концентрация воды в расплаве остается практически постоянной, как и при изотермической декомпрессии, но существенно зависит от доли силиката в системе, т.е. от начальных условий отделения расплаво-флюидной смеси, испытывающей декомпрессию (см. рис. 4,б).
- Дегазация расплавов во всей области давлений приводит к равномерному уменьшению в них концентрации CO_2 (см. рис. 4,б).

4. При давлениях выше 2 кбар газовая фаза существенно обогащена CO_2 , что качественно отвечает модели изотермической декомпрессии (см. рис.4,в).

Литература

1. Анфилогов В.Н., Бобылев И.Б. Термодинамический анализ растворения воды в силикатных расплавах // Геохимия. 1985. № 9. С. 1277-1285.
2. Буд Е., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 1981. 199 с.
3. Кадик А.А., Френкель М.Я. Декомпрессия пород коры и верхней мантии как механизм образования магм. М.: Наука, 1982. 120 с.
4. Кадик А.А., Эггер Д.Х. Режим воды и углекислоты при образовании и дегазации кислых магм // Геохимия. 1976. № 8. С. 1167-1175.
5. Кадик А.А., Шилобреева С.Н., Портнягин А.Л. Термодинамическая модель растворения воды и CO_2 в магматических расплавах // Там же. 1982. № 12. С. 1660.
6. Мельник Ю.П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петrogenеза. Киев: Наука. думка, 1978. 152 с.
7. Портнягин А.Л., Френкель М.Я., Кадик А.А. Термодинамический анализ декомпрессионного плавления на примере системы $\text{Ab}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$: Фракционирование летучих при эволюции областей частичного плавления // Геохимия. 1987. № 1. С. 3-16.
8. Шилобреева С.Н. Растворимость двуокиси углерода в расплавах основного и кислого составов и условия ее отделения от магм в вулканических областях: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1984. 28 с.
9. Burnham C.W. Water and magmas: a mixing model // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. Vol. 39, N 8. P. 1077-1084.
10. Burnham C.W., Davis N.F. The role of H_2O in silicate melts: II. Thermo dynamic and phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}$ to 10 kilobars, 700° to 1100°C // Amer. J. Sci. 1974. Vol. 274, N 8. P. 902-940.
11. Kerrick D.M., Jacobs G.K. A modified Redlich-Kwong equation for H_2O , CO_2 and $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ mixtures at elevated pressures and temperatures // Ibid. 1981. Vol. 281, N 6. P. 768-787.
12. Mysen B.O. The role of volatiles in silicate melts: solubility of carbon dioxide and water in feldspar, pyroxene, and feldspathoid melts to 30 kb and 1625°C // Ibid. 1976. Vol. 276, N 8. P. 969-996.
13. Nicholls J. A simple thermodynamic model for estimating the solubility of H_2O in magmas // Contrib. Mineral. and Petrol. 1980. Vol. 74, N 2. P. 211-220.
14. Spera F.J. Carbon dioxide in petrogenesis: III. Role of volatiles in the ascent of alkaline magma with special reference to xenolith-bearing mafic lavas // Ibid. 1984. Vol. 88, N 3. P. 217-232.
15. Spera F.J., Bergman S.C. Carbon dioxide in igneous petrogenesis: I. Aspects of the dissolution of CO_2 in silicate liquids // Ibid. 1980. Vol. 74, N 1. P. 55-66.
16. Stolper E. The speciation of water in silicate melts // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. Vol. 46, N 12. P. 2609-2620.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ

УДК 552.12:541.183

А.Р. Котельников, З.А. Котельникова
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ФЛЮИДА

Одним из основных источников информации о свойствах эндогенных флюидов являются включения минералообразующих сред, по которым определяются температура, давление, плотность и состав маточных растворов. Экспериментально флюидные включения изучались достаточно широко [1,5]. Эти работы посвящены важным вопросам достоверности определения температур гомогенизации, учету давления, выяснению механизма образования включений. Однако до сих пор высказываются сомнения относительно природы законсервированного раствора. Некоторые авторы полагают, что включения не отражают в полной мере среду, в которой происходила кристаллизация. Поэтому вопрос об адекватности отражения состава исходного раствора флюидным включением - один из основных в термобарогеохимии. Кроме того, тормозом в развитии методов термобарогеохимии является отсутствие экспериментальных данных по Р-В-Т свойствам флюидных систем.

В 1980 г. К.Шелтон и П.Орвиль [11] опубликовали результаты опытов, где кристаллы кварца, подвергнутые предварительному одноосному сжатию, выдерживались в дистиллированной воде при 600°C и 2 кбар. После опыта вдоль залеченных трещин были обнаружены включения воды с плотностью, соответствующей условиям опыта. Этот новый способ "отбора проб" флюида в условиях опыта был развит далее в цикле работ других исследователей [6,14], показавших, что включения захватывают представительные порции раствора. Таким образом, существует еще один метод изучения фазовых равновесий флюидных систем. Этот же подход к синтетическому флюидному включению как своеобразному пробоотборнику был применен в данной работе. В нашу задачу входило изучение соответствия составов синтетических флюидных включений в кварце составу исходного раствора и возможности экспериментального исследования фазовых диаграмм состояния систем вода-соль-углекислота.

Методика эксперимента

Исходные материалы. Из кристаллов искусственного кварца, стерильного от включений, выпиливали призмы размером 2x3x15±20 мм (масса 100-200 мг). Самая короткая ось призмы совпадала с осью с кристалла. Острые ребра и вершины притупляли. Затем образцы тщательно отмывали от абразива, промывали в дистиллированной воде, высушивали и нагревали до 300-350°C. После нагрева их немедленно сбрасывали в дистиллированную воду. При этом образцы растрескивались (без разрушения). Потом их сушили в вакууме в течение 24 ч при температуре 400-450°C.

Флюидообразующие смеси готовили на основе дистиллированной воды и солей (NaCl , KCl , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2) марок "ос.ч.". Углекислоту во флюиде генерировали за счет навески щавелевой кислоты марки "ос.ч." по методике, впервые предложенной Дж.Милхолленом [9]. Как показали расчеты, при потенциале кислорода, соответствующем буферу Ni-NiO , количество восстановленных газов (CO , CH_4 , H_2) в смеси $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ не превышает 0,5 мол.%. Количество углекислоты во флюиде контролировали весовым методом: после опыта ампулу взвешивали (вес m_1), замораживали в жидким азотом, прокалывали тонкой иглой (под слоем азота для контроля наличия восстановленных газов, имеющих температуру кипения ниже, чем азот, -183°C), ампулу постепенно нагревали до комнатной температуры, при этом углекислота улетучивалась. Затем ампулу взвешивали (вес m_2) и в сушильном шкафу при 90°C сушили до постоянного веса (вес m_3). Мольную долю углекислоты во флюиде рассчитывали по формуле $X_{\text{CO}_2} = 9(m_1 - m_2)/(13m_2 - 22m_3 + 9m_1)$. Отклонения от заданной мольной доли углекислоты в смеси с водой не превышали 2 отн.%.

Аппаратура. Опыты проводили на гидротермальных установках с холодным затвором и внешним нагревом. Температуру регулировали с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$, давление ± 50 бар. Ампулу помещали в безградиентную зону реактора. Рядом с платиновой ампулой располагалась никелевая ампула с NiO для контроля потенциала кислорода в реакторе. Ввод установок в режим опыта не занимал более 1,5-2 ч. Как показали наши опыты, залечивание трещин может происходить довольно быстро — за первые часы. Правда, при этом успевают залечиться только самые мелкие трещины и образуются включения, непригодные для замеров. Тем не менее, поскольку постоянство фазовых отношений и типов включений при интерпретации результатов опытов играет большую роль, ввод и вывод из режима должны быть про-деланы с максимально возможной скоростью. Время "закалки" наших опытов не превышало 10 мин. Для сведения к минимуму ошибок, возникающих при вводе установок в режим опытов, мы вели ввод так, чтобы рост давления всегда опережал рост температуры в реакторах.

Методика проведения опыта. В платиновую ампулу размером $5 \times 7 \times 0,2 \times 50$ мм помещали кварцевый столбик, затем навеску соли и щавелевой кислоты, микропипеткой заливали необходимое количество раствора (воды). Ампулу заваривали электродуговой сваркой, потери веса при заваривании не превышали 1-2 мг. Добавление аморфного кремнезема в ампулу не показало лучшего залечивания трещин. Обычно кварцевый столбик располагали в нижней части ампулы, но в ряде опытов в верхней части ампулы дополнительно вывешивали еще один образец. С.Стернер и Р.Боднар [14] не приводят в своем описании методики величины соотношения флюид:навеска, а из приведенной ими методики можно заключить, что эта величина очень мала (0,02-0,05). Наши специальные опыты показали, что соотношение флюид:навеска не должно быть меньше 0,5, в противном случае флюидных включений образуется гораздо меньше, а размеры их не позволяют проводить никаких измерений. После опытов столбики кварца извлекали из ампул, взвешивали, просматривали в иммерсионном препарате, затем полировали с двух сторон.

Методика анализа. Флюидные включения изучали визуально в полированных пластинках при увеличениях 600-1000. При этом выделяли типы синтезированных включений, определяли их размеры, форму, выдержанность фазовых отношений. Термометрическое изучение проводили на термокамере УМК-3 с хромель-алюминевой термопарой; точность измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$; калибровка термокамеры

осуществлялась по точкам плавления солей. Криокамера, охлаждаемая жидким азотом, снабжена медь-костантановой термопарой; точность измерения температуры $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; калибровку проводили по точкам плавления воды, 5% ($-3,2^{\circ}\text{C}$), 10% ($-6,6^{\circ}\text{C}$) и 15% (-11°C) растворов NaCl , включениям чистой углекислоты ($-56,6^{\circ}\text{C}$), октана ($-56,79^{\circ}\text{C}$), хлороформа ($-63,5^{\circ}\text{C}$), этилацетата ($-84,0^{\circ}\text{C}$).

Результаты опытов

В кварце при залечивании трещин образуются различные включения – неправильные, амебовидные, цилиндрические, округлые, но чаще с полностью или частично развитой формой негативного кристалла. Размер включений 1–20 мкм. Связи формы включений с составом флюида обнаружить не удалось. Синтезированы включения разных типов, широко встречающиеся в природных ассоциациях. Включения, содержащие ненасыщенные растворы NaCl , KCl , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 и их смеси, получены при $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$ и 1–2 кбар. Они содержат газовый пузырь и жидкость с постоянными объемными соотношениями, что свидетельствует о постоянстве их плотностей и составов.

Включения, содержащие углекислоту, синтезированы при $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$ и 1,45–3,65 кбар. Углекислота в зависимости от плотности и состава флюида может находиться во включении в газообразном или сжиженном состоянии. Среди водно-углекислых могут встречаться включения типа $\text{Ж}_{\text{CO}_2+\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}}}$, $\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}}+\Gamma_{\text{CO}_2}$, $\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{Ж}_{\text{CO}_2}+$ $+\Gamma_{\text{CO}_2}$. Если во флюиде присутствует соль, кристаллик ее также может быть во включении. Галитсодержащие включения типа $\text{Ж}+\text{Ж}_{\text{NaCl}}+\Gamma$ образуются при концентрации NaCl выше насыщенного раствора и при расслаивании флюида на две фазы, одна из которых сильно обогащена NaCl . При нагревании в зависимости от плотности раствора гомогенизация может происходить как при исчезновении газового пузыря, так и при растворении галита.

Механизм образования включений

Как известно, флюидные включения декорируют разного рода нарушения и дислокации в кристалле. В [10] показано, что в трещине в твердом теле при наличии неровностей на поверхности возникает градиент химического потенциала, который может привести к диффузионному переносу вещества. По-видимому, при наличии в трещине флюида это явление может быть энергетической причиной переноса и осаждения вещества вдоль трещины на малые расстояния и изменять форму трещин. При этом внутренняя энергия системы будет минимальной, если конечной формой пустот (или включений в нашем случае) будет сфера или негативный кристалл [12]. В наших опытах призмы кварца выпиливали так, что ось с кристалла была субпараллельна самой короткой грани. Трещины, появляющиеся при термическом ударе образца, имели самую различную ориентировку. Обычно после опыта редкие трещины залечивались полностью, часто в одной и той же трещине наблюдается разная степень переработки – от полностью залеченных участков до незалеченных, сохраняющих ступеньки, сколы. Сначала образуется мозаичная структура, состоящая из перепонок между достаточно крупными обособлениями флюида; незалеченные участки напоминают сетку. Потом они расчленяются на отдельные амбо-, дендритовидные обособления. Площадь залеченных участков растет, образуются отдельные включения неправильной формы с отростками и ответвлениями. Как правило, в одном образце присутствуют включения самой разной формы – от неправильных, трубчатых, округлых до сферических и с полностью или частично

развитой формой негативного кристалла. Связи формы включения с ориентировкой обнаружить не удалось. В местах выклинивания трещин обычно присутствуют мельчайшие правильные включения.

Нами были проделаны опыты, когда образец кварца занимал всю высоту ампулы или в последнюю помещали два образца - в верхней и нижней частях. Выяснилось, что при появлении мениска в нижней части ампулы кварцевой призмы образуются преимущественно трехфазные включения Г+Ж+К , хотя встречаются редкие неправильной формы двухфазные Г+Ж включения. В то же время в верхней части возникают двухфазные Г+К включения. Поэтому можно заключить, что флюид из открытых трещин способен обмениваться с находящимся в свободном объеме, во всяком случае, при высоких температурах.

Достоверность отражения свойств водно-солевого флюида во включениях

Фактически наша работа велась в тройных системах, где присутствовал кварц как избыточный компонент. Равновесия в этих системах более полно отвечают природным, если принимать во внимание имеющиеся в литературе указания на возможность резкого усложнения фазовых отношений во флюиде в присутствии кварца и других силикатных фаз [3].

Флюидные включения, образованные в гомогенном флюиде. При 800°C , 2 кбар в системе вода-хлористый натрий были получены флюидные включения в кварце при концентрации NaCl в исходном растворе от 4,4 до 23 мас.%. Криометрические измерения показали, что концентрация NaCl в вакуолях в пределах ошибки опыта соответствовала заданному составу флюдообразующей смеси (табл. 1).

Таблица 1

Соответствие составов синтетических флюидных включений
в кварце и исходных растворов для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$
(800°C , 2 кбар)

№ опыта	Концентрация NaCl в исходном растворе, мас.%	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Концентрация NaCl во включении, мас.%
I519	4,7	-(2,7-3,0)	4,4-4,8
I515, I567	5,68	-(3,2-3,6)	5,4-5,9
I516, I568	11,34	-(6,8-6,5)	10,4-11,1
I573	17,01	-(13,1-15,0)	17,0-18,8
I574	22,68	-20,5 (эвтектика)	23,3

При флюиде, задаваемом смесью 2M водных растворов солей $\text{KCl}+\text{NaCl}$ (в разных пропорциях) при 800°C , 2,10 и 2,25 кбар, также получены газово-жидкие включения с постоянным соотношением Г:Ж . Температура гомогенизации с учетом поправки на давление по NaCl эквиваленту [4] этих включений колеблется в пределах $802-818^{\circ}\text{C}$. Анализ соотношений Na:K в выведенных на поверхность включениях, проведенный на микрозонде (аналитик И.М.Романенко), показал соответствие величины Na:K исходной с относительной ошибкой $\sim 35\%$ (табл. 2).

Таблица 2

Соответствие составов синтетических флюидных включений
в кварце и исходного раствора для системы $H_2O-NaCl-KCl$
(800°C)

№ опыта	Р, кбар	$T_{\text{гом.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{зах.}}, ^\circ\text{C}$	Na:K	
				исх.	проанал.
I207	2,25	459-462	805-808	2,6	3,0
I208	2,25	450-460	796-806	1,1	1,0
I209	2,15	490-495	813-815	0,8	1,0
I210	2,10	491-493	814-816	0,4	-

Таким образом, результаты опытов, проведенных в присутствии гомогенного водно-солевого флюида, экспериментально доказали адекватность отражения флюидными включениями составов маточных растворов.

Опыты в системе H_2O-CO_2 были проведены для нескольких мольных долей CO_2 . Во включениях по температуре частичной гомогенизации углекислоты определена ее плотность. По объемным соотношениям при комнатной температуре, принимая плотность воды равной 1,0, рассчитаны составы включений. Хотя ошибка при таком анализе значительна, видно хорошее соответствие составов включений условиям опытов (табл. 3).

Таблица 3

Соответствие составов синтетических флюидных включений
в кварце и исходного флюида для системы H_2O-CO_2 (800°C)

№ опыта	Р, кбар	$X_{CO_2}^{\text{fl}}$ (исх.)	Т частичной гомогенизации $CO_2, ^\circ\text{C}$	Число замеров	$d_{CO_2}, \text{г}/\text{см}^3$	Г:Ж во включении	$X_{CO_2}^{\text{fl}}$ (расч.)
2061	1,65	0,1	+10 в газ	1	0,15	0,7:0,3	0,14
2064	1,65	0,4	+26 в газ	6	0,24	0,85:0,15	0,37
2077	1,45	0,2	+20 в газ	4	0,20	0,8:0,2	0,25
2097	3,65	0,5	+24 в жидкость	12	0,83	0,75:0,25	0,51

Получение флюидных включений в условиях гетерофазного флюида. Для экспериментального подтверждения отражения фазового состава флюида в образовании различных типов включений проведены опыты по заливанию кварца в водно-солевые растворы хлоридов натрия и бария при 800°C, 2 кбар. По данным [13], 1М раствор $NaCl$ гомогенен, 1М раствор $BaCl_2$ расслаивается [2] на низко- и высококонцентрированные фазы. В 1М растворе $NaCl$ синтезированы жидкогазовые включения с температурой плавления $-(3,3-3,6)^\circ\text{C}$ (концентрация $NaCl$ 5,2-6,0 мас.%), в 1М растворе $BaCl_2$ получены газово-жидкие (газ 50 об.%) и трехфазные ($\Gamma+\text{Ж+К}$) включения. Твердая фаза во включениях - крупные и мелкие кристаллики - заполняет большую часть объема включения, жидкость находится в интерстициях, газовый пузырь не деформирован. Кроме того, встречены существенно газовые включения и включения с аномальным соотношением фаз. Таким образом, полученные данные подтверждают вывод [14] о соответствии флюидных включений состоянию высокотемпературного флюида в опыте.

Экспериментальное изучение системы H_2O-CO_2-NaCl

Опыты по изучению фазового состава проводились при 400–700°C, давлении 1–2 кбар в присутствии буфера Ni-NiO (табл. 4). По присутствию включений одного или нескольких типов можно было наметить положение кривой несмесимости для данных P-T условий. Линия сольвуса проводилась между фигурациями точками составов исходных флюидных смесей в опытах, нанесенных на диаграммы H_2O-CO_2-NaCl (см. рисунок, А–Д). На этих диаграммах даны также фазовые границы, экспериментально определенные М.Геригом [8] (400 и 500°C, 1 кбар) или полученные путем экстраполяций его данных, проделанных Т.Баузэрс и Г.Хелгесоном [7] (600–700°C, 1–2 кбар). Для согласования с данными М.Герига были поставлены специальные опыты при 400 и 500°C, 1 кбар. Фазовый состав флюида отображался или комплексом $G+J$ и $G+J+K$ и других включений (в случае расслоенности флюида), или $G+J$ при гомогенном состоянии флюида. Полученные результаты хорошо согласуются с положением фазовой границы системы при изучаемых параметрах, построенной М.Геригом. При давлении флюида 1 кбар проведены опыты при 600 и 700°C, и их результаты сравниваются с экстраполяциями [7] (см. рисунок, В, Г). Чем ближе экстраполяции к имевшимся экспериментальным данным, тем лучше соответствие в положении фазовых границ. Сравнивая изобарические сечения при 400, 500, 600, 700°C и 1 кбар, можно заключить, что рост температуры сначала способствует сужению области расслаивания, но при 700°C устанавливается обратная тенденция (см. рисунок, Г). Нами изучено сечение части тройной диаграммы H_2O-CO_2-NaCl при 2 кбар и 600°C (см. рисунок, Д). Как следует из рисунка, повышение давления способствует большей смесимости флюида. Тем не менее поле расслоения занимает почти всю площадь диаграммы. При добавлении соли к флюиду H_2O+CO_2 явления несмесимости наблюдаются при концентрациях выше 5–6 мол.% NaCl, за исключением существенно водных составов.

Таблица 4
Опыты по заливанию трещин в кварце

# опыта	Навеска				k [*]	Состав флюида, мол.%				Длительность опыта, сут	Фазовое состояние флюида
	$H_2C_2O_4$	NaCl	H_2O	Q		6	7	8	9		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
$400^{\circ}C, P^{f1} = 1 \text{ кбар}$											
I435	24	71	125	188	0,92	4,3	82,1	13,6	II2		рас.
I436	43	59	98	88	0,62	8,7	78,4	12,9	II2		рас.
I437	41,5	25,3	35	161	1,73	17,8	70,5	11,7	II2		рас.
I438	43	15,4	16,6	99	1,80	26,8	62,9	10,3	II2		рас.
I439	43	9,9	6,4	103	1,99	36,1	54,9	9,0	II2		рас.
I440	18,6	2,9	0	126	5,4	46,1	46,1	7,8	II2		рас.
$500^{\circ}C, P^{f1} = 1 \text{ кбар}$											
I308	42,8	6,6	0	96,5	1,95	46,2	46,2	7,6	3I		рас.
I309	43,1	9,8	6,2	72,0	1,22	36,3	54,7	9,0	3I		рас.
I310	43,1	15,5	16,5	66	0,88	26,8	60,8	12,4	3I		рас.
I311	43	26,5	36,7	77	0,73	17,7	70,5	11,8	3I		рас.

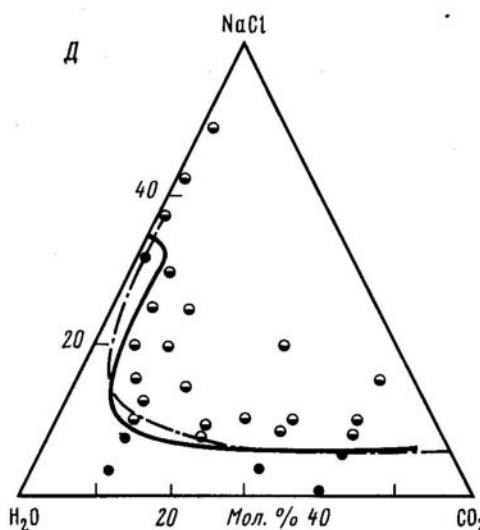
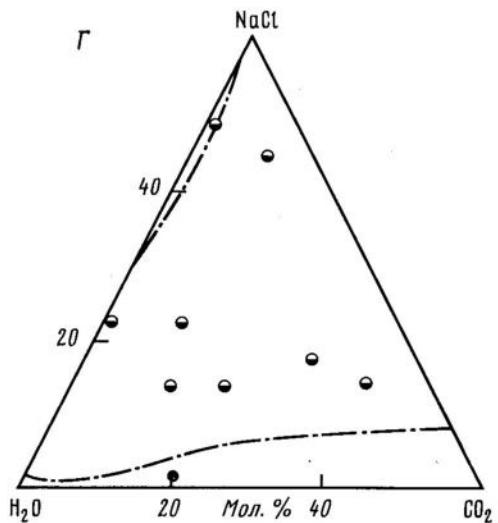
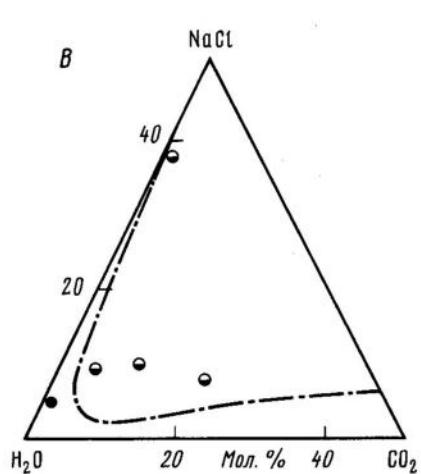
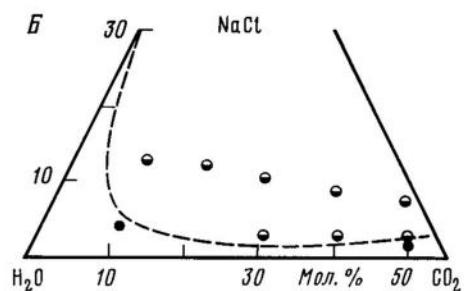
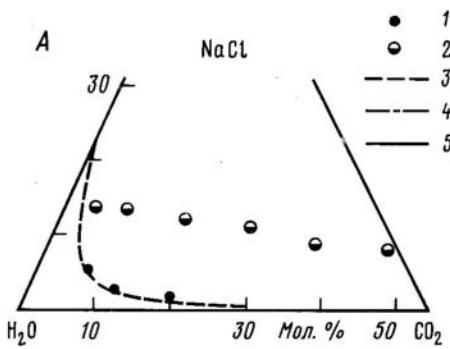
* k – соотношение (масса кварца):(масса флюида).

** рас. – расслоение флюида, гом. – гомогенный флюид.

Таблица 4 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I3I2	42,7	59,I	97,6	I08	0,54	8,7	78,3	I3,0	3I	рас.
I3I3	43	2,5	6,0	90	I,75	39,2	58,3	2,5	3I	гом.
I3I4	40	I,5	0	63	I,52	49,0	49,0	2,0	3I	рас.
I3I5	36	3,5	I4	56	I,05	28,9	68,I	3,0	рас.	рас.
I3I6	I0,5	4	24	70	I,82	9,6	86,5	3,9	3I	рас.
					$600^{\circ}\text{C}, P^{fl} = 1 \text{ кбар}$					
I774	0	23	I33	244	I,56	0	94,9	5,I	32	гом.
I775	0	I00	50	229	I,53	0	6I,9	38,I	32	гом.
I776	I5	24	65	204	I,96	5,3	85,6	9,I	32	рас.
I777	40	37	80	253	I,6I	I0,0	80,0	I0,0	32	рас.
I778	40	I5	30	25I	2,95	I9,9	72,I	8,0	32	рас.
					$700^{\circ}\text{C}, P^{fl} = 1 \text{ кбар}$					
I876	I00	0	86	I150	6,I8	20,0	80,0	-	23	гом.
I877	I00	0	86	I205	6,48	20,0	80,0	0	23	гом.
I928	0	I00	I07	I49	0,72	0	77,7	22,3	23	рас.
I929	0	I00	3I	I05	0,80	0	50,2	49,8	23	рас.
I930	30	62	49	I07	0,76	I0,I	67,6	22,3	23	рас.
I93I	40	37	49	I47	I,I7	I3,7	42,0	44,3	23	рас.
I932	50	27	II	I43	I,62	29,8	52,8	I7,4	23	рас.
I95I	50	I7	3	2I9	3,I3	38,8	47,0	I4,2	23	рас.
I952	30	I25	30	86	0,47	I0,0	45,I	44,9	23	рас.
I953	30	55,5	8	I36	I,36	20,3	39,3	40,4	23	рас.
I954	40	43	2	95	I,12	30,0	35,3	34,7	23	рас.
I955	50	33	33	75	0,65	I9,9	65,9	I4,2	23	рас.
					$600^{\circ}\text{C}, P^{fl} = 2 \text{ кбар}$					
I764	I00	I2	I0	420	3,44	40,3	54,5	5,2	8	гом.
I765	I00	23	7	332	2,5	40,I	50,0	9,9	7	рас.
I766	I00	35	3	285	2,06	40,3	44,5	I5,2	5	рас.
I767	I00	37	46	325	I,78	24,9	65,I	I0,I	9	рас.
I768	I00	74	34	338	I,63	25,0	55,0	20,0	9	рас.
I769	I00	93	II3	277	0,9I	I4,4	7I,2	I4,4	9	рас.
I77I	80	I86	I26	28I	0,72	I0,0	65,0	25,0	32	рас.
I995	I5	84	5I	I66	I,II	5,0	64,7	30,3	I2	рас.
I996	0	I00	52	3I8	2,09	0	62,8	37,2	I2	рас.
I997	0	I00	42	287	2,02	0	57,7	42,3	I2	рас.
I998	30	II	66	242	2,26	9,9	86,2	3,9	I2	гом.
I999	30	35	59	340	2,74	9,9	77,7	I2,4	I2	рас.
2053	30	3	I0	2I5	5,0	30,5	66,2	3,3	I2	гом.
2054	20	6	5	I3I	4,22	3I,3	58,6	I0,I	I2	рас.
2I2I	0	I00	3I	90	0,69	0	50,2	49,8	I2	рас.
2I22	50	46,5	I00	99	0,50	I0,0	80,0	I0,0	I6	рас.
2I23	40	28	83	322	2,I3	I0,0	82,5	7,5	I6	гом.
2I25	50	93	86	I29	0,56	I0,0	70,0	20,0	I6	рас.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают (для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{BaCl}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$), что состав флюидных включений адекватно отражает фазовый и химический состав исходных растворов.



Изотермо-изобарические сечения диаграммы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$

$t, ^\circ\text{C}$: А - 400, Б - 500, В, Д - 600, Г - 700; P_{fl} : А-Г - 1 кбар, Д - 2 кбар;
1 - гомогенный флюид; 2 - расслоенный флюид; 3-5 - границы полей несмесимости флюида: 3 - по данным М. Герига [8], 4 - по данным Т. Бауэрса и Г. Хелгесона [7],
5 - наши данные

Изучение фазового состава системы H_2O-CO_2-NaCl методом синтеза включений позволяет получить данные, хорошо согласующиеся с результатами других исследований.

Литература

1. Балицкий В.С., Махина И.Б., Юдин А.Н. Причины возникновения и механизм образования включений в кристаллах кварца, выращенных во фторидных растворах // Проблемы кристаллографии. М., 1982. Вып. 3. С. 233-240.
2. Валишко В.М., Урусова М.А., Кравчук К.Г. Фазовые равновесия в системе $BaCl_2-H_2O$ в широком интервале параметров. М., 1982. 37 с. Деп. в ВИНИТИ, № 3286-82. УДК 541.123.
3. Коротаев М.Ю., Кравчук К.Г. Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования: Препринт. Черноголовка, 1985. 62 с.
4. Наумов В.Б. Возможности определения давления и плотности минералообразующих сред по включениям в минералах // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М.: Недра, 1982. С. 85-93.
5. Наумов В.Б., Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н. О соотношении температур образования, гомогенизации и декрептизации газово-жидких включений // ДАН СССР. 1966. Т. 171, № 1. С. 183-185.
6. Bodnar R.J., Burnham C.W., Sternert S.M. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system $H_2O-NaCl$ to $1000^{\circ}C$ and 1500 bars // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49, N 9. P. 1861-1873.
7. Bowers T.S., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relation in geologic systems: Equation of state for H_2O-CO_2-NaCl fluids at high pressures and temperatures // Geochim. et Cosmochim. acta. 1983. N 47. P. 1247-1275.
8. Gehrig M. Phasengleichgewichte und PVT-Daten Ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bis 3 kbar und $550^{\circ}C$: Doc. dis. Freiburg, 1980.
9. Milhollen G.L. Synthesis of scapolite under magmatic conditions // Amer. Miner. 1974. Vol. 59. P. 618-620.
10. Nichols F.A., Mullins W.W. Morphological change of a surface of revolution due to a capillarity-induced surface diffusion // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36. P. 1826-1835.
11. Shelton K.L., Orville P.M. Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz // Amer. Miner. 1980. Vol. 65. P. 1233-1236.
12. Smith D.L., Evans B. Diffusional crack healing in quartz // J. Geophys. Res. 1984. Vol. 89, N 6. P. 4125-4135.
13. Sourirajan S., Kennedy G.C. The system $H_2O-NaCl$ at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1962. Vol. 260. P. 115-141.
14. Sternert S.M., Bodnar R.J. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. I. Compositional types synthesized and application to experimental geochemistry // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48. P. 2659-2668.

УДК 549:550.89+550.41

Л.Д.Ганшина

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА В СИСТЕМЕ $ZnO-NaOH-H_2O$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Известно, что большинство месторождений цветных металлов, к которым относится Zn, имеют гидротермальный генезис. Так как вода является транспортным электролитом и с повышением температуры увеличивается ее химическая активность, необходимо получение надежных констант гидролиза рудных элементов, количественная оценка роли гидроксокомплексов в процессе рудообразования в гидротермальных условиях.

Целью данной работы было получение величин равновесных констант растворения цинкита в воде и водных растворах NaOH (10^{-1} - 10^{-4} н.) при 200°C на основе методики, количественно обоснованной дополнительными экспериментами. Так как растворение кристаллов связано с процессами, проходящими на поверхности и вблизи нее, особое внимание было уделено состоянию поверхности твердой фазы.

Экспериментальная часть

Кристаллы. Для изучения растворимости использовали монокристаллы цинкита, выращенные гидротермальным способом, размером 3 мм. Спектральный анализ показал, что основными примесями в них являются (в вес. %): $\text{Si} < 0,3$; $\text{K} < 0,1$; $\text{Ta} < 0,1$; $\text{Hg} < 0,1$. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил у кристаллов структуру цинкита (Cs тс). Главные линии на рентгенограммах: 2,79 (9)-2,459(10)-I,901(8)-I,623(10)-I,491(10)-I,373(10) [3].

Вода. В эксперименте применяли воду, полученную двойной перегонкой дистиллята в кварцевом перегонном устройстве с добавлением 0,1 г/л перманганата калия и 3-4 капель концентрированной серной кислоты. Качество полученной воды контролировали кондуктометром ММЗЧ-04 с помощью датчика с гладкими платиновыми электродами. Удельная электропроводность воды после перегонки достигала $10^{-5} \Omega^{-1}$. Для удаления из воды растворенного углекислого газа воду кипятили в кварцевой системе с обратным холодильником в течение 1 ч, при этом удельная электропроводность уменьшалась еще почти на порядок. Кондуктометрические исследования показали также, что даже хранение в течение 1 сут очищенной воды в стеклянных колбах с притертymi пробками или в герметически закрытых полиэтиленовых фляконах, предварительно вымоченных в течение года периодически сменяемым бидистиллятом, значительно ухудшает параметры воды. Поэтому приготовление растворов и заливку автоклавов осуществляли практически сразу после перегонки необходимого количества воды.

Растворы. Исходный 0,1 н. раствор NaOH приготавливали из свежего фиксанала, остальные – методом последовательного разбавления.

Футеровочный материал. Эксперимент проводили в платиновых пробирках ($100 \times 10 \times 0,4$ мм). От поверхностного механического загрязнения железом пробирки очищали кипячением в концентрированной HCl , отжигом в течение нескольких часов в муфельной печи и повторным кипячением в соляной кислоте. Платина была выбрана в качестве футеровочного материала в связи с ее термостойкостью, химической инертностью к веществам, используемым в эксперименте, а также из-за удобства работы с пробирками. Применение платиновых пробирок значительно увеличило производительность печей, так как в автоклавы, футерованные фторопластом, можно залить раствор одной концентрации, а в данном случае в автоклав объемом 80 см^3 помещали четыре пробирки, залитые разными растворами [1]. Коэффициенты заливки выбирали таким образом, чтобы давление в пробирках соответствовало давлению насыщенного пара воды при данной температуре. Концы пробирок зажимали и заваривали электродуговой сваркой. Существенно, что отожженная плата становилась более мягкой и пластичной. Она не трескалась на сгибах при зажимании, края пробирки плотнее прилегали друг к другу, что повышало качество сварного шва, т.е. герметичность пробирки.

Для выяснения того, не влияет ли воздух, оставшийся в пробирке при заливке, на результаты эксперимента, были сделаны параллельные серии опытов, в которых при прочих равных условиях часть пробирок заполняли и заваривали на воздухе, а другую часть – в боксе в атмосфере азота. Результаты этих опытов показали

отсутствие ощутимых отличий в значениях концентрации Zn при обоих способах. Во всех дальнейших опытах пробы заправляли на воздухе.

Подготовленные пробы помещали в автоклавы из нержавеющей стали, для уравновешивания давления заливали дистиллированной водой, затягивали уплотнительной гайкой и помещали в нагревательные устройства с автоматической регулировкой температуры, которую измеряли с помощью хромель-копелевых термопар (по три в каждой печи). Точность регулировки температуры $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Процедура снятия эксперимента. Достигшие равновесия растворы закаливали в ванне с холодной водой, пробы вскрывали и рабочие растворы полностью отбирали на анализ. Это связано с тем, что при растворении цинкита в 10^{-1} , 10^{-2} н. NaOH образуется закалочная фаза, выпадающая как на стенках пробирок, так и в объеме раствора, и ее количество пропорционально объему раствора. Для более точного определения суммарной аналитической концентрации цинка в растворе рекомендовано обмывание стенок пробирок соляной кислотой (1:1) и суммирование ее с отобранным раствором. Методические серии, проведенные в щелочных растворах, показали, что за счет обмывания концентрация цинка увеличивается в 5 раз. Выпадение цинка на кристалл, определенное при изолировании кристалла и без него, обнаружено не было, поэтому монокристаллы цинкита помещали на дно пробирок, что значительно упростило процедуру эксперимента.

Измерение pH закаленных растворов на милливольтметре pH-12I показало, что для 10^{-1} , 10^{-2} н. NaOH щелочность до и после эксперимента не изменилась. Это также может быть отнесено за счет выпадения закалочной фазы.

Растворы анализировали атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра "Перкин-Элмер 5000", пламя воздушно-ацетиленовое. Измеряли поглощение Zn по линии 213,9 нм. Для получения надежных данных проведено исследование влияния минеральных кислот на аналитический сигнал Zn. Установлено, что при концентрации менее 0,1 н. в растворе кислоты HCl и HNO₃ не влияют на поглощение Zn. При анализировании проб градуировочные графики строили по стандартным растворам цинка, содержащим 4%-ную HCl марки "ос.ч.". Интервал измеряемых содержаний цинка 0,01-4 мкг/мл. Пробы с более высоким содержанием металла добавляли 4%-ной HCl. Воспроизводимость определения цинка характеризовалась относительным стандартным отклонением $\sigma = 0,03-0,05$ в диапазоне концентраций Zn 10^{-1} - 10^{-5} М.

Достижение равновесия в системе

Для получения надежных дублированных данных по растворимости цинкита, а также для подтверждения достижения системой равновесия были сняты кинетические кривые растворения ZnO для NaOH концентрации 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} моль/л (рис. I). На рис. I для сравнения приведены кинетические кривые растворения в воде и водных растворах HNO₃ (10^{-4} , 10^{-1} н.) с периодом съемки 1 сут. Для большей наглядности кривые построены в полулогарифмическом масштабе.

Анализируя форму кинетических кривых в щелочной, нейтральной и слабокислой областях (см. рис. I, а-д) и сравнивая их с кинетикой кислой области (см. рис. I, е), можно сделать заключение о различии лимитирующих стадий растворения в этих двух случаях.

При растворении цинкита в 0,1 н. HNO₃ равновесие устанавливается менее чем за 24 ч, процесс лимитируется диффузией. К такому же мнению пришел А.Дж.Монхемус [9], изучавший кинетику растворения ZnO в растворах кислот H₂SO₄, HNO₃,

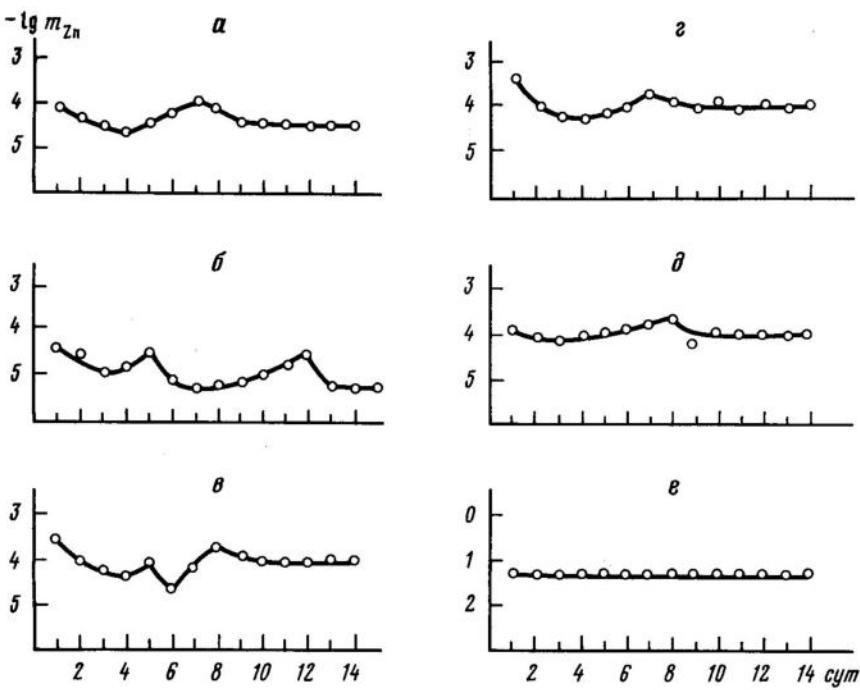


Рис. 1. Кинетические кривые растворения цинкита при 200°C
а-г - концентрация NaOH (в моль/л): а - 10^{-2} , б - 10^{-3} , в - 10^{-4} , г - 0;
д, е - концентрация HNO_3 (в моль/л): д - 10^{-4} , е - 10^{-1}

HCl , HClO_4 при $\text{pH} = 2-5$ и показавший, что скорости растворения в этих кислотах при $20-80^{\circ}\text{C}$ близки между собой и к теоретическим скоростям, предсказанным с использованием коэффициентов диффузии этих кислот. При $\text{pH} \geq 5$ скорость растворения не зависела от pH , что объяснялось автором образованием на поверхности цинкита Zn(OH)_2 , десорбция которой становилась лимитирующей стадией растворения. К аналогичным выводам пришел Н.М.Сорокин [6], исследовавший кинетику растворения ZnO в водных растворах HClO_4 и HCl при 25°C . На основе сравнения своих результатов с моделью Р.Л.Миллера он выделил в качестве лимитирующей стадии диффузию. Модель Р.Л.Миллера, рассматривавшего растворение по аналогии с испарением в качестве лимитирующей стадии, предполагала гидратацию, или, в другой терминологии, десорбцию. Если гидратации предшествовала химическая реакция, то возможно накопление продукта реакции на поверхности кристалла, т.е. образование адсорбционной или фазовой пленки. Этим Н.М.Сорокин [6] объясняет существование области независимости скорости реакции растворения от концентрации ионов гидроксония, считая, что на ZnO поверхности он образует $(\text{ZnO}+\text{H}^+; \text{ZnOH}^++\text{OH}_{\text{aq}}^-; \text{Zn}(\text{OH})_2)$, а затем уже растворяется. В одной из первых работ, в которых высказывалось предположение об образовании на поверхности кристаллического ZnO гидроокиси, Л.Блок [8] рассматривал строение двойного электрического слоя на границе кристалл/раствор NaOH в интервале $\text{pH} = 8-10$ при 25°C . Исследуя процессы адсорбции на цинките, он обнаружил явление "медленной" адсорбции, т.е. медленного дрейфа величины pH в процессе установления равновесия в системе при кислотно-щелочном титровании кристаллических суспензий цин-

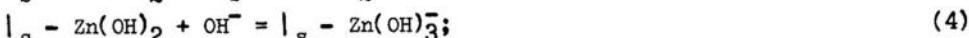
кита, что отнес за счет образования на поверхности $Zn(OH)_2$. При этом наибольшее время установления равновесия характерно для изоэлектрической точки ZnO – концентрации ионов водорода, при которой образующаяся гидроокись в равной мере и наименее диссоциирована по щелочному и кислотному механизму [5]:



Изоэлектрическая точка цинкита соответствует минимуму растворимости.

Рассматривая результаты, полученные в данной работе для щелочной, нейтральной и слабокислой областей (см. рис. I, а-д), можно сделать заключение, что в отличие от кислой области (см. рис. I, е) процесс растворения лимитируется десорбцией образовавшейся на поверхности фазовой пленки $Zn(OH)_2$. В работе [8] доказано также, что образование $Zn(OH)_2$ происходит за счет специфической необратимой адсорбции, т.е. хемосорбции. Температурную зависимость десорбции водных паров на различных гранях цинкита исследовал С.Акхтер [7].

Он показал, что полярность структуры цинкита накладывает некоторые ограничения на адсорбцию воды. Так, абсолютный максимум десорбции О-полярной поверхности (0001) приходится на $100^\circ C$, для неполярных граней типа (1010) – на $130^\circ C$ и для Zn-полярных граней максимумы десорбции соответствуют 230 и $540^\circ C$. Ж.Роджерс и др. [11] изучили влияние добавок на кинетику растворения цинкита в водных растворах $NaOH$ при температурах 273 – 333 К, на основании чего определили энергию активации ZnO , равную $11,5$ ккал/моль. Эта величина позволила сделать предположение, что лимитирующей стадией процесса растворения цинкита в щелочных растворах является десорбция поверхностных гидроксильных комплексов. Авторами был предложен механизм растворения ZnO , описываемый следующими уравнениями:



где $|_s$ – состояние на поверхности кристалла. Первым этапом процесса является гидратация поверхности (3), затем ее гидроксилирование (4) и образование гидроксокомплексов цинка (5) и (6), что в сумме определяет скорость процесса растворения цинкита.

Кинетические исследования показали, что наибольшее время установления равновесия (13 сут) соответствует концентрации $NaOH 10^{-3}$ моль/л, при которой система находится в изоэлектрическом состоянии; длительность установления равновесия в слабокислой, нейтральной и щелочной областях и идентичность формы кинетических кривых дают основание полагать, что процесс растворения цинкита при $200^\circ C$ лимитируется десорбцией с поверхности кристалла адсорбционной фазовой пленки $Zn(OH)_2$, образованной за счет хемосорбции воды.

Были измерены pH приготовленных растворов $NaOH$ до эксперимента и pH закаленных растворов. Эти измерения показали, что при концентрации $NaOH 10^{-1}$, 10^{-2} моль/л щелочность растворов в результате проведения эксперимента не изменилась ($pH_{\text{нач}} = pH_{\text{кон}}$). Это может быть объяснено выпаданием при этих концентрациях $NaOH$ закалочной фазы, которая, по всей вероятности, является $Zn(OH)_2$, так как $Zn(OH)_2^0$ – более энергетически выгодная разновидность гидроксокомплексов,

чем $\text{Zn}(\text{OH})_3$, исходя из наличия на поверхности цинкитовых кристаллов гидроокисной фазовой пленки. Это обусловлено электронным строением атомов цинка ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3s^{10}$, $4s^2$). При этом энергия ионизации $\text{Zn}^0 - \text{Zn}^+ - \text{Zn}^{2+} - \text{Zn}^{3+}$ соответственно равна 9,39, 17,96, 39,70 эВ. Максимальная заполненность d-слоя, высокое значение третьего потенциала ионизации обусловливают постоянную валентность цинка, равную 2 [2]. Благодаря этим свойствам цинк не должен быть отнесен к переходным металлам, но диффузный характер d-орбиталей, их деформируемость способствуют образованию прочных ковалентных комплексов с поляризующимися лигандами. С этой позиции ясно, что нейтральный комплекс $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ должен обладать более устойчивой связью с ионом Zn^{2+} , чем заряженный гидроксокомплекс $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, в котором на один ион Zn^{2+} приходятся три гидроксильные группы.

Экспериментальное изучение растворимости цинкита

На основе отработанной методики были получены экспериментальные данные по равновесным концентрациям цинка в растворах NaOH и воде при 200°C . Данные по растворимости ZnO приведены в табл. I.

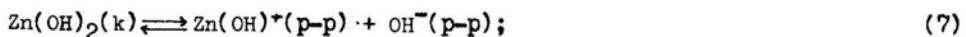
Таблица I

Растворимость цинкита (ZnO) при 200°C

NaOH, моль/л	$m_{\text{Zn}} \cdot 10^{-6}$ в растворе, г-ат/л	$-lg m_{\text{Zn}}$
$1 \cdot 10^{-1}$	316,23 (14)	3,50
$5 \cdot 10^{-2}$	177,81 (3)	3,75
$3 \cdot 10^{-2}$	92,90 (3)	4,03
$2 \cdot 10^{-2}$	48,98 (3)	4,31
$1 \cdot 10^{-2}$	39,17 (14)	4,41
$5 \cdot 10^{-3}$	16,60 (3)	4,78
$3 \cdot 10^{-3}$	15,14 (3)	4,82
$2 \cdot 10^{-3}$	9,16 (3)	5,04
$1 \cdot 10^{-3}$	6,76 (14)	5,17
$5 \cdot 10^{-4}$	16,22 (3)	4,79
$3 \cdot 10^{-4}$	31,62 (3)	4,50
$2 \cdot 10^{-4}$	56,23 (3)	4,25
$1 \cdot 10^{-4}$	85,11 (14)	4,07
$5 \cdot 10^{-5}$	70,79 (3)	4,15
0	114,82 (14)	3,94

П р и м е ч а н и е. В скобках – число опытов. Относительное стандартное отклонение экспериментальных данных не превышает 5%.

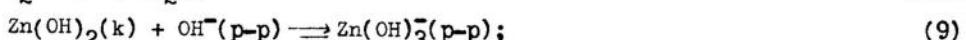
Предположение об образовании на поверхности кристаллов цинкита гидроокисной пленки, ответственной за механизм растворения и вообще за физико-химическое поведение кристаллов в рассматриваемых условиях, косвенно подтвердилось также сравнением полученных в работе экспериментальных данных с результатами Р.Рейчела и др. [10], опубликовавших величины экспериментальных равновесных констант растворения наиболее устойчивой модификации – орторомбической $\text{E-Zn}(\text{OH})_2$ – в воде и водных растворах NaOH при pH от 6,7 до 13,8 для 12,5, 25,0, 50,0, 75, 0 $^\circ\text{C}$. Довольно широкий температурный интервал позволил по уравнению Вант-Гоффа провести линейную экстраполяцию экспериментальных равновесных констант растворения, рассчитанных по следующим уравнениям:



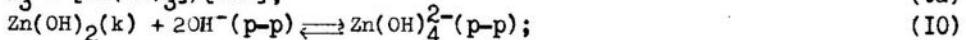
$$K_1 = [\text{Zn}(\text{OH})^+] [\text{OH}^-]; \quad (7a)$$



$$K_2 = [\text{Zn}(\text{OH})_2^0]; \quad (8a)$$



$$K_3 = [\text{Zn}(\text{OH})_3^-]/[\text{OH}^-]; \quad (9a)$$



$$K_4 = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]/[\text{OH}^-]^2; \quad (10a)$$



$$K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2. \quad (11a)$$

Величины экспериментальных и экстраполированных констант растворения $\text{E-Zn}(\text{OH})_2$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

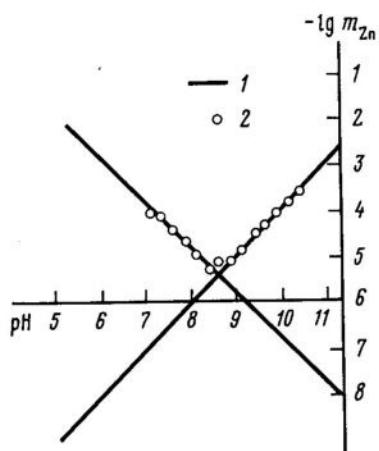
Равновесные константы растворения $\text{E-Zn}(\text{OH})_2$

$t, {}^\circ\text{C}$	pK_{sp}	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
12,5	16,85	10,95	5,78	2,95	1,24
25,0	16,76	10,59	5,58	2,88	1,19
50,0	16,63	10,11	5,15	2,59	1,10
75,0	16,50	9,69	4,82	2,56	1,05
200	16,09	8,10	3,71	2,55	0,82

На рис. 2 построена кривая растворимости $\text{E-Zn}(\text{OH})_2$ по экстраполированным данным, приведенным в табл. 2 для 200°C, а также нанесены точки экспериментальных равновесных концентраций Zn, полученных в данной работе при растворении цинкита. Обращает на себя внимание хорошее совпадение экспериментальных данных растворения цинкита и экстраполированных данных растворения гидроокиси $\text{E-Zn}(\text{OH})_2$. При этом величины отрицательных логарифмов константы диссоциации воды, использованные в работе [10], совпадают со значениями, использованными в данной работе.

Рис. 2. Кривая растворимости $\text{E-Zn}(\text{OH})_2$ по [10], и экспериментальная кривая растворимости цинкита для 200°C

1 - экстраполированные до 200°C равновесные константы растворения $\text{E-Zn}(\text{OH})_2$; 2 - экспериментальные точки равновесных концентраций Zn в растворе



Таким образом, из анализа экспериментальных и литературных данных можно сделать следующие выводы.

1. В щелочных растворах с концентрацией $\text{NaOH} \cdot 10^{-3}$ моль/л ион цинка присутствует в растворе в виде гидроксокомплекса Zn(OH)_3^- , образование которого происходит по уравнению (9). Равновесная константа растворения $pK_3 = 2,55$ рассчитывается по уравнению (9а).

2. В разбавленных щелочных растворах с концентрацией $\text{NaOH} \cdot 10^{-3}$ моль/л ион цинка гидролизован по первой ступени и находится в растворе в виде однозарядного гидроксокомплекса ZnOH^+ , образованного по реакции (7). Величина равновесной константы $pK_1 = 8,10$ рассчитана по уравнению (7а).

3. Минимум растворимости цинкита $-1g m_{\text{Zn}} = 5,17$ соответствует концентрации щелочи 10^{-3} моль/л, при которой ZnO находится в изоэлектрическом состоянии.

Литература

- Ганеев И.Г., Ганшина Л.Д., Тугаринов И.А. Физико-химические условия образования свинцово-цинковой минерализации метаморфогенных месторождений // Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Наука, 1979. Вып. 5. С. 196-205.
- Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975.
- Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 261 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник темродинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 185 с.
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. 315 с.
- Сорбкин Н.М. Исследование растворения окислов металлов в водных растворах кислот: Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Л., 1977.
- Akhter S., Lui K., Kung H.H. Comparison of the chemical properties of the zinc-polar, the oxygen-polar, and nonpolar surfaces of ZnO // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 1958-1964.
- Blok L., De Bruyn P.L. The ionic double layer at the $\text{ZnO}/\text{solution}$ interface. II. Composition model of the surface // J. Colloid and Interface Sci. 1970. Vol. 32, N 3. P. 527-532.
- Monhemius A.G., Katangu G. Kinetics of acid leaching of zinc oxide // Intern. Chem. Eng. Symp. Ser. 1984. Vol. 87. P. 635-642.
- Reichle R.A., McCurdy K.G., Hepler L.G. Zinc hydroxide: Solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12,5-75°C // Canad. J. Chem. 1975. Vol. 53. P. 3841-3845.
- Rogers G., Simkovich G., Osseco-Asare K. The effect of point defects on dissolution of zinc oxide in sodium hydroxide solutions // Hydrometallurgy. 1983. Vol. 10 (3). P. 313-328.

УДК 548.5:055(02)I

В.А.Петровский, М.Ф.Щанов ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Изменение концентрации (плотности) и температуры в окружающей среде определяет основные закономерности транспортных процессов тепло- и массопереноса, вызывает в кристаллизаторе макро- и микроконвективные явления, отражающиеся на кинетике роста и морфологии растущих кристаллов. Поэтому визуализация тепловых, диффузионных и гидродинамических потоков в процессе кристаллообразования является одной из актуальных задач в экспериментальном моделировании минералообразующих процессов [1].

Почти все названные эффекты приводят к изменению показателя преломления раствора, т.е. к оптической неоднородности кристаллизационных сред. Обнаружение и регистрация возникающих неоднородностей достигаются в основном с помощью интерференционных методов [1,5,8-11].

Однако известные нам работы с использованием интерферометрии проводились лишь в холодноводных растворах. Кроме того, методические разработки по применению этих методов для изучения и расшифровки термодинамических параметров гидротермальных процессов практически отсутствуют. Наш первый опыт [2,3] по применению голограммической интерферометрии к изучению высокопараметрических растворов показал перспективность этого метода для прямого наблюдения за динамикой кристаллообразующей среды в автоклаве. В связи с этим встает вопрос о разработке методики определения параметров Т, Р, С гидротермальных растворов [6,7].

В аналитической практике лабораторий различного профиля для изучения пространственного распределения температуры и концентрации химических веществ в растворах широко применяются интерференционные методы, основанные на изменении показателя преломления [1,3,5,7]. При этом обычно пользуются экспериментальными данными, полученными эмпирически с помощью эталонов, по формуле

$$\Delta n \approx (dn/dc) \Delta C \quad (1)$$

при постоянных температуре (T) и давлении (P), где Δn – изменение показателя преломления; ΔC – изменение концентрации.

Формула (1) приближенная и применима лишь для малых концентраций, так как градиент показателя преломления dn/dc не является постоянной величиной. Формулу (1) нельзя использовать также для работы с насыщенными или близкими к насыщенным растворами при изменяющихся параметрах (T, P). Авторами была найдена функциональная зависимость показателя преломления не только от концентрации, но и от температуры и давления ($n = n(T, P, C)$):

$$dn = (\partial n / \partial T) dT + (\partial n / \partial P) dP + (\partial n / \partial C) dC. \quad (2)$$

Известно несколько уравнений [12], в которых представлена связь показателя преломления и молекулярной массы (μ), молекулярной рефракции (R) и плотности (ρ). В данной работе эта зависимость выводилась на основе формулы Лоренца:

$$(n^2 - 1) / (n^2 + 2)(\mu / \rho) = R. \quad (3)$$

В формуле (3) величины μ и R являются средними для бинарных растворов и могут быть найдены по формулам

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_p}{1 + (\Delta\mu / \mu_{pr})C}; \quad (4)$$

$$\bar{R} = \frac{R_p}{1 + (\Delta R / R_{pr})C}, \quad (5)$$

где μ_p , μ_{pr} – молекулярная масса растворителя и примеси; R_p , R_{pr} – молекулярная рефракция растворителя и примеси.

Плотность раствора в общем случае является функцией давления и концентрации. Для бинарных растворов эту функцию можно считать квадратичной по концентрации и аппроксимировать многочленом вида

$$\rho(T, P, C) = \rho(T, P) (1 + AC + BC^2), \quad (6)$$

где A, B – константы многочлена аппроксимации зависимости плотности раствора от концентрации примеси.

Подставив выражения (4)–(6) в формулу (3) и взяв производные по переменным Т, Р, С, находим соответствующие градиенты показателя преломления:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{y}{\sqrt{(1+2y)(1-y)^3}} \frac{1}{\rho(T)} \frac{\partial \rho(T)}{\partial T}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial n}{\partial P} = \frac{3}{2} \frac{y}{\sqrt{(1+2y)(1-y)^3}} \frac{1}{\rho(P)} \frac{\partial \rho(P)}{\partial P}; \quad (8)$$

$$\frac{\partial n}{\partial C} = \frac{3}{2} \frac{y}{\sqrt{(1+2y)(1-y)^3}} \left[\frac{A+2BC}{1+AC+BC^2} - \frac{1}{C + \frac{R_{np}}{\Delta R}} + \frac{1}{C + \frac{\mu_{np}}{\Delta \mu}} \right], \quad (9)$$

где

$$y = \bar{\rho}(T, P, C) / \bar{\mu}. \quad (10)$$

Полное изменение показателя преломления при изменении Т, Р и С предствляет-
ся в следующем виде:

$$\Delta n \approx n(T) + \Delta n(P) + \Delta n(C), \quad (11)$$

где

$$\Delta n(T) = \int_{T_1}^{T_2} (\partial n / \partial T) dT; \quad (12)$$

$$\Delta n(P) = \int_{P_1}^{P_2} (\partial n / \partial P) dP; \quad (13)$$

$$\Delta n(C) = \int_{C_1}^{C_2} (\partial n / \partial C) dC. \quad (14)$$

В то же время изменения показателя преломления можно найти экспериментально
(по интерферограммам):

$$\Delta n = N\lambda/l. \quad (15)$$

где N - число интерференционных полос между двумя наблюдаемыми точками; λ -
длина световой волны; l - длина оптического пути в кювете.

Приравнивая формулы (11) и (15), по данным интерферометрии при заданных Т
и Р находим ΔC . По аналогии при соответствующих заданных величинах Т, Р и С
можно найти ΔT и ΔP .

Экспериментальные исследования с бинарными водными растворами показали,
что $\partial n / \partial T$ и $\partial n / \partial P$ (рис. I, а) являются монотонно изменяющимися функциями и фор-
мулы (12) и (13) можно представить в виде

$$n(T) \approx (\partial \bar{n} / \partial T) T; \quad (16)$$

$$n(P) \approx (\partial \bar{n} / \partial P) P. \quad (17)$$

С учетом последнего приближения

$$C \approx \left(\frac{N}{l} - \frac{\partial \bar{n}}{\partial T} T - \frac{\partial \bar{n}}{\partial P} P \right) / \frac{\partial \bar{n}}{\partial C}. \quad (18)$$

Авторами проведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений Δn
для воды и водных растворов NaCl.

Для этого было найдено аналитическое выражение $\partial \rho(t) / \partial t$ и $\rho(t)$ для замкну-
тых систем до критической точки - 374°C (t - температура по шкале Цельсия):

$$\rho(t) = a_0 - a_1 t - a_2 / 2(t)^2 - a_3 / (t)^2 [1,62 \cdot 10^4 - 130 \cdot t + 0,25(t)^2] - \\ - \frac{a_4}{b+1} (t)^{b+1}; \quad (19)$$

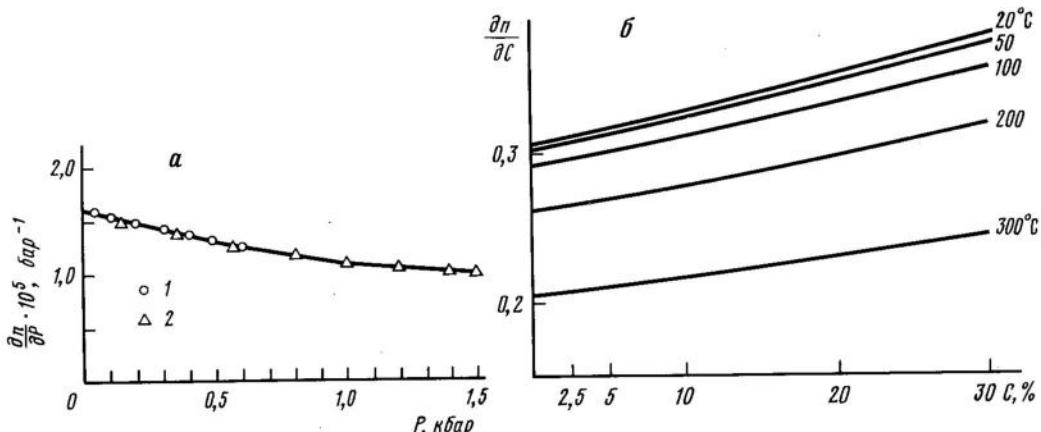


Рис. 1. Особенности преломления воды и водного раствора

а - зависимость градиента показателя преломления воды от давления; 1 - наши данные, 2 - данные [12]; б - зависимость $\frac{\partial n}{\partial C}$ от бинарного водного раствора

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[a_0 + a_1 + a_2 + a_3(3,24 \cdot 10^4 \cdot t - 390t^2 + t^3) + a_4 t^b], \quad (20)$$

где $a_0 = 999,841$; $a_1 = -6,260 \cdot 10^{-2}$; $a_2 = 6,559 \cdot 10^{-3}$; $a_3 = 2,589 \cdot 10^{-7}$; $a_4 = 0,9999 \cdot 10^{-22}$; $b = 8,77556$.

Значения $\rho(t)$ и $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ подставлялись в формулу (7). Результаты сопоставления $\frac{\partial n}{\partial T}$ представлены в табл. 1. Данные таблицы свидетельствуют об удовлетворительном согласии расчетных и экспериментальных значений для различных температур. Для расшифровки зависимости показателя преломления высокопараметрических замкнутых систем необходимо было установить значения $\frac{\partial n}{\partial P}$ в зависимости от P и $\frac{\partial n}{\partial C}$ от C (см. рис. 1, б).

Экспериментальные результаты для дистиллированной воды представлены на рис. 1, а и находятся в хорошем соответствии с данными [8].

Функциональная зависимость n/C от C , рассчитанная для различных температур и концентраций, представлена в табл. 2. Эта зависимость имеет почти линейный характер. Последнее существенно облегчает расшифровку концентрации бинарных растворов по показателю преломления в высокопараметрических системах при известных T и P .

Таблица 1*

Зависимость градиента показателя преломления ($-\frac{\partial n}{\partial T}$)
водного раствора NaCl и воды от температуры

$t, ^\circ C$	Дистиллированная вода по [4]	Дистиллированная вода	Водный NaCl (10%)	Водный NaCl (25%)
10	$0,409 \cdot 10^{-4}$	$0,284934 \cdot 10^{-4}$	$0,316104 \cdot 10^{-4}$	$0,369265 \cdot 10^{-4}$
20	$0,7936 \cdot 10^{-4}$	$0,731383 \cdot 10^{-4}$	$0,811346 \cdot 10^{-4}$	$0,947707 \cdot 10^{-4}$
30	$0,11542 \cdot 10^{-3}$	$0,111438 \cdot 10^{-3}$	$0,123609 \cdot 10^{-3}$	$0,144367 \cdot 10^{-3}$
40	$0,14788 \cdot 10^{-3}$	$0,143947 \cdot 10^{-3}$	$0,159654 \cdot 10^{-3}$	$0,186424 \cdot 10^{-3}$
50	$0,17554 \cdot 10^{-3}$	$0,171244 \cdot 10^{-3}$	$0,189895 \cdot 10^{-3}$	$0,221678 \cdot 10^{-3}$
60	$0,19720 \cdot 10^{-3}$	$0,193888 \cdot 10^{-3}$	$0,214975 \cdot 10^{-3}$	$0,250882 \cdot 10^{-3}$

Таблица 1 (окончание)

$t, {}^{\circ}\text{C}$	Дистиллированная вода по [4]	Дистиллированная вода	Водный р-р NaCl (10%)	Водный р-р NaCl (25%)
70	$0,21166 \cdot 10^{-3}$	$0,212481 \cdot 10^{-3}$	$0,235543 \cdot 10^{-3}$	$0,274786 \cdot 10^{-3}$
80	$0,21772 \cdot 10^{-3}$	$0,227585 \cdot 10^{-3}$	$0,252233 \cdot 10^{-3}$	$0,294166 \cdot 10^{-3}$
90	$0,21418 \cdot 10^{-3}$	$0,239793 \cdot 10^{-3}$	$0,265712 \cdot 10^{-3}$	$0,309764 \cdot 10^{-3}$
100	-	$0,249688 \cdot 10^{-3}$	$0,276611 \cdot 10^{-3}$	$0,322345 \cdot 10^{-3}$
120	-	$0,264865 \cdot 10^{-3}$	$0,293287 \cdot 10^{-3}$	$0,341498 \cdot 10^{-3}$
140	-	$0,277773 \cdot 10^{-3}$	$0,307433 \cdot 10^{-3}$	$0,357661 \cdot 10^{-3}$
160	-	$0,293151 \cdot 10^{-3}$	$0,324285 \cdot 10^{-3}$	$0,376944 \cdot 10^{-3}$
180	-	$0,315916 \cdot 10^{-3}$	$0,349285 \cdot 10^{-3}$	$0,405622 \cdot 10^{-3}$
200	-	$0,351446 \cdot 10^{-3}$	$0,388340 \cdot 10^{-3}$	$0,450521 \cdot 10^{-3}$
220	-	$0,405855 \cdot 10^{-3}$	$0,448170 \cdot 10^{-3}$	$0,519349 \cdot 10^{-3}$
240	-	$0,486535 \cdot 10^{-3}$	$0,536860 \cdot 10^{-3}$	$0,621314 \cdot 10^{-3}$
250	-	$0,539562 \cdot 10^{-3}$	$0,595114 \cdot 10^{-3}$	$0,688212 \cdot 10^{-3}$
300	-	$0,996040 \cdot 10^{-3}$	$0,109424 \cdot 10^{-2}$	$0,125900 \cdot 10^{-2}$
350	-	$0,199943 \cdot 10^{-2}$	$0,218761 \cdot 10^{-2}$	$0,249530 \cdot 10^{-2}$
374	-	$0,282011 \cdot 10^{-2}$	$0,307520 \cdot 10^{-2}$	$0,348785 \cdot 10^{-2}$

*Результаты в табл. 1 и 2 получены путем расчета на ЭВМ "Мир-2" по формулам (7), (9). Программа расчета приведена в работе [7].

Таблица 2

Зависимость градиента показателя преломления водного раствора NaCl от С при различных температурах

C, %	20°C	50	100°C	C, %	20°C	50	100°C
0,0	0,307217	0,303275	0,292081	15,0	0,342738	0,330168	0,325173
2,5	0,312853	0,308820	0,296341	20,0	0,355582	0,350758	0,337094
5,0	0,318591	0,314456	0,302696	25,0	0,368962	0,363883	0,349482
10,0	0,330424	0,326075	0,313720	30,0	0,382932	0,377566	0,362397

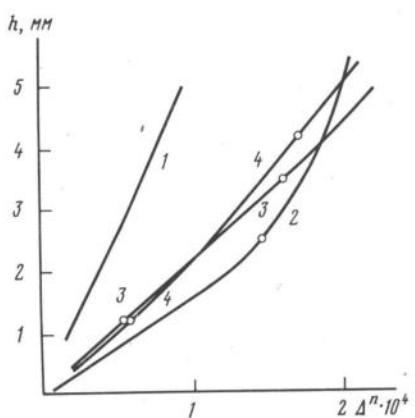
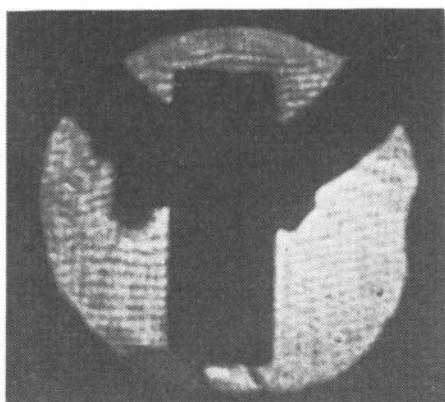
Рассмотрим примеры, иллюстрирующие возникновение различной по природе неоднородности в кристаллогенетической системе.

- На интерферограмме рис. 2 зафиксирован фрагмент роста кристалла кварца при $t = 350^\circ\text{C}$ и $P = 600 \text{ кг/см}^2$. Процесс сопровождается значительными температурно-плотностными флуктуациями раствора в так называемой области гомогенизации раствора (рис. 3).
- Концентрационная неоднородность в автоклавной системе возникает при растворении кристаллов NaCl в дистиллированной воде (рис. 4, табл. 3). На рис. 5 показана эволюция градиентной зоны (кристаллогенетического расслоения), формируемой кристаллом во времени [1].

Таблица 3

Термодинамические параметры растворения кристаллов

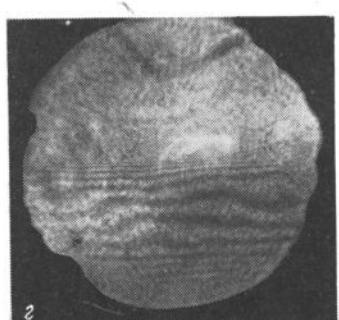
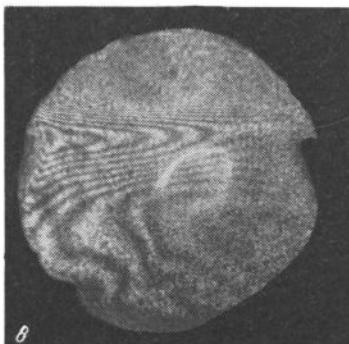
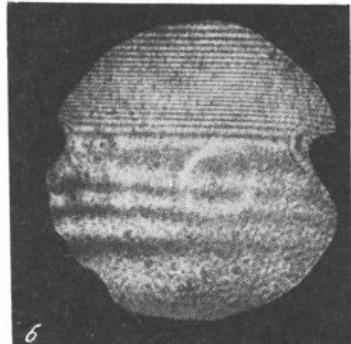
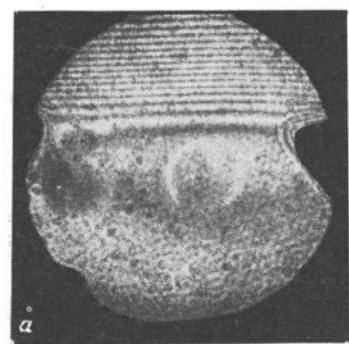
Интерферограммы (см. рис. 4)	$t, {}^{\circ}\text{C}$	$v_{\text{р-р}}/v_{\text{полн}}$	Δt	Время начала эксперимента, мин
а	21		0,00	0
б	26	0,68	0,16	4
в	178		0,30	55
г	348		0,24	165



Р и с. 2. Голографическая интерферограмма, характеризующая неоднородность кристаллообразующей среды вблизи грани растущего кристалла кварца в водном растворе Na_2CO_3

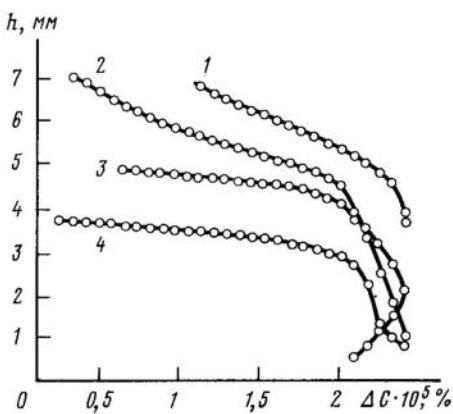
Р и с. 3. Изменение показателя преломления раствора, рассчитанное по интерферограммам (в частности рис.2)

$t, {}^\circ\text{C}$, $P, \text{kG}/\text{cm}^2$ соответственно: 1 - 24, 1, 2 - 296, 80, 3 - 308, 140, 4 - 350, 600



Р и с. 4. Голографические интерферограммы, фиксирующие растворение кристаллов NaCl при повышении температуры (см. табл. 3)

а - 21 ${}^\circ\text{C}$; б - 26, в - 178; г - 348 ${}^\circ\text{C}$



Р и с. 5. Распределение концентрационной неоднородности раствора по высоте автоклава (1-4), рассчитанное по интерферограммам рис. 4, а-г

Таким образом, данная методика может быть использована для точного определения концентрации практически любых веществ в бинарных растворах в широком интервале концентраций вплоть до насыщения при переменных Т и Р.

Для многокомпонентных систем эта методика позволяет оценить лишь плотность. В сочетании с методом комбинационного рассеяния представляется возможным изучать распределение концентрации тех или иных веществ и в этих системах.

Литература

1. Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л.: Наука, 1983. 144 с.
2. Петровский В.А., Щанов М.Ф., Ракин В.И. Применение голограммических методов для исследования неоднородности кристаллообразующей среды в автоклаве. М. Деп. в ВИНИТИ. 12.06.83, № 4439. 32 с.
3. Ракин В.И., Щанов М.Ф., Петровский В.А. Методика расшифровки голограммических интерферограмм автоклавовых процессов // Экспериментальные модели минералообразования и рост кристаллов. Сыктывкар: Кomi фил. АН СССР, 1985. С. 51-58.
4. Техническая энциклопедия: Справочник физ., хим. и техн. величин. М.: Сов. энциклопедия, 1939. Т. 8. С. 42.
5. Хаупф В., Григуль У. Оптические методы в теплопередаче. М.: Мир, 1973. 240 с.
6. Щанов М.Ф., Петровский В.А., Колмаков И.П. Концентрационная зависимость показателя преломления растворов. М., 1985. 16 с. Деп. в ВИНИТИ. 17.04.86., № 2691-86.
7. Щанов М.Ф., Петровский В.А., Токмаков Н.М. Зависимость показателя преломления от термодинамического состояния растворов. М., 1986. 14 с. Деп. в ВИНИТИ. 16.06.86, № 5150-86.
8. Шеффер Б., Блотжет И., Гликсман М. Применение голограммических методов для исследования роста кристаллов // Рост кристаллов. Ереван: Изд-во Ереван. ун-та, 1975. Т. 11. С. 208-216.
9. Baderida F., Boccacci P., Zeffiro L., Pontiggia C. The application of holographic interferometry to hydrodynamic phenomena in crystal growth // Phys.-Chem. Hydrodyn. 1981. Vol. 2, N 4. P. 327-341.
10. Schodel G. Kombinierte Wärmeleitung und Warmestrahlung in konvektionsfreien Flüssigkeitsschichten: Dis. Techn. Hochschule. München, 1969, S. 355-361.
11. Seyferth H., Wenke L., Schreiber W. Holographische Abbildung von Kristallwachstumsprozessen in bewegten Lösungen // Krist. und Techn. 1976. Bd. 11, N 4. S. 18-27.
12. Vedam K. Refractive index of liquids at high pressures // Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci. 1982. Vol. 11. P. 45.

А.Э.Гликин, О.С.Грунский, Т.В.Каулина, Е.В.Кирьянова,
С.В.Петров, М.Ю.Синай, В.Д.Франке
КРИСТАЛЛОГЕНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Проблема кристаллогенезиса была сформулирована еще в 1945 г.: "... найти коррелятивные признаки между внешней и внутренней морфологией кристалла, его физическими и химическими свойствами и условиями его образования..." [16, с.16]. Однако основные задачи экспериментальной минералогии [10] не связываются с ее кристаллогенетическим аспектом, несмотря на то что фундаментальные разработки в этом направлении весьма многочисленны [16, 20, 27 и др.]. Стало ясно, что набор основных элементов формы и строения кристаллов относительно невелик, что одинаковые элементы могут проявляться в разных условиях и по разным причинам; напротив, в фактически идентичных условиях их характер и сочетания могут существенно различаться. Эти обстоятельства, конечно, крайне затрудняют генетический анализ, но именно они и создают предпосылки для выявления условий минералообразования по свойствам кристаллов. Корректность и определенность минералогопетрологических палеореконструкций могут быть в значительной мере обеспечены накоплением экспериментальных данных и созданием теории кристаллогенезиса для поликомпонентных и полиминеральных сред. Весьма перспективны низкотемпературные (0–100°C) эксперименты с прямым наблюдением эффектов роста и растворения при контроле всех существенных параметров, включая пересыщение [26]. Проиллюстрируем изложенное.

Особенности ограничения кристаллов

Согласно экспериментальным данным, ограничением управляют (в пределах, разрешенных структурой) многие факторы, из которых главные: состав и концентрация солевых, кислотно-основных и летучих компонентов раствора, отклонение его от стехиометрии, пересыщение, температура, давление и гидродинамика [20, 26, 27, 31]. Поэтому какая-либо однозначность интерпретации без конкретных модельных исследований исключается. Это убедительно демонстрируют многие эксперименты, в том числе недавно полученные нами данные по влиянию на кристалломорфологию флюорита [11, 12, 38] указанных факторов (за исключением давления и гидродинамики) в NaCl , CaCl_2 и KF средах. Поля устойчивости (морфодромы) куба, кубооктаэдра и октаэдра кристаллов флюорита имеют различные координаты на диаграммах температура–рН; зависимость формы от одного и того же параметра существенно меняется при изменении других факторов. Изменчивость формы в целом обусловлена преобладающим влиянием на нее внешних условий по сравнению с влиянием структуры.

Наши результаты, дополненные рядом литературных данных и представленные в виде nomogramm [11], могут быть использованы для уточнения условий минералообразования, диагностированных другими методами. Существенно, что практически в каждой системе есть диапазон условий, в пределах которого действие на форму одного или даже нескольких параметров незначительно, и ими можно пренебречь, упустив генетический анализ. Так, в системе $\text{CaF}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ это прежде всего рН, а также пересыщение в близнейтральных и щелочных растворах при $t < 150^\circ\text{C}$; в системах $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CaF}_2\text{-KF-H}_2\text{O}$ – рН в щелочных выше $200\text{--}250^\circ\text{C}$ и околонейтральных ниже 300°C соответственно. Отметим общую для всех систем устойчи-

вость "чистого" октаэдра при высоких температурах, которые, вероятно, обусловливают преобладающее влияние на форму флюорита его структуры, поэтому октаэдрическое ограничение высокотемпературного флюорита практически не может дать генетической информации.

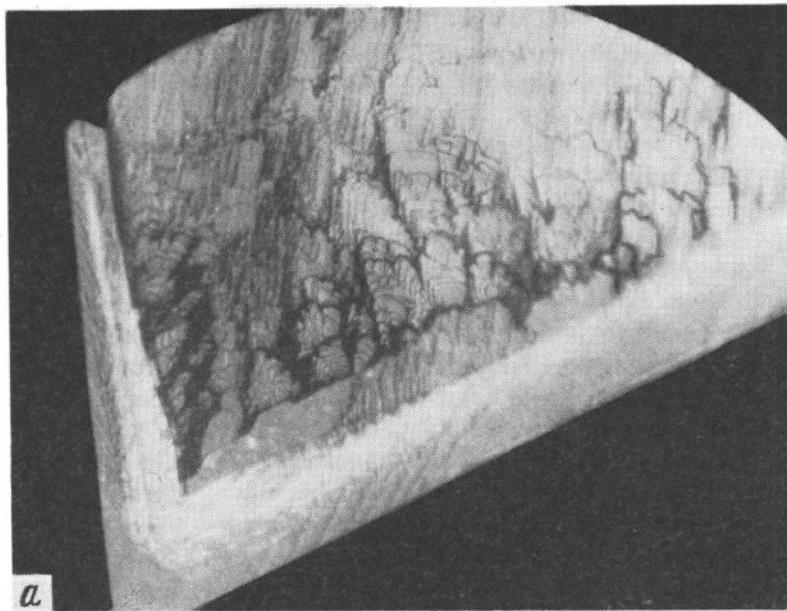
Построение аналогичных номограмм для других концентраций и сочетаний минерализаторов и других минералов существенно расширило бы возможности эмпирического подхода к морфолого-генетическим исследованиям.

Согласно наиболее общей, структурно-химической, концепции, морфогенезис кристаллов в растворах определяется специфическими механизмами торможения граней адсорбционными пленками и их разной реакцией на изменение условий. Вероятно, логическую схему этой концепции при отсутствии изоморфизма между частицами кристалла и тормозящими рост адсорбатами можно считать в общих чертах завершенной, так как она позволяет не только объяснить, но иногда и прогнозировать особенности кристалломорфологии [6,7,11,12,38]. Постановку проблемы необходимо распространить на случай изоморфного вхождения примесей и рассмотреть соотношение между коэффициентом их распределения (K) и действием на форму. Важно, что главные постулаты для анализа обоих крайних случаев ($K = 0$, $K = 1$) идентичны (ср. [10] и [7]). Представляется, что с увеличением совершенства изоморфизма эффективность влияния примесей на форму должна падать, но не следует ожидать простых зависимостей.

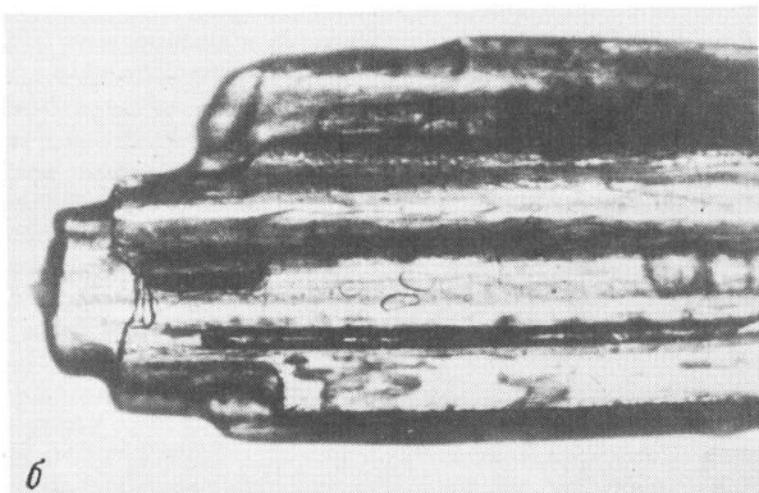
Чрезвычайная бедность ограничения синтетических кристаллов по сравнению с природными характерна не только для флюорита, но и для кальцита, турмалина, киновари и др. Вероятно, иногда разнообразие простых форм в природе связано с действием примесей, однако, на наш взгляд, оно в основном вызвано развитием минералов в условиях длительной нестационарности. Это отчасти подтверждается особенностями рельефа граней {110}, {031} и {025} трех случайно выбранных кристаллов флюорита размером около 1 см из гидротермальных жил Джидинского рудного поля. Границы тетрагексаэдров сложены извилистыми торцами грубых ($\approx 0,1$ мм) ступеней роста, параллельных {100}, а грани ромбододекаэдра представляют собой ячеистую поверхность, плоские участки которой ($\approx 0,1$ мм) параллельны {111}. Границы этих простых форм появились на завершающем этапе роста, о чем свидетельствует характер зональности кристаллов. Если учесть высокую чувствительность формы слоев к условиям роста [20, с.50; 31, с.140] и индивидуальность нестационарности в каждом случае, то рассмотренная трактовка должна хорошо объяснять разнообразие граней такого типа [2, с.229; 9, с.27]. Нестационарность, как известно, оказывает сильное влияние на кинетику и морфологию роста кристаллов, но это изучено пока слабо [1, с.42; 17; 20, с.12; 21; 28; 31, с.28] и только для кратковременных изменений режима.

Флюидные включения в минералах

Г.Г.Леммлейн [16, с.211 и сл.] и Н.Н.Шефтель [36, с.74 и сл.] на базе экспериментов по образованию кристаллов наметили главные ограничения для генетического анализа включений, связанные с изменением их геометрии и состава, неоднородностью маточного раствора и пр. В дальнейшем были детализированы причины несоответствия температур гомогенизации и роста [29,30], составов растворов включений и объема маточной среды [4]. Выявлен ряд других закономерностей влияния пересыщения, гидродинамики, температуры раствора, размеров и особенностей формы кристаллов на захват первичных включений [20; 31, с.193].



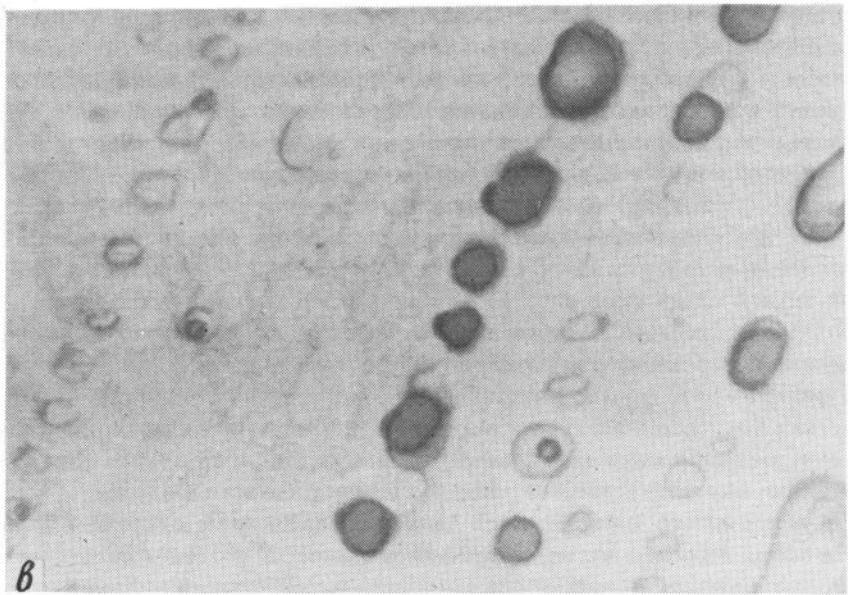
a



б

Р и с. 1. Включения в кристаллах

а, б - диффузионные: а - начальная стадия формирования открытых включений на грани пинакоида тиокарбамида, увел. 15, б - газово-жидкие включения, содержащие раствор и газообразные продукты разложения, в кристалле карбамида, ори-



ентированные вдоль удлинения кристаллов, увел. 15; в, г - примесные включения под гранью призмы {110}тиокарбамида: в - закрытые точечные, слагающие цепочки, увел. 250, г - закрытые в виде извилистых каналов, увел. 125

Диффузионные включения [31, с.8] обычно уплощены параллельно захватывающим граням и соизмеримы с их величиной (рис. I, а). Они (а также предельный случай их развития – диффузионные скелетные формы) обусловлены высокими скоростями роста граней при больших пересыщениях. Состав таких включений может существенно отличаться от состава маточной среды, так как они формируются достаточно долго и их свойства в той или иной мере характеризуют среду только на момент консервации. Кроме того, состав включений вообще отражает лишь состав диффузионного слоя [3]; последний может отличаться от среды вплоть до многофазности, что приведет к захвату газовых или твердых включений при кристаллизации в гомогенной жидкой среде (см. рис. I, б). Отметим, что в противоположность этому в гетерогенной, "кипящей", среде захватываются газовые пузыри лишь определенного размера и эффективность захвата зависит от скорости роста и гидродинамического режима [18].

Примесные (или адсорбционные) включения [26] обычно точечные (первые десятки микрометров), изометричные и слагают цепочки (см. рис. I, в), фиксирующие контур слоя в момент их захвата, или извилистые каналы (см. рис. I, г). Они консервируются быстро и формируются (как и адсорбционные скелетные формы [5]) при пониженных пересыщениях в кинетическом режиме и поэтому по составу в целом должны лучше соответствовать массе раствора, чем предыдущие. Однако гетерогенизация на фронте роста может происходить и в этом случае (см. рис. I, в). Следует иметь в виду возможность особых свойств микровключений. Не исключено смещение температуры гомогенизации из-за повышения роли поверхностного напряжения или усиления утечки содержимого по дислокационным и иным каналам в связи с увеличением дефектности такого рода при кинетическом режиме кристаллизации. Например, при росте моноэдра {001} бихромата калия захват включений предшествует интенсивному расщеплению этой грани.

Важно, что процессы формирования включений на гранях разных простых форм одного и того же кристалла протекают в общем независимо. На таких гранях могут синхронно образовываться оба указанных вида включений, что хорошо обнаруживается на тиокарбамиде (см. рис. I, а, в). Поэтому очевидны неоднозначность понятий "большое" и "малое" пересыщение и сложность его оценки (также вязкости) по характеру включений; этот вывод относится и к скелетным формам из-за отсутствия способов распознавания их видов [5].

Класс вторичных включений [16, с. 168] следует дополнить экспериментально обнаруженными включениями, которые внедряются в кристаллы при образовании изоморфных монокристальных псевдоморфоз [8]. Исследование внутренней морфологии таких кристаллов может оказаться полезным для обсуждения интенсивности и продолжительности метасоматических стадий минералообразования. Следует сразу же оговориться, что эти включения, представляющие собой систему каналов, длительное время сообщаются со средой и обмениваются веществом с кристаллом, а также интенсивно расшнуровываются; кроме того, они могут быть похожи на примесные включения (см. рис. I, в, г).

Вероятно, актуальна разработка методов сортировки включений в соответствии с целями исследований и ограничениями в получении генетической информации.

Эпитаксия

Мы рассматриваем ориентированное срастание кристаллов, обусловленное их структурным подобием. Это полностью отражает традиционный подход к изучению

эпитаксии [19,22,33], в основе которого лежат принципы Руайе: возможность и совершенство эпитаксии обсуждаются с точки зрения близости кристаллохимических структур, что обеспечивает либо ориентированное зарождение новой фазы на подложке, либо доворот зародышей из произвольного в ориентированное положение. Такой подход затрудняет использование эпитаксиальных сростков для решения задач типоморфизма, и их находки обычно привлекают внимание как интересные феномены. Для расширения возможностей использования этого явления мы изучили нарастания кристаллов на растущую или растворяющуюся (метасоматическое замещение) подложку для эпитаксиальной пары $\text{KBr}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в водных растворах при 20–40°C; в качестве подложки использовались обе фазы.

При относительно невысоких скоростях роста подложки все нарастающие кристаллы образуют текстуру, у которой {100} KBr параллелен уплощению по моноэдру {001} $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. На рис. 2 видно, что с увеличением соотношения скоростей роста и растворения подложки ($\pm v_n$) доля кристаллов (K), нарастающих в ориентированном положении, закономерно увеличивается. При $v_n = 0$ (для случая, которому посвящены все известные нам эксперименты) и хорошем кристаллохимическом подобии K достигает 1 (ориентированы все кристаллы – KI на слюде, NaNO_3 на кальците [27, c. 71; 33, c. 108]); при $v_n/v_{\text{H}} \leq 1$ K ≈ 0. На кривую хорошо укладываются значения, характеризующие нарастание как KBr на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, так и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на KBr во всем интервале условий; это показывает, что именно скорости роста определяют ориентировку структурно подобных фаз.

При $v_n/v_{\text{H}} < 1$ на подложке KBr наряду с описанной формируется вторичная текстура, у которой {001} $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ перпендикулярен {100} KBr, а доля составляющих ее кристаллов с уменьшением v_n/v_{H} резко возрастает, достигая 100%.

Эти эксперименты обосновывают новую модель взаимодействия структурно подобных фаз: зародыши, сформировавшиеся на подложке в определенной кристаллохимической ориентировке, разориентируются под действием кристаллизационного давления, развивающегося упирающимися в них слоями роста подложки, а также (главным образом при растворении последней) собственными слоями роста, упирающимися в подложку. Статистические данные о характере взаимной ориентировки минералов можно использовать для парагенетического анализа и оценки соотношения скоростей роста фаз.

Метасоматическое замещение кристаллов

Известны единичные работы, посвященные искусственно получению поликристаллических псевдоморфоз (AgCl по NaCl [39]), новообразований, не сохраняющих форму протокристаллов ($(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [15]), и текстурированных агрегатов, возникающих при направленной фильтрации растворов CuSO_4 и NaNO_3 через порошковые препараты K_2SO_4 и KCl соответственно [14]. Указывалось, что замещение представляет собой выталкивание компонентов раствора веществом растворяющегося протокристалла [32]. Обсуждалось строение фронта замещения при образовании поликристаллических псевдоморфоз, обеспечивающее синхронное растворение протокристалла и рост новой фазы в разграничающей их диффузионной пленке раствора [23]. Из-за слабой экспериментальной изученности вопроса многие проявления метасоматоза рассматривались как парадоксальные [23], а морфологические признаки замещения фактически ограничены псевдоморфозами и некоторыми другими формами, метасоматическая природа которых не вызывает серьезных сомнений [23, 35].

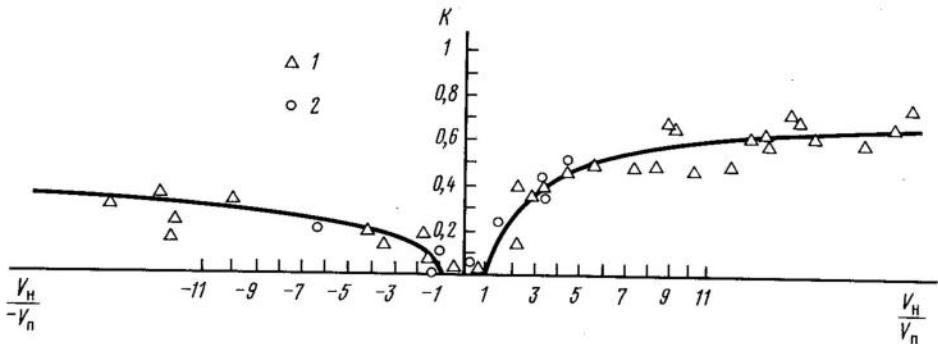


Рис. 2. Зависимость коэффициента эпитаксии (K) от соотношения скоростей роста нарастающей фазы и подложки (V_H/V_n)

1 – нарастание на $K_2Cr_2O_7$; 2 – нарастание на KBr

Рассмотрим общую морфологическую схему. Продукты замещения, полученные нами при замещении кристаллов 20 солей (галогенидов, нитратов, сульфатов, хроматов и др.) в разных водных растворах и температурных режимах, составляют непрерывный ряд по уменьшению информации о протокристаллах [19]. Наибольшую информацию несут монокристалльные гомоосевые псевдоморфозы [8], сохраняющие структурный тип, ориентировку, некоторые элементы формы и дефектности протокристалла и имеющие промежуточный изоморфный состав. При избытке объема они сохраняют сплошность протокристалла или образуют пертиты замещения, а при его дефиците приобретают губчатое или графическое строение. Далее следуют поликристаллические псевдоморфозы, которые разделяются нами по сохранности соответствующих элементов формы протокристаллов на вицинальные (например, хроматы меди по $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), гранные (хроматы калия по алюмокалиевым квасцам) и габитусные ($K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ по $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Аналогичные разновидности, естественно, можно ожидать и среди монокристалльных псевдоморфоз. Наименее информативны новообразования, называемые нами автоморфозами. Локализованные автоморфозы представляют собой скопления кристаллов (компактные – $(NH_4)_2CrO_4$ по KBr , мешковидные – хроматы меди по $K_2Cr_2O_7$ и др.) и позволяют определить местонахождение протокристалла. Однородные автоморфозы сложены кристаллами, равномерно распределенными по реакционному объему; они не дают информации о протокристалле.

Этот ряд дополняют отрицательные псевдоморфозы и автоморфозы, т.е. полости на месте протокристалла, окруженные кристаллами новообразования (например, $K_2Cr_2O_7$ по $NaNO_3$). По-видимому, их можно расчленить на градации, аналогичные выделенным для соответствующих "положительных" образований.

Положительные формы возникают в системах с высаливанием (рис. 3, а), а также в результате реакций, дающих нерастворимые соединения ($BaSO_4$ по $BaCl_2$ в растворе K_2SO_4), при постоянной и переменной температуре. Отрицательные формы образуются в системах с всаливанием (см. рис. 3, б) при понижении температуры (с Γ до β_2). На различные псевдо- и автоморфозы влияют растворимости и скорости диффузии реагентов так же, как они влияют на осаждение при встречной диффузии [20, с. 92].

Из тройных и более сложных растворов при растворении протокристалла могут одновременно высаливаться несколько компонентов и образовывать различные комбинированные формы замещений – пойкилитовые и мирмекитоподобные агрегаты, ком-

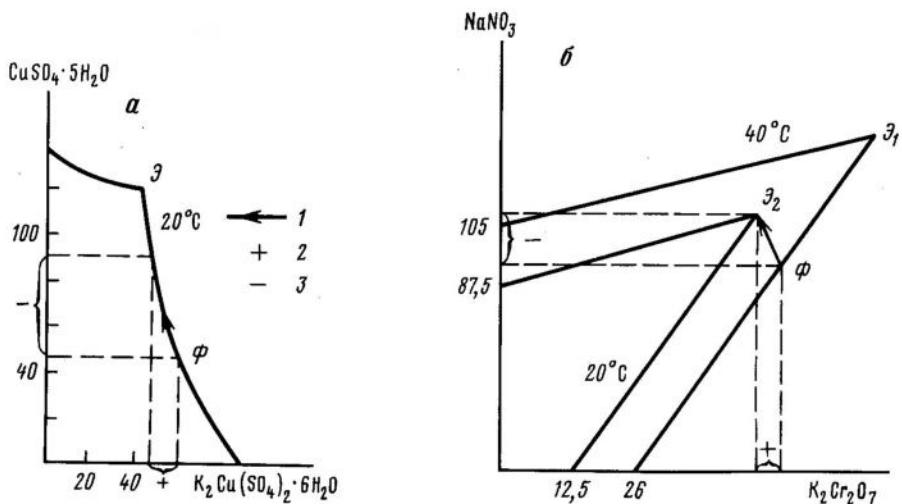


Рис. 3. Схема фазовых диаграмм составов (в см³/100 г Н₂О)
 а - система CuSO₄-K₂Cu(SO₄)₂-H₂O с высаливанием; б - система NaNO₃-K₂Cr₂O₇-H₂O с всаливанием; 1 - направление изменения состава раствора от фигутивной точки Φ при метасоматическом замещении; 2, 3 - количество новообразований и растворившейся фазы соответственно; ϑ , ϑ_1 , ϑ_2 - эвтонические точки

бинации положительных и отрицательных псевдоморфоз и др. Наличие в кристаллах включений сильно усложняет форму продуктов замещения.

При формировании всех продуктов, исключая монокристалльные псевдоморфозы, для индивидов характерны обычные дефекты роста и растворения: полигранные и скелетные формы, включения, эпитаксия, геометрический отбор и др. Отчетливо наблюдались детально обсуждавшиеся [23] врастания в протокристалл замещающих ограненных и игольчатых индивидов. Монокристалльные псевдоморфозы образуются по особому механизму [8]. При дефиците объема новообразования локальное растворение кристалла во многих точках поверхности сопровождается синхронным автоэпитетаксиальным нарастанием на соседних участках. При избытке объема происходит твердофазовый процесс, видимо, отчасти аналогичный трансформационным преобразованиям дисперсных слоистых силикатов [34].

Перечисленные результаты позволяют расширить список морфологических признаков замещения. Для поликристаллических продуктов основным признаком остается неоднородность распределения минералов в породе, наиболее явным случаем которого являются псевдоморфозы. Для монокристалльных продуктов можно наметить ряд новых признаков: губчатое строение кристаллов, сопровождающееся стиранием или размытием первичной зональности и секториальности, несоответствие состава кристалла его свойствам - форме, углам погасания, двойникования и др.

Перекристаллизация

Мы остановимся на одном из наиболее распространенных и почти не изученных случаев – изменении размеров монокристаллов и пространственного размещения фаз в растворах. В пространственно однородном тепловом поле средний размер зерен полиминеральных агрегатов увеличивается благодаря колебаниям температуры около равновесной [24, 37, 40]. Доказано, что укрупнение имеет кинетическую природу и обеспечивается чередованием растворения (одинакового для всех зерен)

и роста (преимущественно для наиболее дефектных) [25]. Для полиминеральных агрегатов наблюдалась собирательная перекристаллизация, характеризующаяся перемещением обособленных мономинеральных участков и некоторым укрупнением зерен [13]. В неоднородном поле происходит стационарный рост кристаллов, расположенных в зоне нагрева или охлаждения, за счет растворения других [20] ("автоклавный эффект").

Приведем некоторые результаты, полученные нами при перекристаллизации полиминеральных агрегатов (фракция ~ 0,2 – 0,5 мм). Агрегаты $\text{NaNO}_3\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (независимо от исходного размещения фаз при $\text{NaNO}_3 \geq 40\%$) под влиянием гравитации при колебаниях температуры расслаиваются на нитратную верхнюю часть и биминеральную нижнюю. Процесс начинается с замедленной стадии (первые сутки), затем скорость резко возрастает (от нескольких суток до недель) и далее быстро затухает, после чего изменений не наблюдается в течение 1–2 лет. В конце всех опытов агрегат скомпактован, его биминеральная часть имеет стабильное соотношение твердых фаз (~ 2:3), а каждая фаза характеризуется сходным распределением размеров зерен (2 главные моды – 0,75 и 1,00 мм и 1–2 слабо выраженные – 1,25 и 1,625 мм). Отношение объемов верхней и нижней частей, а также продолжительность стадий находятся в прямой зависимости от исходного содержания NaNO_3 . Агрегаты $\text{KCl}\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ практически не изменяются в течение месяцев ни по пространственному размещению, ни по размерам зерен, ни по рыхлости.

Эти и ряд других примеров показывают, что в отношении перекристаллизации системы разделяются на активные (с всаливанием, см. рис. 3,б) и пассивные (с высыпыванием, см. рис. 3,а). Различия наиболее отчетливо выражены у плотных агрегатов: с уменьшением пористости в активных системах процесс ускоряется (усиливается положительная обратная связь между кристаллами разных фаз), а в пассивных он замедляется (усиливается отрицательная обратная связь). К пассивным относятся также системы с изоморфными кристаллами, сильно различающимися по растворимости ($\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$).

Стационарная структура конечного агрегата, по-видимому, позволяет системе благодаря определенному соотношению фаз и распределению размеров их зерен сохранить состояние, близкое к равновесному, как при повышении, так и при понижении температуры (между эвтоническими точками $\mathcal{E}_1\text{-}\mathcal{E}_2$ на рис. 3,б). В ее становлении большую роль играют локальные процессы метасоматического замещения. Так, в специальных препаратах с разным соотношением фаз NaNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равномерно рассеянные центры собирательной перекристаллизации представляют собой локализованные положительные или отрицательные автоморфозы (во втором случае агрегат приобретает сетчатую структуру).

Неоднородное температурное поле при перекристаллизации полиминеральных агрегатов приводит к закономерному перераспределению материала. Так, в агрегате $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NaNO}_3\text{-Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в зоне нагрева образовалась друзовая полость из крупных (до нескольких миллиметров) кристаллов $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ограниченных мономинеральными зальбандами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, имеющими резкие границы. Образование полостей, сильное укрупнение и разделение фаз наблюдались также в ряде биминеральных систем.

Перекристаллизация, вероятно, наиболее сложный процесс, характеризующийся сочетанием всех явлений, возможных для кристаллизации, растворения и регенерации в свободных и стесненных условиях (в том числе при метасоматозе), одновременным протеканием соответствующих элементарных процессов в разных участках

агрегата и взаимным регулированием их развития. Пока вряд ли можно предложить какие-либо точные критерии, отличающие этот процесс и определяющие его условия.

Приведенные примеры показывают, что широко обсуждающиеся природные явления при кристаллогенетическом осмыслении дают качественно новую информацию и, естественно, требуют критической оценки многих распространенных представлений. Примеров может быть очень много, и они в той или иной мере охватывают всю картину минерально-, породо- и рудообразования. Рассмотрение деталей этой картины на кристаллогенетическом уровне отличается от традиционных методов по крайней мере тремя обязательными чертами: анализом процессов на фазовых границах, учетом неравновесности систем и учетом многофакторности ростовых явлений. Исследования должны предусматривать следующее. Во-первых, выявление новых эффектов, закономерностей и механизмов роста и преобразования минералов. Данные экспериментов в этом случае, как обычно, выступают не только как средство интерпретации геологических наблюдений, но и как инструмент прогноза того, что именно подлежит поиску и наблюдению. Во-вторых, постановку и решение вопроса о том, насколько стерта первичная кристаллогенетическая информация и соответственно что именно и в какой степени доступно для палеореконструкций. В-третьих, постановку и решение вопроса о конвергентности признаков процессов минералообразования и в соответствии с этим выделение комплекса наиболее информативных признаков.

Следует обратить особое внимание на то, что в связи с поиском условий выращивания совершенных кристаллов для техники существует множество исследований реального кристаллообразования. Данные практически любой такой работы при должном осмыслении являются моделью того или иного природного процесса.

Литература

1. Асхабов А.М. Регенерация кристаллов. Л.: Наука, 1979. 175 с.
 2. Барабанов В.Ф. Генетическая минералогия. Л.: Недра, 1977. 327 с.
 3. Воробьев Ю.К. Природа включений среди в минералах // XI Всесоюз. совещ. по эксперим. минералогии: Тез. докл. Черноголовка, 1986. С. 31.
 4. Воробьев Ю.К. Фракционирование вещества между средой и растущим кристаллом и проблема термометрии по первичным включениям минералов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1988. Ч. II, вып. 1. С. 125-132.
 5. Гликин А.Э. Методика учета пересыщения раствора при анализе типоморфизма кристаллов // Кристаллография и кристаллохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Вып. 4. С. 135.
 6. Гликин А.Э., Глазов А.И. Проблема генетической интерпретации формы кристаллов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1979. Ч. 108, вып. 5. С. 536-551.
 7. Гликин А.Э., Глазов А.И. О рациональном и дискуссионном в проблеме генетической интерпретации формы кристаллов // Новые идеи в генетической минералогии. Л.: Наука. 1983. С. 60-65.
 8. Гликин А.Э., Синай М.Ю. Экспериментальное изучение генезиса монокристалльных псевдоморфоз // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1983. Ч. II, вып. 6. С. 742-748.
 9. Евзикова Н.З. Поисковая кристалломорфология. М.: Недра, 1984. 143 с.
 10. Жариков В.А. Проблемы экспериментальной минералогии // XI Всесоюз. совещ. по эксперим. минералогии: Тез. докл. Черноголовка, 1986. С. 64-65.
 11. Кириянова Е.В., Гликин А.Э. Закономерности кристалломорфологии синтетического флюорита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1986. Ч. II, вып. 2. С. 226-234.
 12. Кириянова Е.В., Гликин А.Э., Казильна О.Ю. Экспериментальное исследование влияния кислотности-щелочности раствора на форму кристаллов флюорита в связи с низкотемпературным моделированием // Там же. 1984. Ч. II, вып. 5. С. 628-632.
 13. Краснова Н.И., Петров Т.Г., Золотарева Н.Ю. Экспериментальное изучение процесса собирательной перекристаллизации // Минерал. журн. 1985. Вып. 4, 7. С. 66.
8. Зак. 766

14. Краснова Н.И., Петров Т.Г., Рундквист Т.В. Определение направления роста кристаллов при метасоматозе // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1983. Ч. II2, вып. 6. С. 738-742.
15. Кукуй А.Л. О процессах преобразования в системе $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ // Там же. 1969. Ч. 98, вып. 1. С. 94-96.
16. Леммитейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 321 с.
17. Николаева В.П., Петров Т.Г. Связь вицинальных образований на грани октаэдротов квасцов с дефектами структуры кристалла // Кристаллография и кристаллохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. Вып. 2. С. 115-121.
18. Оганесян А.С. Применение метода обобщенных переменных к исследованию процессов выращивания кристаллов по методу Чехральского: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Ереван, 1986. 23 с.
19. Палатник П.С., Папиров И.И. Ориентированная кристаллизация. М.: Металлургия, 1964. 408 с.
20. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 199 с.
21. Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л.: Наука, 1983. 144 с.
22. Попов В.А. Практическая кристалломорфология минералов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 190 с.
23. Поспелов Г.Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизм метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973. 355 с.
24. Пунин Ю.О. Перекристаллизация с укрупнением зерна в водном растворе // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1964. Ч. 93, вып. 3. С. 364-367.
25. Пунин Ю.О. К вопросу механизма перекристаллизации // Там же. 1965. Ч. 94, вып. 4. С. 495-462.
26. Пунин Ю.О., Петров Т.Г., Трейвус Е.Б. Низкотемпературное моделирование процессов минералообразования // Там же. 1980. Ч. 109, вып. 5. С. 517-529.
27. Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. Т. 3. 401 с.
28. Строителев С.В. О причинах комбинационной штриховки кристаллов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1961. Ч. 90, вып. 6. С. 709-713.
29. Таланцев А.С. О достоверности определения температур гидротермального образования методом гомогенизации первичных включений // Там же. 1981. Ч. II10, вып. 3. С. 226-277.
30. Таланцев А.С., Зевакова Н.Е., Воронина Л.К. О различии температур образования кальцита и гомогенизации газово-жидких включений в нем // Там же. 1985. Ч. II14, вып. 2. С. 248.
31. Трейвус Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Недра, 1979. 248 с.
32. Трейвус Е.Б., Рожкова Г.А. Опыты по воспроизведению метасоматоза на водно-растворимых солях // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1962. Ч. 91, вып. 2. С. 219-292.
33. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. 239 с.
34. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Трансформационные превращения слоистых силикатов при повышенных Р-Т параметрах. Л.: Недра, 1983. 151 с.
35. Чеснаков Б.В. Относительный возраст минеральных индивидов и агрегатов. М.: Недра, 1974. 105 с.
36. Шеффаль Н.Н. Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука. 1977. 234 с.
37. Шубников А.В. Избранные труды по кристаллографии. М.: Наука, 1975. 551 с.
38. Glikin A.E. Effect of flux components on CaF_2 crystal habit // J. Cryst. Growth. 1981. Vol. 52. P. 98-103.
39. Strunz H. Pseudomorphosen - Der derzeitige Kenntnisstand. Versuch einer Klassifizierung // Ztschr. Aufschluss. 1982. Bd. 9. S. 313-342.
40. Vacek V., Zacek S. Periodical temperature changes and behaviour of individual crystall // Krist. und Techn. 1975. Bd. 11. S. 1141-1147.

УДК 548.4

Ю.К.Воробьев
ПРИРОДА ВКЛЮЧЕНИЙ СРЕДЫ В МИНЕРАЛАХ

Включения среды в кристаллах минералов изучаются, по крайней мере, с начала прошлого века. Однако, несмотря на то что включения составляют предмет исследования особой науки - термобарогеохимии, не вполне ясно, что они собой представляют и как возникают.

Широко распространенные интуитивные представления, трактующие включения как адекватные микропробы изначально гомогенной среды, в настоящее время нельзя считать правильными. Многочисленные работы, основанные на наблюдениях за ростом монокристаллов из газовых и жидких растворов, на громадном опыте по кристаллизации металлов [3,6,8-11 и др.], убедительно показывают, что сингенетичные включения в кристаллах никогда не соответствуют исходной маточной среде, а "предположение о гомогенности природных растворов является неоправданной идеализацией" [5,с.5].

Наиболее общей причиной, определяющей и само образование включений, и их характер, является взаимодействие среды и растущего в ней кристалла. С позиций простого здравого смысла совершенно ясно, что это взаимодействие состоит прежде всего в том, что среда обедняется теми компонентами, из которых строится кристалл, и обогащается всеми прочими, т.е. примесями и растворителем. При этом компоненты, отталкиваемые кристаллом, не распределяются мгновенно по всему объему среды, а накапливаются в кристаллизационном дворике, образуя вблизи кристалла слой, отличный по составу от основного объема питающей среды (рис. 1). Этот слой называется диффузионным; толщина его контролируется диффузией и определяется условиями кристаллизации.

Согласно А.А.Чернову [8], непосредственной причиной образования включений является нарушение плоского фронта роста. Степень пересыщения (ΔC) вдоль фронта роста граней кристалла, строго говоря, никогда не бывает постоянной. Когда величина $d(\Delta C)/dx$ достигает некоторого порогового значения (индивидуального для каждого вещества), плоский фронт роста теряет устойчивость, и затем

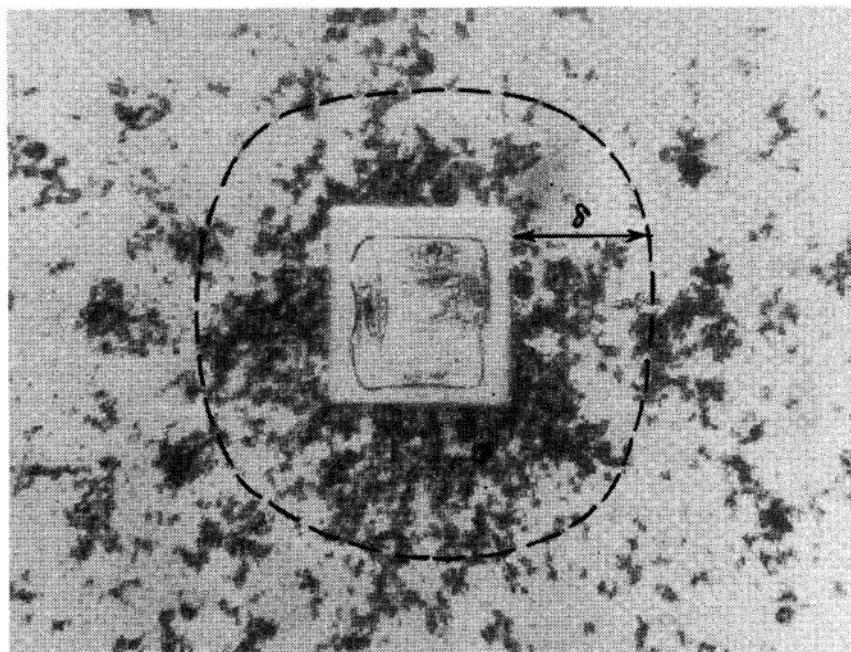


Рис. 1. Кристаллизационный дворик кристалла галита, маркированный частичками анилинового красителя. Пунктиром показана приближенная граница диффузионного слоя шириной δ ; увел.45

даже в чистых растворах начинается образование включений. Присутствие примесей многократно усиливает и ускоряет процесс. При этом вещество включений захватывается, естественно, из прилегающего к кристаллу диффузионного слоя и может весьма сильно отличаться от основного объема среды.

Диффузионный слой имеет различную толщину при разных режимах роста. В тех случаях, когда конвекцией можно пренебречь, т.е. в диффузионном режиме, ширина этой зоны максимальна, и для случая неперемешиваемого расплава она определяется выражением

$$\delta = D/V. \quad (1)$$

Формула (1) справедлива и для вязких растворов.

В режимах естественной или принудительной конвекции это выражение усложняется [8].

По У.А.Тиллеру [6], концентрация примеси в слое, прилегающем к кристаллу, для случая неполного перемешивания определяется выражением

$$C_i = (K/K_0)C_0, \quad (2)$$

где C_i - концентрация i -й примеси у поверхности кристалла; C_0 - концентрация ее в объеме расплава; K_0 , K - равновесный и стационарный коэффициенты распределения.

Если коэффициент K_0 достаточно мал, то кристаллизационная дифференциация приводит к очень важному эффекту локальной гетерогенизации среды, т.е. к появленю примесных фаз, которые также входят в состав включений или образуют самостоятельные включения¹.

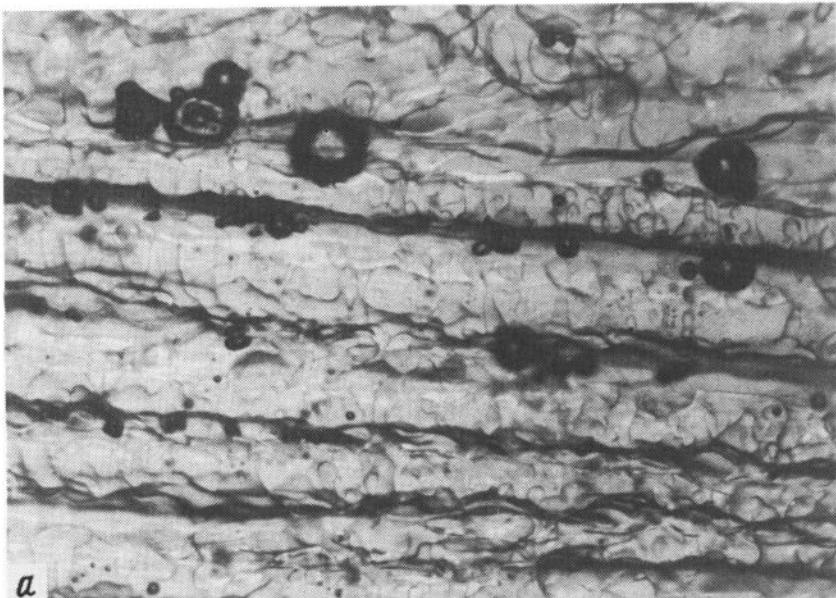
Рассмотрим конкретные примеры образования включений в кристаллах, выросших в различных средах.

Кристаллизация из расплава. На рис. 2 показан лед, выращенный из окрашенного расплава (дистиллированная вода, содержащая $\sim 0,05\%$ карминной туши). На микрофотографии (см. рис. 2, а) видно, что лед растет бесцветным, а основная масса примеси (красителя) скапливается в пространстве между главными ветвями дендритов; там же собираются и наиболее крупные пузыри воздуха, который был ранее растворен в воде. Мелкие пузырьки во множестве врастают в лед между второстепенными ветвями дендритов. Вследствие давления окружающего льда вокруг них образуется жидккая вода, и, таким образом, возникают своеобразные газово-жидкие включения (см. рис. 2, б). Их дисковидная форма хорошо соответствует теории Ф.Набарро [12].

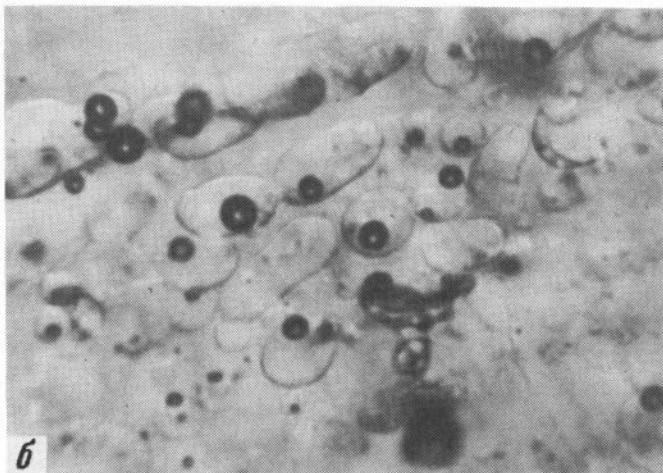
Этот случай типичен. У.А.Тиллер [6], Н.Н.Шефтель [10], А.А.Чернов [8] и др. описывают множество примеров такого рода при кристаллизации любых не вполне чистых металлов и полупроводников. В выращенном из расплава флогопите включения сложены разнообразными фазами: KF , K_2SiF_6 , газовыми пузырями, селлайтом, форстеритом, хондритом, кристаллами железа, компоненты которых были введены в шихту в избытке или в качестве плавней либо были заимствованы из стенок тигля [1].

Следует отметить, что вообще в силикатных минералах на фоне очень разнообразных включений встречаются и включения стекла, близкие по составу к исходной массе расплава [7], но точное совпадение, конечно, невозможно. При этом

¹Здесь следует отметить, что твердые включения в минералах обычно рассматриваются как нечто инондное; между тем включения, например, рудных минералов в кварце во многих случаях, по-видимому, являются примесными фазами, росшими одновременно с кварцем.



а



б

Рис. 2. Лед, выращенный из окрашенного расплава

а - скопление красителя (темное) и крупных пузырей воздуха между главными ветвями дендритов; б - дисковидные газово-жидкие включения; увел.: а - 12, б - 90

следует иметь в виду как приблизительность зондовских определений состава, так и то, что даже небольшое количество примеси, локализованной в таких включениях, способно вызвать глубокое переохлаждение вязких силикатных расплавов.

Коэффициент K_0 в выражении (2) часто весьма мал, а это означает, что в качестве самостоятельной фазы может обособиться примесь, содержание которой очень мало в исходном расплаве (это, впрочем, относится и к растворам). Так, хорошо известно, что даже небольшие количества серы недопустимы в стали. Вредное влияние ее объясняется тем, что равновесный коэффициент распределения для

серы очень мал ($\sim 10^{-4}$), поэтому сера накапливается в межкристальной жидкости и, несмотря на очень малую исходную концентрацию ($\sim 10^{-3}\%$), к концу кристаллизации слитка образует собственную фазу – FeS. Сульфидный расплав входит в виде включений в периферические части кристаллов железа и обволакивает границы зерен, резко ухудшая механические свойства стали.

Сходная ситуация показана на рис. 3. Здесь темное – существенно сфалеритовые кристаллы, выросшие из сфалерит-халькопиритового расплава (1170°C). Избыточный халькопирит (не вошедший в сфалеритовый твердый раствор) играет роль примеси, накапливается в межзерновых промежутках и образует крупные включения в кристаллах сфалерита. Центральные части межкристальных промежутков заметно светлее, что связано с сегрегацией здесь другой примеси – золота, которое обособливается к концу кристаллизации халькопирита.

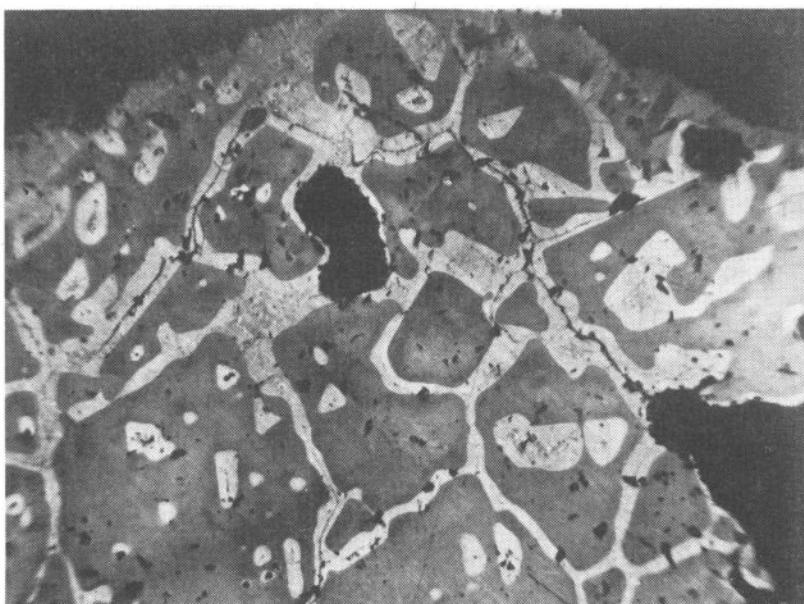
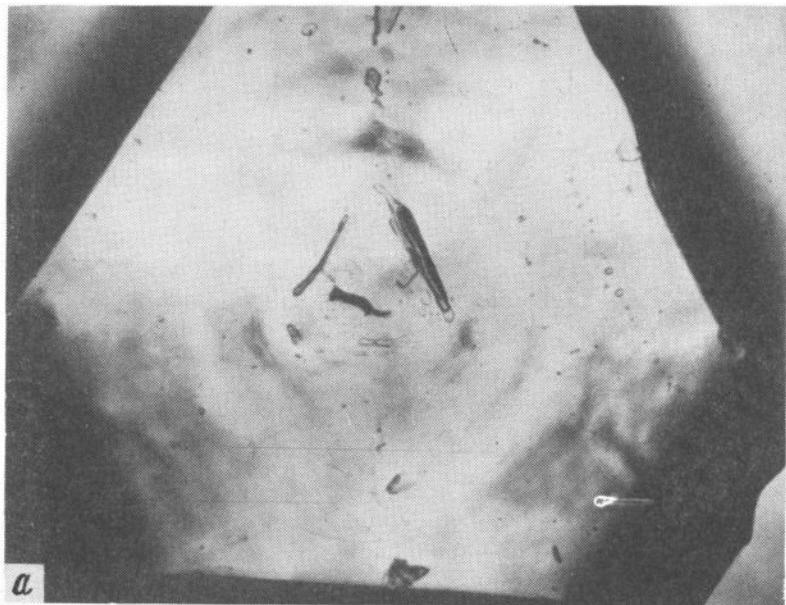
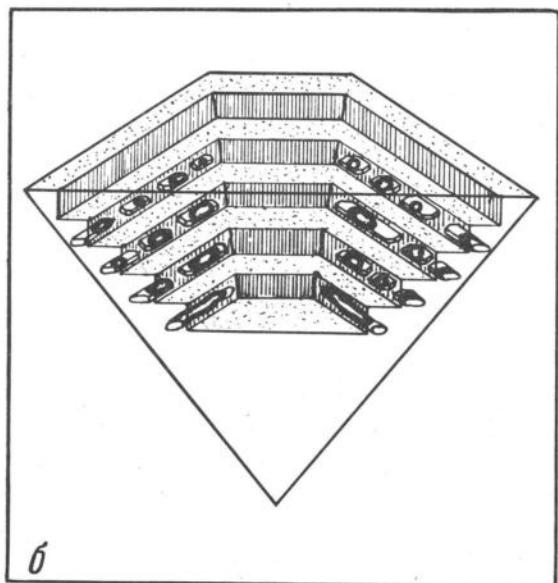


Рис. 3. Сфалеритовые кристаллы (темное), выросшие из расплава. В промежутках между ними и во включениях – избыток халькопирита, черное – пустоты; увел. 112

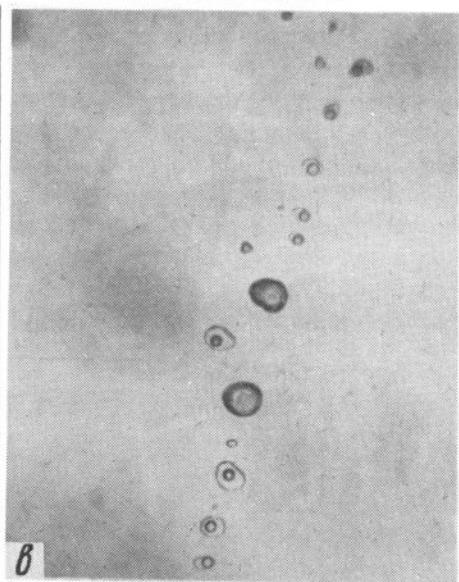
Кристаллизация из водных растворов. До рассмотрения конкретных примеров в этой области необходимо отметить важную особенность феномена локальной гетерогенизации среды: если примесь, накапливающаяся перед фронтом роста, обладает достаточной летучестью, то она будет выделяться в виде газовых пузырьков. Это важное для минералотермометрии явление наблюдалось автором при кристаллизации алюмо-аммонийных квасцов из неперемешиваемого водного раствора (насыщение при 60°C , кристаллизация при 20°C). Включения захватывались при движении макроскопических ступеней, испускаемых ребрами, параллельно которым и ориентированы цепочки включений (рис. 4, а, в). Дифференциация среды перед движущимся торцом макроступени приводит к сегрегации воздуха, который был ранее растворен в воде. Пузырек газа блокирует рост на некотором участке ступени, где и образуется включение. Соотношение между жидкостью и газом будет зависеть от многих деталей строения данного участка ступени, но, вообще говоря, чем быстрее движется ступень, тем больше выделяется газа перед ней. Скорость роста в нашем слу-



а



б



в

Рис. 4. Включения в квасцах

а - симметричное расположение включений на грани октаэдра; б - схематический разрез пирамиды роста грани (III); в - цепочка включений, видимая на рис. 4, а; увел.: а - 30, в - 150

чае падала с уменьшением пересыщения, поэтому включения в более ранних ступенях почти чисто газовые (см. рис. 4, а, б), а во включениях верхних ступеней содержание газа постепенно уменьшается.

Включения, даже соседние, варьируют по степени заполнения от чисто жидкых до почти чисто газовых (см. рис. 4, в) и хорошо демонстрируют достоверность

термометрических определений методом гомогенизации: очень многие включения должны гомогенизироваться при температурах 300–400°C, тогда как все они вместе с кристаллом образовались при комнатной температуре.

Локальная гетерогенизация среды может, конечно, выражаться не только в появлении пузырьков газа. Так, в кристаллах галита, выращенных из вязкого раствора, содержащего сахарозу, образуются включения густого сахарного сиропа (рис. 5). По-видимому, аналогичную природу имеют тонкодисперсные включения обогащенной Na "тяжелой фазы" в синтетическом кварце, описанные А.А.Черновым [8]. На более поздних стадиях кристаллизации в диффузионном слое крупных кристаллов галита обособляется другая примесная фаза: тригональные кристаллы двойного соединения – "соленого сахара" (рис. 6).

Твердофазная кристаллизация. Накопление перед фронтом роста примеси, обладающей малым коэффициентом распределения, наблюдается и при росте кристаллов в кристаллической среде. На рис. 7 показан фронт роста пирита, замещающего халькопирит при реакции последнего с газообразной серой (550°C). Перед фронтом роста пирита накапливается примесь золота, которое ранее было растворено в халькопирите, но эффективно отталкивается растущим пиритом. Частицы сегрегированного золота захватываются растущим кристаллом пирита, но уже как гетерогенная примесь, т.е. образуя в нем цепочки включений.

Анализ большого экспериментального материала, накопленного к настоящему времени, позволяет представить единый процесс роста кристалла и образования в нем включений в следующем виде (ограничившись рассмотрением кристаллизации пересыщенного неперемешиваемого раствора).

Вначале, несмотря на высокое общее пересыщение и большую скорость роста, кристаллы до некоторого размера растут однородными и макроскопически совершенными. С увеличением их размеров возрастают и различия в пересыщении вдоль граней, в результате чего их центральные части отстают в росте. Примеси постоянно отталкиваются движущимися фронтами отдельных ступеней роста и накапливаются в диффузионном слое над гранью, отравляя изломы ступеней и другие места присоединения и(или) адсорбируясь на гранях с образованием частокола Кабре-

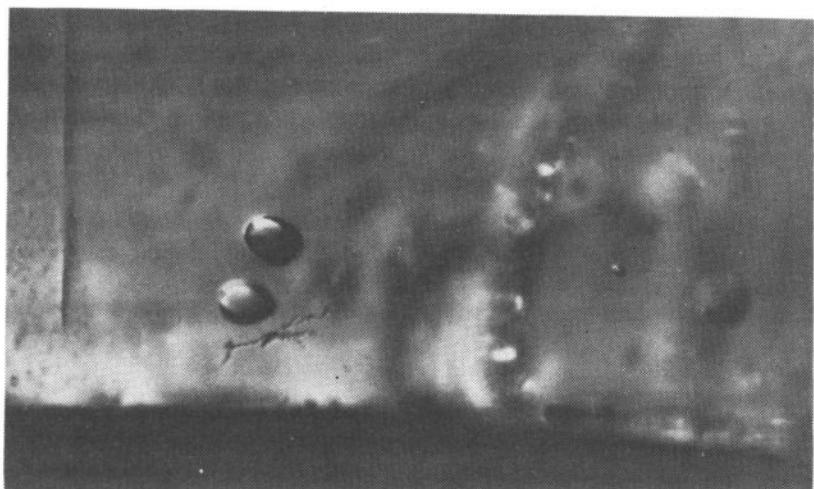
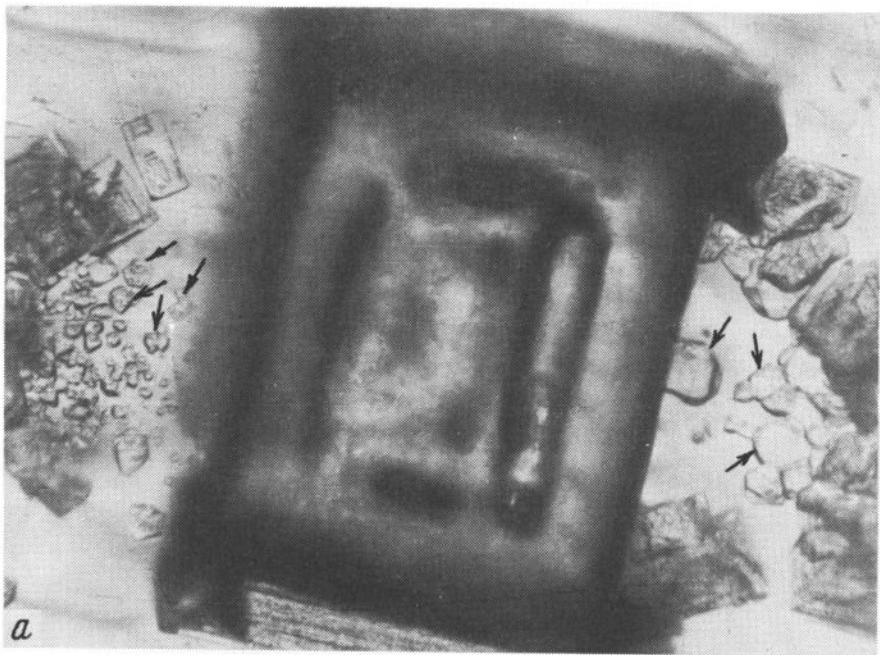
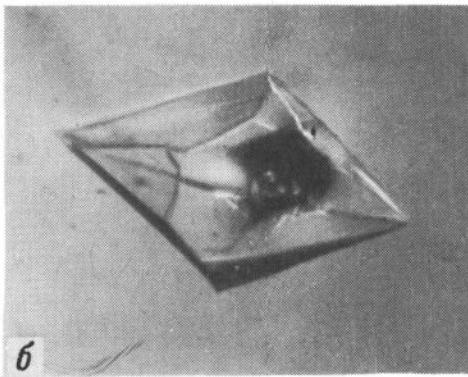


Рис. 5. Округлые включения сахарного сиропа в галите, увел. I20



a



b

Рис. 6. Образование примесной фазы $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 5NaCl \cdot 25H_2O(\Psi)$ в кристаллизационном дворике кристалла галита (а) и один крупный кристалл смешанной фазы (б); увел.: а - 52, б - 117

ры [8]. На очистку поверхности от примесей затрачивается работа, величина которой весьма значительна и сопоставима с энергией связи. Рост кристалла при этом сильно замедляется. Когда концентрация примесей у поверхности (и на поверхности) становится слишком высокой, а работа по их удалению слишком большой, то для системы кристалл-среда оказывается энергетически более выгодным вхождение загрязненной и истощенной среды в кристалл [10]. После этого возобновляется рост чистого материала. Этот процесс периодически повторяется, и рост носит, таким образом, ритмический, пульсирующий характер, а кристалл получается зональным.

Описанная модель хорошо подтверждается кинетикой роста. На рис. 8 показана экспериментальная кривая, построенная для роста зонального кристалла галита в растворе, содержащем 10% примеси сахараозы (рис. 9). Общая форма кривой соответствует степенной функции, но кривая ступенчато-изломанная: каждый излом соответствует началу образования новой зоны включений. Нарастание каждого

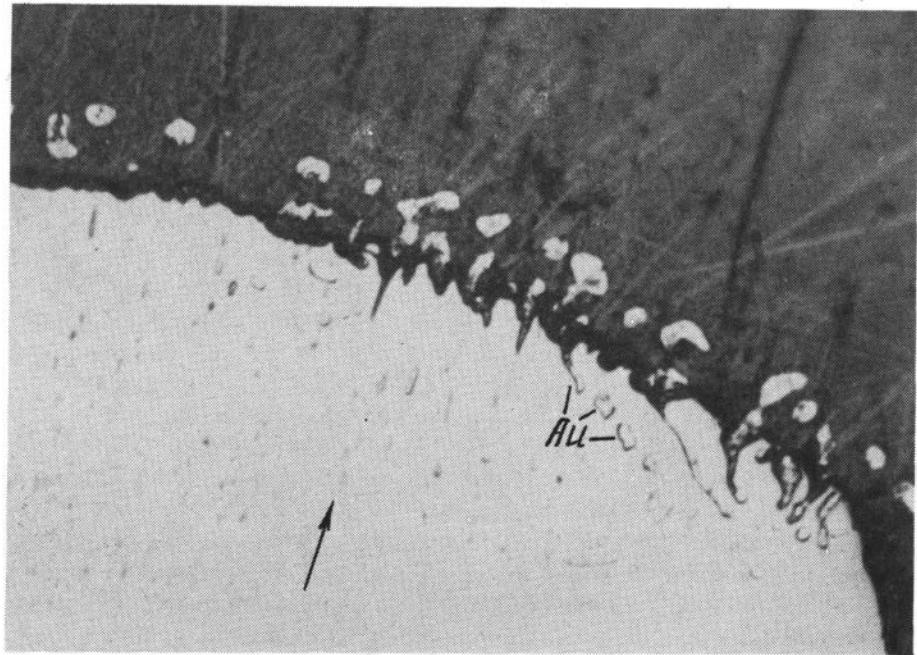


Рис. 7. Золото, накапливающееся перед фронтом роста пирита и образующее включения в последнем. Стрелкой показано направление роста; увел. 740

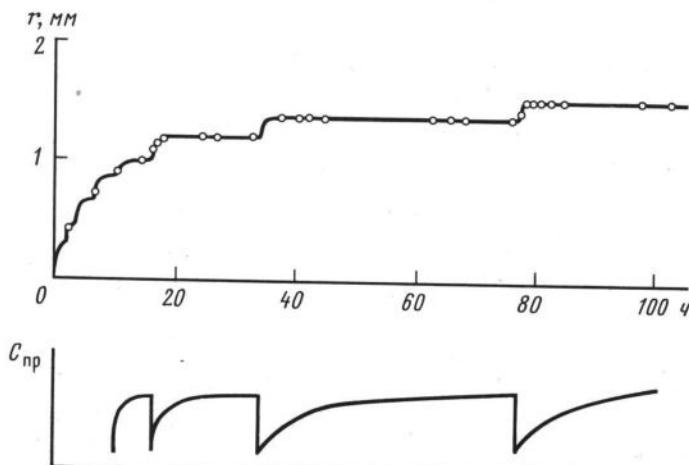


Рис. 8. Кривая роста кристалла галита (см. рис. 9) в замкнутом объеме в присутствии примеси; $r = 0,180 \cdot t^{1/2}$ нижняя кривая показывает характер изменения концентрации примеси перед фронтом роста

слоя чистого вещества начинается с довольно большой скоростью, которая, однако, быстро убывает по мере отравления мест присоединения примесями. Через некоторое время после полного прекращения роста происходит практически мгновенный "сброс" накопившейся примеси, которая в виде включений входит в кристалл. Скорость кристаллизации при этом увеличивается почти в 500 раз.

Такого рода автоколебания в кристаллизующейся системе происходят на уровне не только граней, но и отдельных ступеней роста. К сожалению, в рамках данного сообщения невозможно остановиться на весьма интересных включениях, описанных Н.Н.Шефталем [10], а затем А.А.Черновым [8], которые образуются при нарушении плоского роста движущейся ступени. Такое рассмотрение было бы весьма полезно для полноты картины, как и рассмотрение ячеистого роста граней.

Явления периодической самоочистки кристаллизационного дворика таким путем характерны для роста кристаллов в любых средах, в том числе в твердой. На рис. 10 показан ильменит, который кристаллизуется в магнетитовой матрице и периодически "сбрасывает" примесь шпинели.

На основании изложенного можно следовать следующие выводы.

1. Включения среды образуются, когда эта среда вблизи растущего кристалла (и вследствие его роста) становится неоднородной. В гомогенной среде кристалл не захватывает включений. В минералообразующих средах, всегда сильно загрязненных, решающую роль играют примеси, которые делают возникновение включений неизбежным.

2. Сингенетические включения являются результатом самоочистки растущего кристалла: в них сбрасываются примеси, отталкиваемые кристаллом и мешающие его росту. Включения - это своеобразные "мусорные контейнеры", захороненные в теле кристалла.

3. В соответствии с предыдущим пунктом сингенетичные включения хотя и имеют некоторое отношение к среде, где растут кристаллы минералов, но в общем случае не отражают ни ее состава, ни физических условий (температуры, давления, фазового состояния).

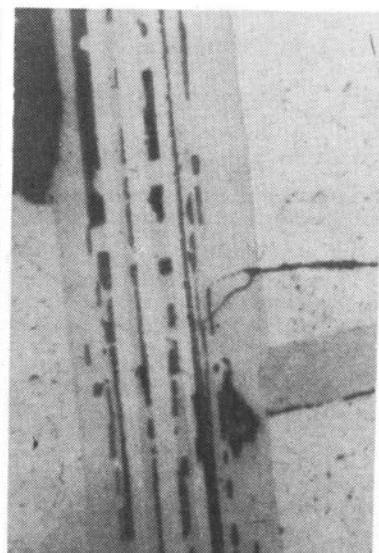
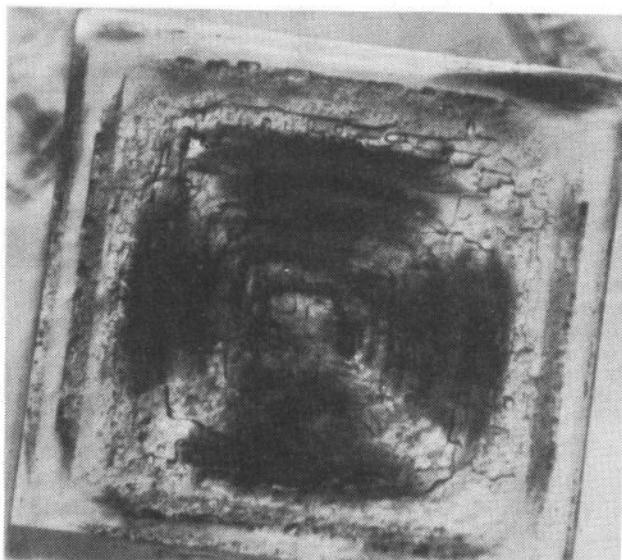


Рис. 9. Зональный кристалл галита, выросший в вязком растворе, содержащем сахарозу; увел.75

Рис. 10. Распад твердого раствора в титаномагнетите – поочередная кристаллизация ильменита и шпинели. Месторождение Арсеньевское; увел.910, полир. шлиф

4. Процесс роста кристаллов всегда связан с кристаллизационной дифференциацией среды, которая не позволяет синростовым включениям быть адекватными основному объему среды. Поэтому включения могут быть индикаторами условий минералообразования лишь в тех случаях, когда процесс образования включений оторван от процессов роста. Этот случай экспериментально воспроизведен в работе Н.П.Ермакова, А.А.Шапошникова [4]. Искусственные включения в кварце образовались в специальных скважинах, которые мгновенно заполнялись средой при погружении кристаллов кварца в автоклав, а затем запечатывались при тангенциальном разрастании слоев. Аналогичный опыт проделан М.Стернером и Р.Боднаром [13] - включения возникали при залечивании трещин. В обоих опытах эти включения дают правильные представления о составе и температуре среды. По-видимому, очень сходен механизм образования и консервации регенерационных включений при росте на затравках [2,7].

К сожалению, в настоящее время невозможно указать природные аналоги такого рода включений: даже наиболее близкие к ним включения в эпигенетических залегенных трещинах образуются все же в иных условиях.

Литература

1. Аникин И.Н. О включениях в искусственных кристаллах слюды, полученных из расплава и в газовой фазе // Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968. Т. 1. С. 109-116.
2. Балицкий В.С. Достоверность результатов термобарогеохимических исследований по включениям в минералах // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М.: Наука, 1985. С. 198-208.
3. Джексон К. Основные представления о росте кристаллов // Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968. С. 13-26.
4. Ермаков Н.П., Шапошников А.А. О величине расхождения температур гомогенизации газово-жидких включений с истинными температурами кристаллизации консервирующего их искусственного кварца // Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968. Т. 1. С. 95-102.
5. Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л.: Наука, 1983. 144 с.
6. Тиллер У.А. Затвердевание // Физическое металловедение. М.: Мир, 1968. Т. 2. С. 155-226.
7. Хетчиков Л.Н., Бутузов В.П., Шапошников А.А. Включения в искусственных кристаллах и их значение для термобарометрии минералов // Тр. ВНИИСИМС. 1971. Т. 14. С. 7-14.
8. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. Т. 3. С. 7-232.
9. Шефтель Н.Н. Закономерности реального кристаллообразования и некоторые принципы выращивания монокристаллов // Рост кристаллов. М.: Наука, 1974. Т. 10. С. 195-220.
10. Шефтель Н.Н., Козлов Ю.М. Раствущий кристалл и включения среды // Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. С. 74-101.
11. Шубников А.В. Как растут кристаллы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1935. 176 с.
12. Nabarro F.R.N. The influence of elastic strain on the shape of particles segregating in alloys // Proc. Phys. Soc. 1940. Vol. 52. N 289. P. 1.
13. Sterner M.S., Bodnar R.J. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 84, N 12. P. 2659-2668.

КИНЕТИКА И ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

УДК 550.89

А.М.Вычков, Н.С.Васильев, И.Г.Воробьев, Э.Э.Сендеров
 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ
 СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ
 С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ
 Si, Al, Ga, Fe, P

Разнообразие структурных модификаций природных полевых шпатов, различающихся характером распределения тетраэдрических катионов по кристаллографически незэквивалентным позициям или степенью упорядоченности, обусловлено малыми скоростями их структурных превращений. Поэтому экспериментальное изучение кинетики таких превращений имеет важное значение для петрогенетических целей. Кинетический подход к проблеме упорядочения прежде всего дает информацию о скорости протекания и продолжительности процесса, а также позволяет судить о механизме преобразования неупорядоченных разновидностей в упорядоченные. Кроме того, для выяснения фазовых отношений целесообразно проводить кинетические опыты, которые путем подхода с двух сторон позволяют определить равновесное состояние.

Химический состав полевых шпатов можно выразить формулой AT_4O_8 , где A - крупные катионы, занимающие полости каркаса, T - катионы, занимающие тетраэдрические позиции каркаса. В табл. 1 представлены катионы, которые могут образовывать полевые шпаты или их аналоги.

Таблица 1
 Катионы, образующие полевые шпаты или их аналоги (AT_4O_8)^{*}

A		T		A		T	
катион	ионный радиус, с A, к.ч.=8	катион	ионный радиус, \AA	катион	ионный радиус, с A, к.ч.=8	катион	ионный радиус, \AA
Na^+	1,30	B^{3+}	0,26	Ca^{2+}	1,26	Ge^{4+}	0,54
K^+	1,65	Al^{3+}	0,53	Sr^{2+}	1,39	P^{5+}	0,31
Rb^+	1,74	Ga^{3+}	0,61	Ba^{2+}	1,56	-	-
Cs^+	1,96	Fe^{3+}	0,63	Pb^{2+}	1,08	-	-
Tl^+	1,74	Si^{4+}	0,40				

*Ионные радиусы по [9].

Для характеристики распределения T^{3+} и T^{4+} в обычных щелочных полевых шпатах в позициях T_{1O} , T_{1m} , T_{2O} и T_{2m} структуры используется величина атомной доли T^{3+} (в общем его количестве), сконцентрированная в данной позиции и обозначаемая t с индексом соответствующей позиции. В моноклинных полевых шпатах (санидин, ортоклаз, мональбит) $t_{1O} = t_{1m}$ и $t_{2O} = t_{2m}$. Вследствие $t_{1O} + t_{1m} + t_{2O} + t_{2m} = 1,0$ для характеристики степени упорядоченности моноклинных полевых шпатах достаточно величины $t_{1O} + t_{1m} = 2t_1$. При упорядочении $2t_1$ возрастает от 0,5 до 1,0. В триклинических калиевых полевых шпатах (микроклинах) принимается $t_{1O} > t_{1m}$ и $t_{2O} = t_{2m}$. Поэтому для описания их структурного состояния необходимы две величины — $t_{1O} + t_{1m}$ и $t_{1O} - t_{1m}$ (триклинистичность). Упорядочение вызывает изменение $t_{1O} - t_{1m}$ (рост триклинистичности) от 0,0 до 1,0. В натриевых полевых шпатах (альбитах) можно принять $t_{1m} = t_{2O} = t_{2m}$. Поэтому для характеристики степени порядка в альбитах достаточно величины t_{1O} .

Явление гетеровалентного изоморфизма в полевых шпатах A^+ , $A^{2+}(T^{3+}, T^{4+})_4O_8$ описывается схемой $A^{+}T^{4+} \rightleftharpoons A^{2+}T^{3+}$, где A^+ — Na, K, Rb и т.д., A^{2+} — Ca, Ba, Si и т.д. Эти замещения приводят к перестройке структуры с элементарной ячейкой альбитового типа (полевые шпаты $A^{+}T^{3+}_3T^{4+}_3O_8$) в структуру с ячейкой аноритового типа (полевые шпаты $A^{2+}T^{3+}_2T^{4+}_2O_8$), отличающейся от первой удвоенным параметром c . Кроме того, в полевых шпатах с $Al:Si = 1:1$, согласно эмпирическому правилу "избегания" связей $Al-O-Al$ Ловенштейна, распределение Al и Si по четырем тетраэдрическим позициям T_{1O} , T_{1m} , T_{2O} и T_{2m} только упорядоченное, в полевых шпатах с $T^{3+}:T^{4+} = 1:3$ может быть упорядоченным и неупорядоченным.

В данной работе представлены результаты исследования особенностей упорядочения в гидротермальных условиях синтезированных из гелей или стекол калиево-натриевых полевых шпатах с различным тетраэдрическими катионами (Al , Si , Ga , Fe , P) в интервале температур 250–950°C и при давлении минералообразующих растворов до 2 кбар. Как уже отмечалось, скорости структурных превращений алюмосиликатных полевых шпатах весьма малы, поэтому работа с модельными системами, в которых скорости выше, позволяет сократить длительность опытов до приемлемой для лабораторных исследований. Кроме того, в реальных процессах минералообразования заметная при анализе доля Al и Si может быть заменена B , Fe , P , влияние которых целесообразно установить.

Техника эксперимента и идентификация структурного состояния

Исходными материалами служили гели и стекла стехиометрического состава или с избытком кремнезема для предотвращения десиликации материала при работе со щелочными растворами. Опыты проводили в трубчатых печах и автоклавах из нержавеющей или жаропрочной стали при $< 750^\circ\text{C}$ и в бомбах с внутренним нагревом при более высоких температурах. Ошибка регулирования температуры не превышала $\pm 10^\circ\text{C}$.

Идентификацию структурного состояния проводили рентгенографически путем измерения чувствительных к степени упорядоченности угловых расстояний максимумов или путем расчета параметров элементарной ячейки. Известно [10], что по линейным параметрам b и c можно судить об атомной доле (t) тетраэдрических катионов T^{3+} и T^{4+} в позициях T_1 (или $T_{1O} + T_{1m}$) и T_2 (или $T_{2O} + T_{2m}$), а по угловым параметрам обратной решетки α^* и γ^* — о разнице в величине атомной доли катиона T^{3+} между позициями T_{1O} и T_{1m} или степени отклонения решетки от мо-

ноклинной симметрии. Зная величины этих параметров, можно рассчитать распределение T^{3+} и T^{4+} по всем позициям структуры. На рис. 1 представлены δ -с диаграммы для полевых шпатов с различными тетраэдрическими катионами. На диаграмме следует отметить две особенности: 1) не существует железистый натриевый полевой шпат (т.е. ферриальбит); вместо него стабильна ассоциация эгирина и кварца; 2) фосфорные аналоги, вероятно, не обладают областью изменений параметров и соответственно характеризуются фиксированным распределением тетраэдрических катионов.

Обсуждение результатов

Альбиты. Исследование кинетики упорядочения началось с натриевых алюмосиликатных полевых шпатов – альбитов [7]. На рис. 2 представлены кинетические кривые процесса превращения альбитов при 300–550°C в условиях разной щелочности. Здесь в качестве параметра порядка принято угловое расстояние $2\theta_{131} - 2\theta_{1\bar{3}\bar{1}}$. Из рис. 2 следует, что кристаллизация альбита, начавшаяся в разных по щелочности минералообразующих средах с близких к неупорядоченным формам, существенно ускоряется, когда исходной средой является более концентрированный раствор NaOH.

Проверка различных законов скорости превращений, которым формально мог бы подчиняться изучаемый процесс упорядочения, показала, что кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением реакции 2-го порядка:

$$-\frac{d\phi}{d\tau} = k(\phi - \phi_\infty)^2 \quad (1)$$

или

$$\frac{1}{(\phi - \phi_\infty)} = \frac{k}{k_0}(\tau - \tau_0) + \left(\frac{1}{\phi_0} - \frac{1}{\phi_\infty}\right), \quad (2)$$

где τ – время; ϕ – параметр порядка в момент времени τ ; ϕ_∞ – значение параметра при $\tau \rightarrow \infty$; ϕ_0 – значение параметра в начальный момент процесса; k – константа скорости. Для сравнения констант скорости при различных температурах (а также различных полевых шпатах) необходимо представить превращение в виде степени относительного упорядочения, изменяющей свои значения от 0 до 1:

$$\frac{d\left(\frac{\phi_0 - \phi}{\phi_0 - \phi_\infty}\right)}{d\tau} = \bar{k}\left(\frac{\phi - \phi_\infty}{\phi_0 - \phi_\infty}\right)^2; \quad (3)$$

если степень относительного превращения обозначить $\lambda = (\phi_0 - \phi)/(\phi_0 - \phi_\infty)$, то

$$d\lambda/d\tau = \bar{k}(1 - \lambda)^2. \quad (4)$$

Здесь \bar{k} – константа относительного упорядочения. Нетрудно убедиться, что $\bar{k} = k(\phi_0 - \phi_\infty)^2$.

Результаты расчета приведены в табл. 2. При сравнении значений $lg\bar{k}$ для температур 300–350°C, когда исходными растворами служили санти- и децимолярные растворы NaOH, можно увидеть, что при увеличении концентрации раствора в 10 раз $lg\bar{k}$ возрастает приблизительно на единицу, т.е. для обеих температур константы скорости примерно пропорциональны концентрации гидроксилионов. При повышении температуры разрыв в значениях $lg\bar{k}$ для щелочной и нейтральной сред уменьшается, и при 500°C эти значения близки, а при 550°C равны. Следовательно, действие щелочного раствора как катализатора уменьшается с повышением температуры. Причину этого явления можно искать в изменении механизма превращения альбита, в изменении свойств щелочного раствора или в смене лимитирующей стадии. При низких температурах структурные превращения происходят путем

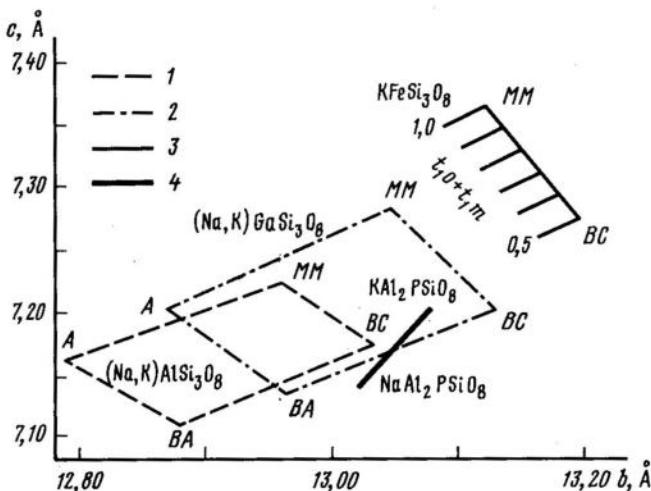


Рис. 1. б-с диаграмма для полевых шпатов с различными тетраэдрическими катионами

1 - алюмосиликатные $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$; 2 - галлосиликатные $(\text{Na}, \text{K})\text{GaSi}_3\text{O}_8$;
3 - феррисиликатные KFeSi_3O_8 ; 4 - фосфорные аналоги $(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_2\text{PSiO}_8$; А - альбит;
ММ - максимальный микроклин; ВА - высокий альбит; ВС - высокий санидин

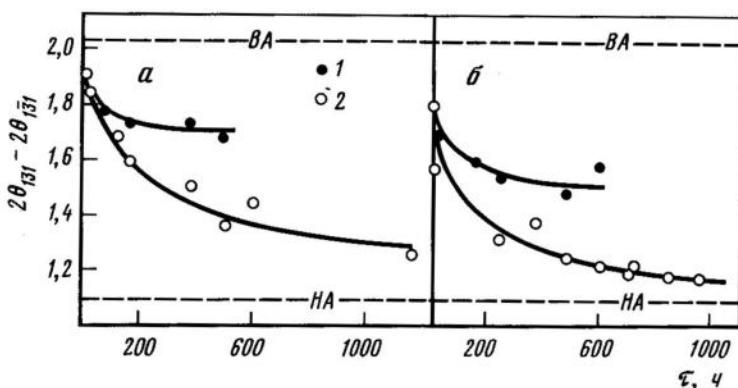


Рис. 2. Кинетические кривые процесса превращения альбита при 300 (а) и 3500°C (б) и Р = 0,3 кбар (НА - низкий альбит)

1 - 0,02 M NaOH; 2 - 0,2 M NaOH

перекристаллизации при участии раствора, а не в результате гомогенного диффузионного превращения сразу во всем объеме. Взаимодействие скоростей растворения неупорядоченной фазы, образования зародышей и роста более упорядоченной может быть таково, что суммарная скорость перекристаллизации, лимитирующая упорядочение, уменьшается с повышением температуры. Следствием этого может быть "застрение" процесса упорядочения в нейтральных растворах в "квазивновесных" состояниях.

Оценка энергии активации упорядочения дала значения: в щелочных средах - 42; в нейтральной среде - 250 кДж/моль [8]. По данным [8], константа скорости упорядочения прямо пропорциональна корню квадратному из давления воды.

Таблица 2

Логарифм константы скорости ($\lg k$) превращения
альбита в щелочных растворах

Раствор	$t, ^\circ\text{C}$				
	300	350	450	500	550
0,2M NaOH	3,41(1)*	3,8(3)	2,3(3)	3,8(1)	3,3(3)
0,02M NaOH	4,6(2)	4,9(3)	-	-	-
H_2O (пересчет дан- ных [8])	8,0**	7,6**	4,5(3)	3,1(2)	3,3(3)

* В скобках - погрешность.

** Экстраполированные значения.

Калиевые полевые шпаты. Превращения калиевого полевого шпата из аморфной шихты в присутствии гидроокиси калия имеют много сходства с процессами превращения альбита в щелочных растворах [3]. Скорость структурных превращений пропорциональна концентрации гидроксил-ионов (рис. 3). Очень приближенная оценка энергии активации приводит к значениям порядка 42 кДж/моль. Однако структурные превращения калиевого полевого шпата при температурах 350°C и ниже протекают намного медленнее, чем превращения альбита (рис. 4). Очень грубые оценки позволяют полагать, что скорости упорядочения калиевого полевого шпата примерно в 100 раз медленнее упорядочения альбита (табл. 3). Этим и объясняется широкая распространенность неупорядоченных разновидностей калиевых полевых шпатов в породах самого различного генезиса. При высоких температурах ($> 650^\circ\text{C}$) скорости упорядочения калиевого полевого шпата и альбита примерно равны.

Ga-полевые шпаты. Поведение при упорядочении галлюсиликатных и алюмосиликатных полевых шпатов в главных чертах аналогично (рис. 5) [6]. В обоих случаях щелочной раствор заметно ускоряет превращения при низких температурах, а при высоких (порядка 600°C) этот эффект исчезает. Однако скорости превращения существенно выше в галлюсиликатной системе. Если для синтеза низкого Al, Si-альбита требуется время порядка месяца, низкий Ga, Si-альбит может быть получен не более чем за 1 сут. В случае калиевых полевых шпатов в сопоставимых

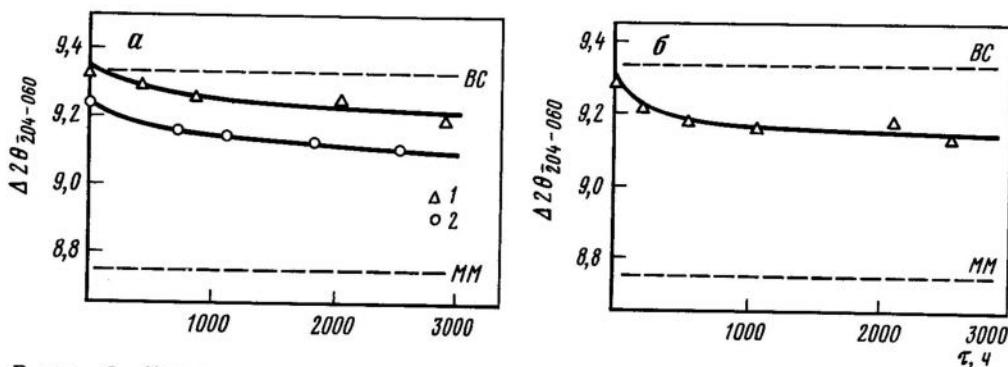
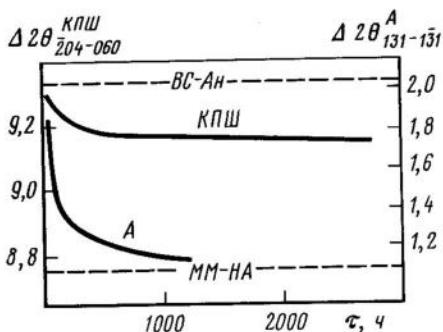


Рис. 3. Кинетические кривые процесса упорядочения калиевых полевых шпатов при 300 (а) и 350°C (б) и $P = 1$ кбар

1 - 0,2 M KOH; 2 - 2 M KOH

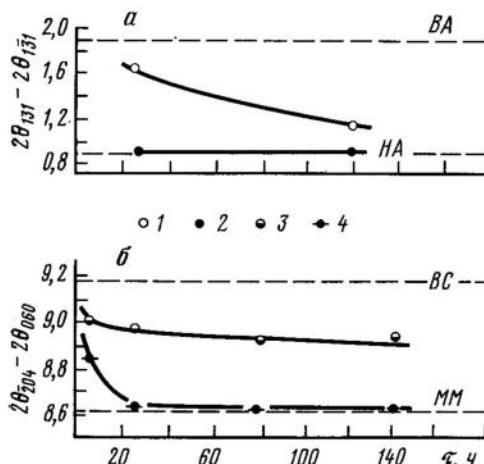


Р и с. 4. Кинетические кривые процесса превращений альбита и калиевого полевого шпата при 350°С под действием 0,2М раствора KOH (An - анальбит)

Т а б л и ц а 3

Константы скорости упорядочения калиевых и галлиевых полевых шпатов под действием 2М растворов KOH

Полевой шпат	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}^{-1}$
KAISi_3O_8	350	$4,5 \cdot 10^{-3}$
KGaSi_3O_8	350	$7,5 \cdot 10^{-2}$
KAISi_3O_8	450	$1,3 \cdot 10^{-3}$
KGaSi_3O_8	450	$2,2 \cdot 10^{-2}$



Р и с. 5. Кинетические кривые упорядочения Ga-аналогов альбита (а) и калиевого полевого шпата (б); $P = 1$ кбар, $t = 350^\circ\text{C}$

1 - 2М NaCl; 2 - 2М NaOH; 3 - 2М KCl; 4 - 2М KOH

условиях при 450°C за 1000–1500 ч алюмосиликатный упорядочивается до состояния ортоклаза ($2t_1 \approx 0,7$), а галлосиликатный – до состояния микроклина. Оценки константы скорости упорядочения (см. табл. 3) показывают, что в галлосиликатных системах структурные превращения происходят примерно в 20 раз быстрее, чем в алюмосиликатных.

Отметим, что при упорядочении галлиевых аналогов калиевых полевых шпатов при достижении ими некоторого значения порядка происходит инверсия моноклин-

ной фазы в триклиновую, которая также с течением времени упорядочивается, и кривая превращений удовлетворительно описывается уравнением реакции 2-го порядка (рис. 6). Кривые выхода триклиновой фазы должны подчиняться кинетическому уравнению Аврами [5]

$$Z = 1 - \exp(-kt)^n, \quad (5)$$

где Z – степень превращения; t – время; k , n – константы. При этом предполагалось, что начальный момент появления триклиновой формы отвечает времени достижения моноклинной матрицей параметра $2t_1 \approx 0,7$.

Fe-полевые шпаты¹. Исследование структурных превращений в феррисиликатных системах проводилось на примере калиевых полевых шпатов. На рис. 7 представлены кинетические кривые процесса упорядочения Fe-полевых шпатов для некоторых температур. Их поведение в общих чертах аналогично поведению в алюмо- и галлосиликатных системах. Однако скорости структурных превращений здесь еще выше (ср. с рис. 3 и 5). Так, триклиновая, т.е. упорядоченная, модификация синтезируется за время менее 5 ч. Обработка кинетических кривых показала, что в температурном интервале 250–450°C константа скорости реакции возрастает, а в интервале 450–650°C падает (табл. 4). Таким образом, такое одинаковое экспериментальное изменение константы скорости в зависимости от температуры как в калиевой феррисиликатной, так и в натриевой алюмосиликатной системе свидетельствует о сходных механизмах структурных превращений. На это указывает также совпадение значений энергий активации реакций упорядочения.

P-аналоги полевых шпатов. Фосфорные аналоги щелочных полевых шпатов $\text{NaAl}_2\text{PSiO}_8$ и $\text{KAl}_2\text{PSiO}_8$ синтезировались при 550°C и давлении 1 кбар из стекол соответствующего состава [1]. Можно предположить, что гетеровалентный изоморфизм описывается схемой $2\text{Si} \rightleftharpoons \text{AlP}$ и относится к тетраэдрическим катионам кар-

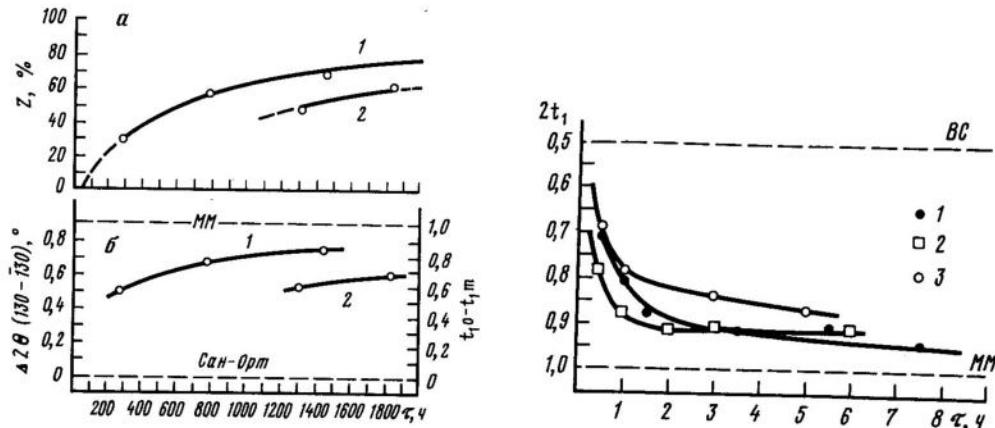


Рис. 6. Выход триклинового KGaSi_3O_8 под действием 2М KOH

а – степень превращения моноклинной фазы в триклиновую ($Z = 1 - e^{-0,0076(t-40)^0,7}$);
б – изменение триклинистости в зависимости от времени; 1 – 350°C; 2 – 450°C

Рис. 7. Кинетические кривые процесса упорядочения Fe-полевых шпатов при различных температурах; 0,2М KCl, $P = 1$ кбар

1 – 350°C; 2 – 450; 3 – 650°C

¹Результаты исследования по кинетике упорядочения Fe-полевых шпатов готовятся к опубликованию.

Таблица 4

Константы упорядочения железистых калиевых полевых шпатов
в гидротермальных условиях

Состав раствора	t, °C				
	250	350	450	550	650
0,2M KCl	0,08(4)*	1,8(3)	7,2(3)	2,1(3)	1,24(4)
0,2M KOH	0,2(1)	-	-	-	-
2M KOH	0,8(2)	-	-	-	-

* В скобках - погрешность.

каса. С другой стороны, проведенные кинетические исследования показали, что рентгенографические характеристики, чувствительные к структурным изменениям, остаются постоянными (рис. 8) в опытах любой длительности - от 5 до 500 ч. Это может свидетельствовать об упорядоченном распределении тетраэдрических катионов Al, Si, P, которое возникает в процессе зародышеобразования фосфорсодержащих полевых шпатов. Такое упорядоченное распределение этих катионов будет иметь место, если выполнится правило Ловенштейна. Следовательно, структура полевого шпата $\text{NaAl}_2\text{PSiO}_8$ должна соответствовать структуре анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, а структура $\text{KAl}_2\text{PSiO}_8$ - структуре цельзиана $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Связь катионов в четырехчленном кольце тетраэдров, из которых состоит каркас полевых шпатов, будут в этом случае отображаться схемой $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{P}$. Таким образом, замещение можно представить как $(\text{Na}, \text{K})\text{P} \rightleftharpoons (\text{Ca}, \text{Ba})\text{Si}$. Отсюда натриевый полевой шпат следует называть натриевым фосфорным "анортитом", а калиевый - калиевым фосфорным "цельзианом". Надо отметить, что в случае нарушения стехиометрии возможны различные варианты неупорядоченного распределения тетраэдрических катионов. Схемы распределения катионов в упорядоченных и неупорядоченных полевых шпатах представлены на рис. 9.

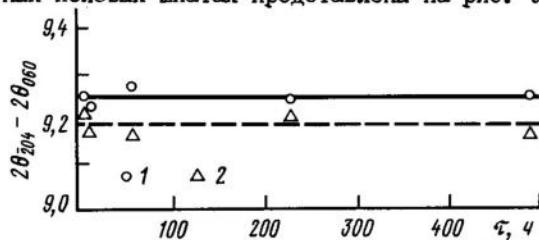


Рис. 8. Изменение межуглового расстояния для P-аналогов полевых шпатов; $t = 550^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар
1 - $\text{KAl}_2\text{PSiO}_8$; 2 - $\text{NaAl}_2\text{PSiO}_8$

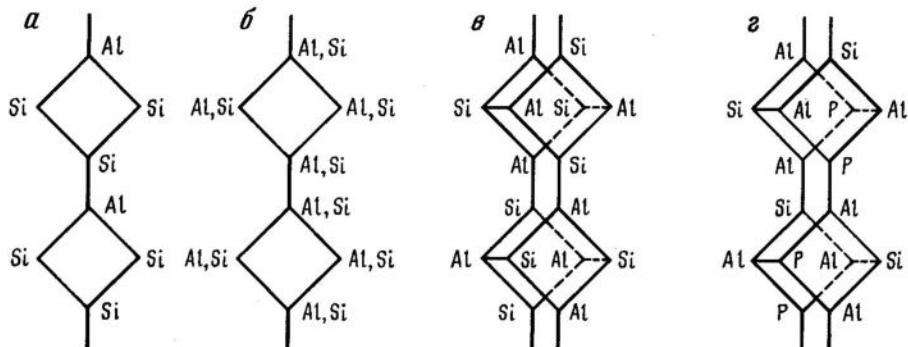


Рис. 9. Распределение тетраэдрических катионов в полевых шпатах

а - альбит; б - анальбит; в - анортит; г - P-аналоги щелочных полевых шпатов

Выводы

Результаты расчетов констант скоростей реакций упорядочения приведены на рис. 10. Первое, на что следует обратить внимание, это совпадение кривых, показывающих зависимость логарифма константы скорости упорядочения от температуры альбитов и калиевых полевых шпатов при высоких температурах ($>450^{\circ}\text{C}$). Это может свидетельствовать об идентичных механизмах их структурных превращений и о том, что скорость упорядочения не зависит от состава полевого шпата. Из рис. 10 также следует, что, как только температура эксперимента была ниже 700°C , на кривых $\lg k$ упорядочения альбита наблюдался излом, что может свидетельствовать о фазовом переходе в этих температурных условиях. При упорядочении в щелочных растворах намечаются максимумы скоростей упорядочения вблизи температуры 450°C как для альбита, так и для железистого калиевого полевого шпата. Это также может свидетельствовать о сходных механизмах упорядочения при самом активном участии раствора и об одинаковых причинах, приводящих к такому экстремальному поведению константы скорости. Значения констант скорости были использованы для оценки продолжительности 99%-ного превращения неупорядоченных форм в равновесные в зависимости от температуры (рис. 11). Эти значения минимальны, поскольку не приняты во внимание размеры зерен. Суммируем основные выводы исследования кинетики упорядочения.

1. Упорядочение полевых шпатов можно наблюдать только под давлением воды. Скорость упорядочения приблизительно пропорциональна $\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ [8].

2. При температурах ниже 550°C на скорость упорядочения Al_1, Si_1 и др. катализирующий эффект оказывает концентрация гидроксил-ионов, причем скорость упорядочения примерно пропорциональна их концентрации, а энергия активации превращения порядка 60 кДж/моль. При более высокой температуре каталитический эффект щелочного раствора уменьшается и сходит на нет при $550-650^{\circ}\text{C}$.

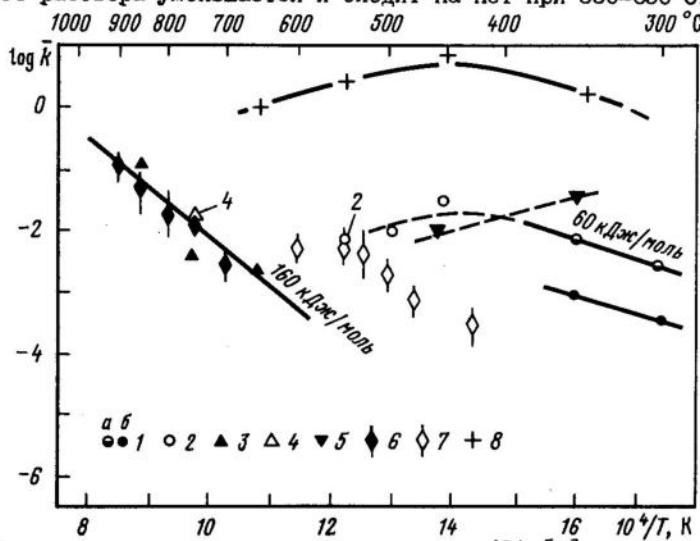
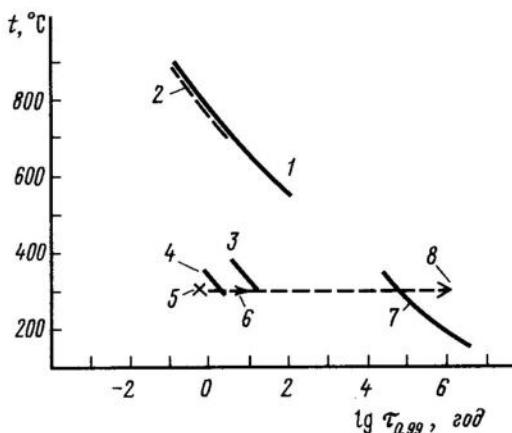


Рис. 10. Константы относительного упорядочения (k) [2]

1, 2 - альбит: 1 - 0,2 (а) и 0,02 M NaOH (б), 0,3 кбар, 2 - 0,2 M NaOH , 1 кбар; 3, 4 - санидин: 3 - Opt_{100} , 2 M KCl , 2 M KOH , H_2O , 2 кбар [3,4], 4 - Opt_{92} ; 5 - Ca-КШ, 2 M KOH , 1 кбар; 6 - высокий альбит, H_2O , 1 кбар; 7 - промежуточный альбит в области стабильности низкой формы, H_2O , 1 кбар (6, 7 - пересчет данных [8]); 8 - Fe-КШ, 2 M KCl , 1 кбар



Р и с. II. Оценки продолжительности 99%-ного превращения неупорядоченных форм в равновесные при данной температуре, $P_{H_2O} = 1$ кбар

1 - санидины; 2 - высокие альбиты; 1, 2 - не зависят от состава раствора и полевого шпата; 3, 4 - низкий альбит: 3 - 0,02 М NaOH, 4 - 0,2 М NaOH; 5 - Ga-микроклин (2 М KOH); 6 - микроклин (2 М KOH); 7, 8 - экстраполяционные оценки продолжительности образования низкого альбита (7) и микроклина (8) в слабощелочных растворах ($pH = K_w / 2 + 1$)

3. Попытки описать математически упорядочение в щелочных полевых шпатах, их галло- и феррисиликатных аналогах привели к кинетическим уравнениям реакций 2-го порядка.

4. Структурные превращения полевых шпатов в щелочных гидротермальных растворах при температурах 350°C и ниже мы интерпретируем по механизму растворения-переотложения. Замедление и прекращение воздействия щелочного раствора объясняется следующими причинами: а) понижением с температурой степени ионизации электролитов; б) уменьшением плотности и, следовательно, растворяющей способности минералообразующего раствора; в) изменением механизма структурных превращений, так как с ростом температуры размер образующихся кристаллов растет и, естественно, непрерывный механизм растворения и перекристаллизации труднреализуем; об изменении механизма упорядочения при высоких температурах свидетельствуют и более высокие значения энергии активации.

5. Скорость упорядочения альбита при 350°C примерно в 10 раз выше скорости упорядочения калиевых полевых шпатов, в галlosиликатных системах - в 20, а в феррисиликатных - в 1000 раз выше, чем в алюмосиликатных. В фосфорных аналогах полевых шпатов в силу особенностей распределения тетраэдрических катионов упорядочения не наблюдается.

Литература

1. Бычков А.М., Сендеров Э.Э Влияние изоморфного замещения кремния фосфором на структуру полевых шпатов // IV Всесоюз. совещ. по кристаллохимии неорганич. и координац. соединений: Тез. докл. М.: Наука, 1986. С. 230.
2. Сендеров Э.Э. Субсолидусные фазовые отношения каркасных алюмосиликатов (щелочные полевые шпата, цеолиты): Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1985. 48 с.
3. Сендеров Э.Э., Яськин Г.М., Бычков А.М. Влияние щелочного раствора на упорядочение Si-Al в калиевом полевом шпате // Геохимия. 1975. № 12. С. 1816-1826.
4. Сендеров Э.Э., Бычков А.М. Равновесная степень порядка Al, Si в аортоклазах и натриевых санидинах // Там же. 1983. № 9. С. 1315-1323.

5. Сендеров Э.Э., Бычков А.М., Лебедев Е.Б., Дорфман А.М. Влияние вхождения натрия на равновесную степень порядка моноклинных калиевых полевых шпатов// Там же. 1981. № 2. С. 195-207.
6. Сендеров Э.Э., Васильев Н.С., Крутская Т.М., Бергер А.С. Синтез упорядоченных форм аналогов натриевого и калиевого полевого шпата // Там же. 1983. № 6. С. 825-835.
7. Щекина Т.И., Сендеров Э.Э., Бычков А.М., Тобелко К.И. Кинетика упорядочения альбита в щелочных гидротермальных растворах // Там же. 1973. № 1. С. 35-44.
8. McConnell J.D.C., McKie D. The kinetics of ordering process in triclinic $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ // Miner. Mag. 1960. Vol. 32, N 249. P. 438-454.
9. Shanon R.D., Prewit C.T. Effective crystal radii in oxides and fluorides // Acta crystallogr. B. 1970. Vol. 25. P. 925-946.
10. Stewart D.B., Ribbe P.H. Structural explanation for variation in cell parameters of alkali feldspars with Al, Si ordering // Amer. J. Sci. A. 1969. Vol. 267 (Schairer). P. 444-462.

УДК 549:550.89+550.41

С.Д.Заверткин, Л.Ю. Герих

ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ЭМИССИЯ

ВСЛЕДСТВИЕ ЭЛЕКТРОДИФУЗИОННОГО ОБМЕНА КАТИОНОВ В ТЕРМОВОЗБУЖДЕННОМ КАССИТЕРИТЕ

Современные достижения физики твердого тела, кристаллофизики и кристаллохимии, а также все возрастающие потребности промышленности в сырье и новых материалах с прогнозируемыми свойствами создали объективные предпосылки для интенсивного исследования физических аспектов изучения минералов и горных пород. Ускоренное развитие получили такие разделы минералогии, как физика минералов, генетическая и технологическая минералогия. Существенно новое содержание приобретают многие методы поисковой минералогии, которую авторы [1] определяют как весь комплекс исследований, направленный на извлечение из минералов и минеральных ассоциаций информации, важной для разработки критериев поиска и оценки месторождений полезных ископаемых.

В каждой минеральной ассоциации, отдельном минерале и кристаллическом индивиду на различных уровнях заключена обширная информация об условиях их возникновения, времени жизни и особенностях существования и эволюции как определенных термодинамических систем с обратной связью. Получив возможность извлечь и расшифровать эту информацию, можно судить о генезисе того или иного геологического образования от целого месторождения до отдельных его частей и минералов. Подвергнув исследуемый минерал или кристалл тепловому, механическому или радиационному воздействию, мы в определенной степени моделируем условия, в которых он зарождался и существовал. Свообразие реакции минерала на эти воздействия отражается прежде всего на таких его структурно-чувствительных характеристиках, как электропроводность, токи термодеполяризации, термолюминесценция, а также термостимулированная электромагнитная и акустическая эмиссия.

В Томском политехническом институте перечисленные методы успешно применяются для решения ряда задач физики минералов и радиационной физики твердого тела. Метод термостимулированной электромагнитной эмиссии разрабатывается в ТПИ как новый метод исследования минералов при их тепловом и радиационном возбуждении [2,3].

В данной работе ставилась задача выяснить типоморфные отличия гистограмм температурного изменения интенсивности, радиоволновых электромагнитных импуль-

сов (РЭМИ) и акустических импульсов (АИ), а также проследить с помощью метода РЭМИ динамику электрических и электромагнитных эффектов в термовозбужденных кассiterитах, топазах, кварцах и флюоритах из идентичных и отличных по генезису минеральных ассоциаций.

Аппаратура и методика синхронного измерения
электромагнитной и акустической эмиссии
при нагревании минералов и горных пород

Для проведения исследований электромагнитной и акустической эмиссии минералов и других диэлектриков при тепловом возбуждении в вакууме использовали специально сконструированную установку, блок-схема которой представлена на рис. I. Аппаратуру можно условно разделить на основную (измерительную) и вспомогательную. Собственно измерительная часть состоит из двух каналов: канала регистрации радиоволновых электромагнитных импульсов и канала регистрации АИ. Оба канала имеют соответствующую регистрационную аппаратуру. В качестве широкополосного усилителя электрических и электромагнитных сигналов с достаточно большим входным сопротивлением ($1,5 \text{ M}\Omega$) использовали стандартный широкополосный усилитель УЗ-29. Он позволяет усиливать синусоидальные сигналы в полосе частот от 50 Гц до 20 МГц и импульсные сигналы обеих полярностей длительностью 0,05 – 100 мкс. Диапазон входных напряжений 1,5 – 300 мВ. Непосредственным регистратором электромагнитных импульсов, их длительности, количества, частоты и периода служил цифровой электронно-счетный частотомер ЧЗ-57. В качестве датчика импульсных электромагнитных сигналов применяли емкостную antennу, выпол-

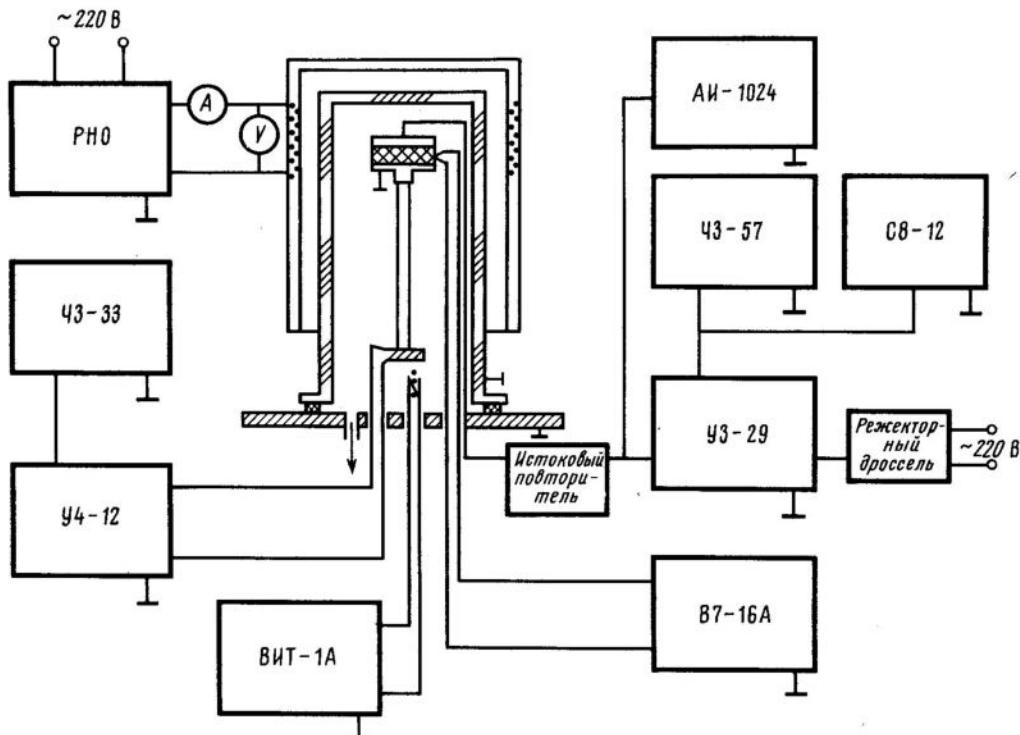


Рис. I. Блок-схема установки для синхронной регистрации электромагнитной и акустической эмиссии при нагревании в вакууме минералов и горных пород

ненную в виде никелевой пластинки, в которую на резьбовом соединении входит никелевый электрод, предназначенный для установки расстояния между образцом и антенной. Такая конструкция антенны позволяет изменять "геометрию" эксперимента, а также использовать образцы разной толщины. В качестве датчика акустических импульсов, генерируемых образцом, использовали пьезоэлемент. Образец связан с пьезодатчиком посредством упругого керамического стержня и металлической подложки-мембранны. Возникающие в процессе эксперимента в образце акустические импульсы через подложку-мембрану и керамический стержень воздействуют на пьезодатчик, приводя к его деформации и поляризации. Эти импульсы преобразовываются пьезодатчиком в электрические и после усиления регистрируются с помощью частотомера ЧЗ-33. В качестве усиливающего устройства служит низкочастотный усилитель У4-12, действующий в диапазоне переменного тока $(1,0\text{--}3,1) \cdot 10^3$ мВ и частот 10 Гц-30 кГц. Пьезодатчик в процессе измерений не нагревается, так как расположен вблизи водянной рубашки и изолирован от теплового воздействия системой никелевых экранов. Вся измерительная схема для исключения индуцирования сигнала помехи выполнена из экранированного провода с фторопластовой изоляцией. Экран заземлен. Пороговая чувствительность каналов регистрации РЭМИ и АИ в эксперименте устанавливается из соображений необходимости отстройки от коммутационных промышленных помех. Одним из основных элементов установки является вакуумная измерительная ячейка специальной конструкции, в которой решена задача одновременной регистрации в вакууме электромагнитной и акустической эмиссии при нагревании образца до $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Нагрев измерительной ячейки и образца осуществляется линейно со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ при помощи регулятора напряжения печи РНО. Изменение температуры образца фиксируется хромель-алюмелевой термопарой, ЭДС которой регистрирует цифровой универсальный вольтметр В7-16А. Для устранения влияния естественного электромагнитного поля и наводок от нагревательной печи, запитанной переменным током, кожух измерительной ячейки заземлен. Необходимый вакuum (до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па) создается в системе при помощи форвакуумного насоса ВН-20 и диффузионного паромасляного насоса ЦВЛ-100 и регистрируется термопарным датчиком давления ЛТ-4М и вакуумметром ВИТ-1А. Необходимо отметить, что один из недостатков известных методик регистрации акустических сигналов при измерении декрепитационной активности минералов – измерение на воздухе.

В данной установке регистрация акустических импульсов в вакууме синхронно с РЭМИ дает большие преимущества. Кроме того, регистрация изменения давления в вакуумной ячейке одновременно с нагреванием минерала позволяет получить дополнительную информацию о процессах, происходящих в образце при нагревании.

Показания с вакуумметра и цифровых табло частотомеров ЧЗ-57 и ЧЗ-33 снимаются через 10°C . Для возможно меньшего теплообмена с окружающей средой пространство между каркасом печи и алюминиевым экраном заполнено асbestosовым теплоизолятом.

Перед началом серии экспериментов проводится "холостой" опыт измерительной ячейки, т.е. осуществляется линейный нагрев ячейки без образца до 700°C в вакууме $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Обычно число импульсов, вызванных случайными флуктуациями, не превышает 5 имп./ 10°C . Данное значение интенсивности РЭМИ и АИ принято за основу при определении доверительного интервала.

Электромагнитная и акустическая эмиссия при физико-химических процессах в минералах

В настоящее время известны многие электрические и электромагнитные явления, происходящие при механическом, радиационном и тепловом воздействии на минералы.

Каждый свежерасщепленный кристалл обладает поверхностным зарядом, распределенным неравномерно на различных участках поверхности в виде пятен размером в несколько квадратных миллиметров. Напряженность электрического поля в зазоре между заряженными участками достигает $10^6\text{--}10^7$ В/см [11]. В работе [8] приводятся результаты прямых наблюдений на электронном микроскопе (метод декорирования) двойных электрических слоев, возникающих на границе фазы, выпадающей при нагревании в матрице щелочногалоидного кристалла. Двойные электрические слои представляют собой скопление дефектов различной структуры. Они определяют, по мнению авторов [8], многие гетерогенные и твердотельные реакции, так как являются наиболее активными элементами поверхности и объема твердых тел. Обнаруженные в [6,8] "волны" и "нити" на поверхности скола закаленных кристаллов NaCl находятся на границе напряженных мест и отражают микропробои, возникающие на границе включений новой фазы. Рассматриваемые в [8] картины декорирования показывают состояние кристалла в определенный, искусственно зафиксированный момент времени. В процессе нагревания мы наблюдали бы сложную динамическую картину движения и преобразования точечных дефектов и их комплексов, возникновение, пресбразование и распад двойных электрических слоев, окружающих включения примесной фазы. Описанные эффекты в той или иной степени могут участвовать в сложных процессах, происходящих в минералах, подвергнутых тепловому, радиационному или механическому воздействию, и являются одной из причин генерирования ими радиоволнового электромагнитного излучения и акустической эмиссии.

Экспериментально зафиксировано радиоволновое электромагнитное излучение при нагревании в вакууме образцов кристаллов, минералов и горных пород [2]. Наряду с интенсивностью РЭМИ у идентичных образцов минералов и горных пород при нагревании и охлаждении измерялась электропроводность. Сопоставление кривых температурной зависимости с кривыми ДГА и интенсивности РЭМИ позволило в [9] расшифровать некоторые аномальные изменения зависимости проводимости от температуры и отнести появление максимумов на диаграммах РЭМИ за счет определенных физико-химических процессов, происходящих при тепловом возбуждении минералов.

Дефекты структуры реальных кристаллов являются результатом особенностей условий генезиса и эволюции, их отражением. Минеральному индивидууму с дефектной структурой присуще неравновесное значение свободной энергии. В течение геологического времени происходит электрическая и материальная компенсация дефектов структуры вследствие миграции и закрепления около пор, вакуолей, границ зерен и двойников примесных ионов-компенсаторов и вакансий, образующих различные центры и комплексы [4,10]. Радиационное воздействие приводит к заполнению ловушек электронами и дырками. Тепловое воздействие в широком или селективном спектре моделирует температурные условия генезиса. Искусственно создается разность термодинамических потенциалов между современным состоянием минерала и его состоянием в условиях образования. Ликвидация этой разности и стремление минерала к минимуму свободной энергии является необходимым условием его существования в данной модельной ситуации. В результате происходит электрическая

рас компенсация центров вследствие диффузии ионов-компенсаторов и вакансий на стоки и последующая аннигиляция предцентров – релаксация элементарных электрических диполей. Генерируются электромагнитные импульсы, а при последующей декрепитации включений – и акустические. В электрическом поле фиксируются аномальные изменения проводимости. Минерал частично избавляется от избыточной свободной энергии, обусловленной его генетической дефектностью.

Часть запасенной на структурных дефектах свободной энергии может выделяться в виде электромагнитной и акустической эмиссии не только при гомогенизации и взрыве газово-жидких включений, но и при других фазовых превращениях и структурных изменениях, происходящих в минералах при нагревании: при образовании и распаде твердых растворов замещения в многокомпонентных материалах; при различных полиморфных превращениях [3,5].

Термостимулированная электромагнитная и акустическая эмиссия при нагревании образцов кассiterита, топаза и флюорита

Для исследований были отобраны монофракции кассiterита, топаза и флюорита с размером зерен 0,5-1 мм и массой навески 0,5 г из образцов горных пород месторождения Правоурмийское Хабаровского края. В качестве подложки, связанной с пьезокерамическим датчиком акустических сигналов, использовали металлическую мембрану, на которую помещали исследуемый образец. Сверху устанавливали электрод-антенну для регистрации электромагнитной эмиссии. Чувствительность измерительных каналов: электромагнитного – 1,5 мВ, акустического – 20 мВ. Электромагнитные и акустические импульсы соответственно с антены и пьезодатчика поступали на вход эмиттерного повторителя, согласующего сопротивление измерительных трактов ячейки и внешних, ведущих к усилителю. Напряжение постоянного тока 12 В для питания эмиттерного повторителя подавалось со специально сконструированного для этой цели блока питания.

Параметры электромагнитных импульсов (частота следования, амплитуда и время нарастания фронта) исследовали на запоминающем осциллографе С8-12. Сигнал с тройника на входе усилителя УЗ-29 подавался на вход частотсмера ЧЗ-57 и осциллографа С8-12. Отстройку измерительной аппаратуры от промышленных коммутационных помех во внешней электрической сети осуществляли при помощи разделятельного Ш-образного режекторного дросселя и системы фильтров. Все подводящие кабели питания заключены в экранирующие заземленные трубы. В остальном методика измерения РЭМИ и АИ соответствует описанной выше.

Экспериментальная серия по изучению особенностей температурного изменения интенсивности электромагнитной и акустической эмиссии касситеритов, топазов и флюоритов была начата с использованием в качестве подложки-мембранны пластиинки пермоля (сплав железа и никеля). Полученные гистограммы интенсивностей РЭМИ и АИ, а также кривая изменения давления в измерительной ячейке представлены на рис. 2. Электромагнитные импульсы начинают генерироваться минералом уже с температуры 50⁰С, интенсивность РЭМИ фиксируется в пределах 211-229 имп/10⁰С, при 130-180⁰С $n_{РЭМИ} = 1078$ имп/10⁰С. В этом же температурном интервале зарегистрированы и акустические импульсы 30-43 имп/10⁰С. Максимальных значений ($n_{РЭМИ} = 7,8 \cdot 10^6$ имп/10⁰С) интенсивность РЭМИ достигает при 550 и 620⁰С, а интенсивность АИ – при 500⁰С ($n_{АИ} = 1,7 \cdot 10^3$ имп/10⁰С). Возрастание давления в вакуумной ячейке в результате газоотделения отмечается начиная с 360⁰С, что соответствует первому максимуму интенсивности РЭМИ. Так как до 490⁰С интенсивность РЭМИ была значительно меньше 10^6 имп/10⁰С, то на гистограмме температур-

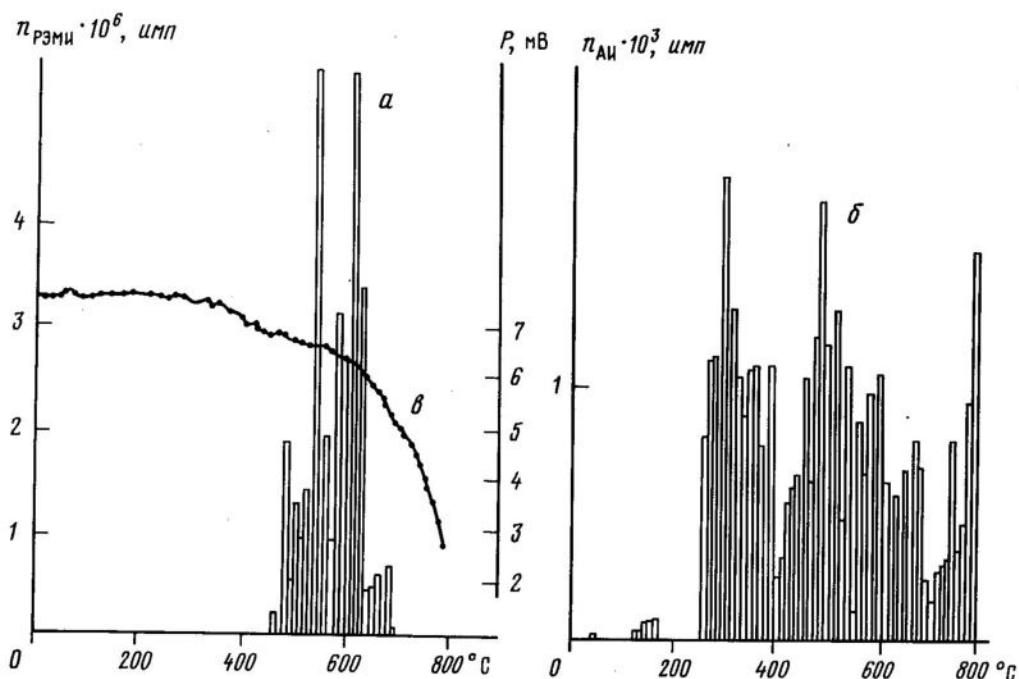


Рис. 2. Температурное изменение интенсивности РЭМИ (а), АИ (б) и давления Р в вакуумной ячейке (в) при нагревании образца касситерита (обр. 59-2)

ногого изменения РЭМИ эти данные не отражены, а описаны по данным журнала наблюдений.

После завершения эксперимента и охлаждения ячейки выяснилось, что подложка из пермоля практически "растворилась" в насыпанном на нее касситерите, который после нагревания представлял собой смесь спекшихся зерен касситерита и остатков металлического сплава. Ионы железа и никеля при высоких температурах изоморфно заменили олово в решетке касситерита. Данный процесс сопровождался неравновесным разделением и перемещением ионов разной валентности и возникновением изменяющегося электродиффузационного поля.

На примере подвергнутых нагреванию в вакууме до 800°C монофракций касситерита, топаза и флюорита, отобранных из одной пробы № 76-7, рассмотрим основные типоморфные отличия температурного изменения интенсивностей РЭМИ и АИ, а также давления в вакуумной измерительной ячейке. При нагревании касситерита электромагнитные импульсы фиксируются начиная с 20°C. Интенсивность РЭМИ достигает при 100°C $5,4 \cdot 10^3$ имп./10°C, затем снижается до 20–80 имп./10°C. Второй максимум интенсивности РЭМИ фиксируется при 240°C ($n_{\text{REM}} = 2,9 \cdot 10^3$ имп./10°C), при этой же температуре отмечается максимум РЭМИ у флюорита, а у топаза он сдвинут к 330°C. Акустическая эмиссия начинается у касситерита с 240°C, достигает максимальной величины ($n_{\text{AI}} = 69$ имп./10°C) при 410°C и затем не регистрируется до 580–680°C. Аналогично изменяется величина n_{AI} у флюорита с максимумом при 400°C. У топаза максимум n_{AI} отмечается при 540°C.

Величина интенсивности РЭМИ достигает наибольшего значения у касситерита при 630°C, у топаза – при 510, у флюорита – при 390°C.

Анализируя экспериментальные данные по регистрации электромагнитной и акустической эмиссии при нагревании перечисленных минералов, можно выделить основные характерные особенности температурного изменения интенсивностей РЭМИ и АИ, а также параметров отдельных импульсов, связанные с динамикой и механизмами физико-химических процессов. Для кассiterитов разной генерации общим является наличие трех температурных интервалов генерирования РЭМИ и одного-двух АИ. Низкотемпературный интервал электромагнитной эмиссии (включающий 100°C) связан с дегидратацией слабо связанной влаги, перераспределением и частичным разрушением низкоэнергетических поверхностных дефектов, в которые входит гидрооксильная группа OH^- . Второй температурный интервал генерирования РЭМИ обусловлен, по-видимому, термовысвечиванием и рекомбинационными эффектами в электронно-дырочной подсистеме. Третий температурный интервал, где фиксируется электромагнитное и акустическое излучение большой интенсивности ($\pi_{\text{РЭМИ}} = 10^6\text{-}10^7 \text{ имп}/10^6\text{C}$) определяется генетической дефектностью структурного и неструктурного происхождения и объемно- и поверхностно-зарядовыми электродиффузионными процессами в температурном интервале минералообразования кассiterита, топаза и флюорита (рис. 3-5).

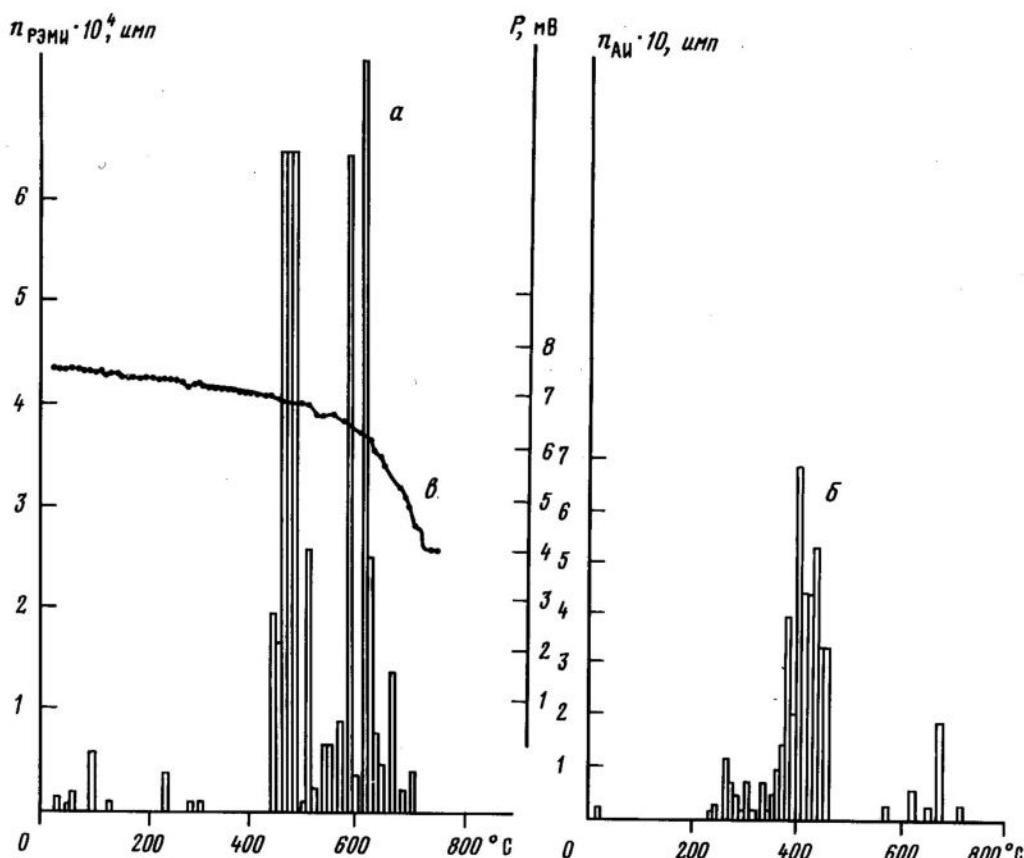
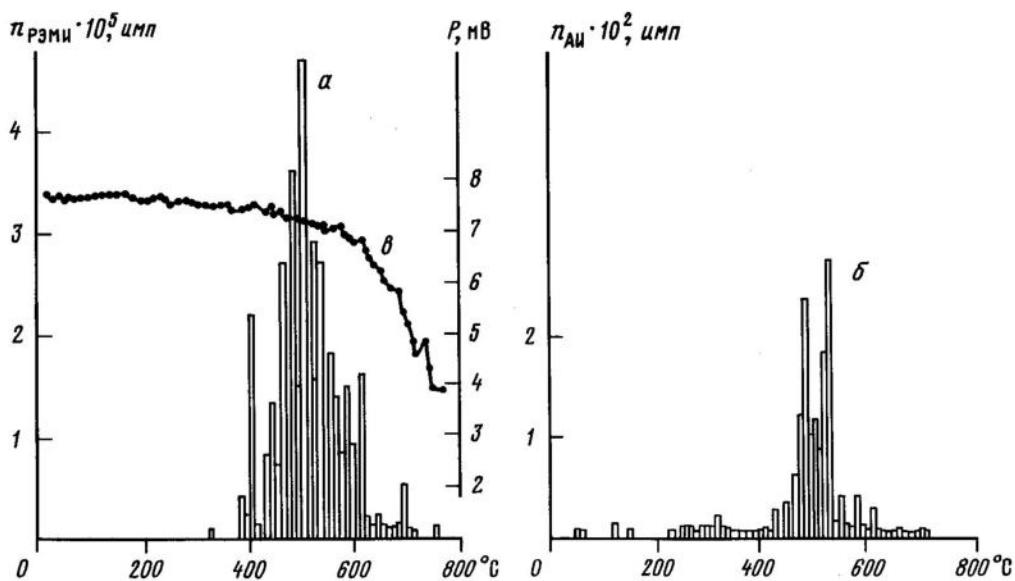
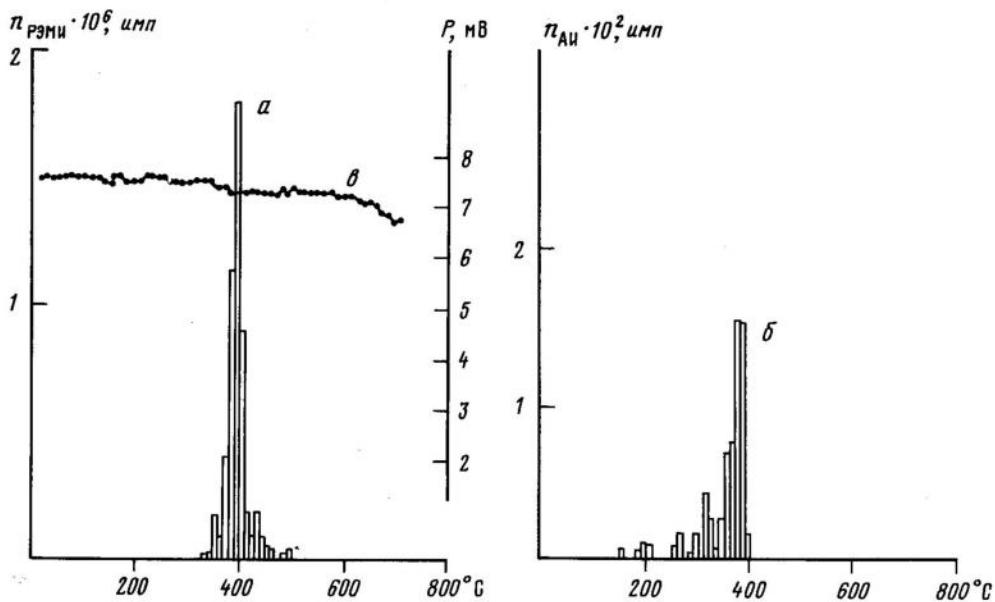


Рис. 3. Температурное изменение интенсивности РЭМИ (а), АИ (б) и давления Р в вакуумной ячейке (в) при нагревании образца касситерита (обр. 76-7)



Р и с. 4. Температурное изменение интенсивности РЭМИ (а), АИ (б) и давления Р в вакуумной ячейке (в) при нагревании образца топаза (обр. 76-7)



Р и с. 5. Температурное изменение интенсивности РЭМИ (а), АИ (б) и давления Р в вакуумной ячейке (в) при нагревании образца флюорита (обр. 76-7)

При нагревании кассiterита установлено, что электромагнитные импульсы в начале развития электродиффузионного процесса (450°C) имеют величину амплитуды $u = 1,3 \cdot 10^{-4}$ В и длительность $\tau = 6 \cdot 10^{-4}$ с (рис. 6). С возрастанием температуры первоначальная колоколообразная форма импульсов усложняется, увеличиваются амплитуда и длительность: $t = 560^{\circ}\text{C}$, $u = 2,1 \cdot 10^{-3}$ В, $\tau = 9 \cdot 10^{-4}$ с (рис. 7).

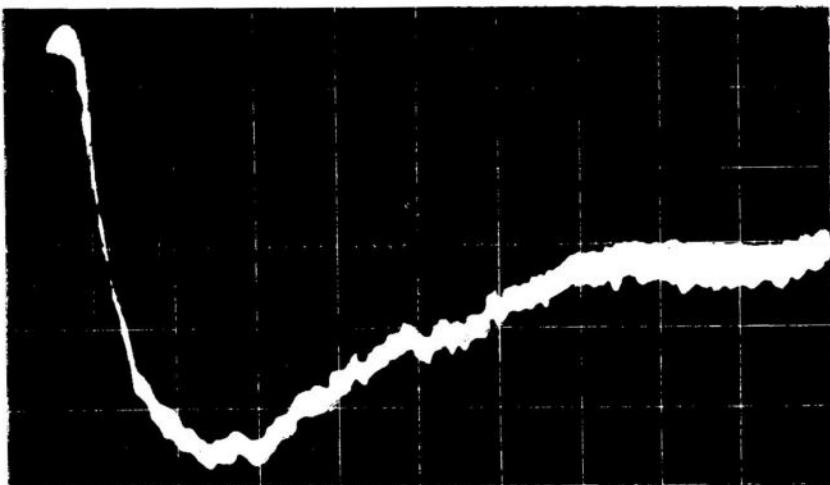


Рис. 6. Форма и параметры электромагнитного импульса, зарегистрированного при нагревании кассiterита в начале развития электродиффузионного процесса ($t = 450^{\circ}\text{C}$, $u = 1,3 \cdot 10^{-4}$ В, $\tau = 6 \cdot 10^{-4}$)

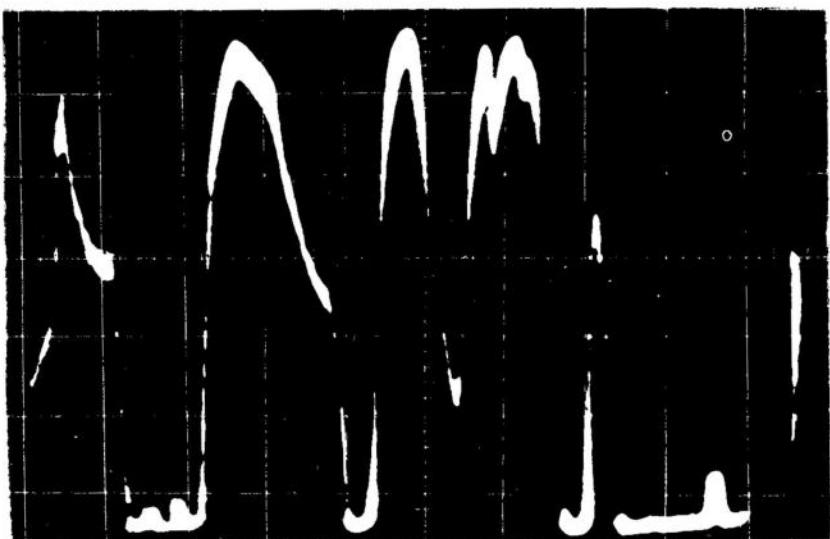


Рис. 7. Форма и параметры электромагнитного импульса, зарегистрированного при нагревании кассiterита в момент максимальной интенсивности электромагнитной эмиссии ($t = 560^{\circ}\text{C}$; $u = 2,1 \cdot 10^{-3}$ В, $\tau = 9 \cdot 10^{-4}$)

Максимальные значения интенсивности РЭМИ и амплитуды единичных импульсов зарегистрированы при $550\text{--}560^\circ\text{C}$ ($\text{пРЭМИ} = 10^7 \text{ имп}/10^\circ\text{C}$, $u = 2 \cdot 10^{-3} \text{ В}$).

Воспользуемся приведенными выше экспериментальными данными и оценим величину удельного энерговыделения в виде электромагнитной эмиссии на единицу массы кассiterита за 10°C . $N = 10^7 \text{ имп}/10^\circ\text{C}$ – число электромагнитных импульсов, зарегистрированных при 560°C ; $M = 0,5 \text{ г}$ – вес образца кассiterита; $u = 2 \cdot 10^{-3} \text{ В}$ – амплитуда единичного импульса; $\tau = 9 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ – длительность единичного импульса; $R_{\text{вх}} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ Ом}$ – входное сопротивление усилителя; $P_1 = u^2/R_{\text{вх}} = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ Вт}$ – мощность единичного импульса; $E_1 = P_1 \tau = 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}$ – энергия единичного импульса.

Общая энергия суммарного числа импульсов за 10°C при 560°C будет равна

$$\sum_{i=1}^N E_i = E_1 N = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ Дж.}$$

Величина удельного энерговыделения (χ) электромагнитной эмиссии из кассiterита составит

$$\chi = \sum_{i=1}^N E_i / M = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ Дж/г.}$$

Средняя мощность электромагнитного излучения

$$\bar{S} = \sum_{i=1}^N P_i = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ Вт.}$$

Мощность электромагнитной эмиссии, оцененная по экспериментальным данным, хорошо согласуется с теоретически вычисленной мощностью РЭМИ для случая электродиффузионных процессов в модельной системе NaCl-KCl .

Суммарный электрический момент термовозбужденного образца минерала, его кристалла или горной породы стремится к нулю, диссипативная система приходит в равновесное состояние.

Любой самопроизвольный процесс, не ограниченный действием внешних сил, в общем случае должен описываться экспоненциальной зависимостью от времени.

В [7] проведен расчет мощности электромагнитной эмиссии, излучаемой в окружающее пространство осциллятором, электрический момент которого изменяется согласно

$$\vartheta(R, t) = R_0 / Re^{-dt},$$

где $d = 1/\tau$; τ – время релаксации системы из возбужденного состояния в равновесное.

Вычисления проведены для ближней зоны электромагнитного поля осциллятора ($R \ll \lambda$). Для случая поверхностной диффузии при спекании поликристаллических смесей $\text{NaCl} + \text{KCl}$ оценка мощности электромагнитной эмиссии составила

$$\bar{S} = 1/\tau \sum_0^{\tau} dt = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ Вт.}$$

Электромагнитная и акустическая эмиссия минералов и особенности изменения ее интенсивности при их тепловом возбуждении являются следствием структурных изменений при различных физико-химических процессах.

Методика одновременной регистрации в вакууме электромагнитной и акустической эмиссии, а также исследования формы и параметров импульсов позволяют получать информацию о температурных интервалах и энергетике соответствующих физико-химических процессов и следить за динамикой их развития при различных видах возбуждения минерального вещества.

Литература

- Гинзбург А.И., Кузьмин В.И., Сидоренко Г.А. Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ. М.: Недра, 1981. 239 с.
- Воробьев А.А., Завадовская Е.К., Сальников В.Н. Изменение электропроводности и радиоизлучение горных пород и минералов при физико-химических процессах в них // ДАН СССР. 1975. Т. 220. № 1. С. 82-85.
- Воробьев А.А., Сальников В.Н., Заверткин С.Д. Регистрация электромагнитных импульсов при полиморфных превращениях кварца // Изв. вузов. Физика. 1975. № 8. С. 138-140.
- Воробьев А.А., Заверткин С.Д., Сальников В.Н. Наблюдение акустических и электромагнитных импульсов при релаксации термовоизбужденного состояния некоторых диэлектриков // Там же. 1977. № 2. С. 132-134.
- Воробьев А.А., Заверткин С.Д., Кочербаев и др. Исследование электрических, электромагнитных и акустических эффектов в двухкомпонентных смешанных поликристаллах // Там же. № 12. С. 105-111.
- Дистлер Г.И., Москвин В.В. Информационные свойства тонких слоев адсорбированной воды // ДАН СССР. 1971. Т. 201, № 4. С. 891-893.
- Заверткин С.Д. Природа электромагнитных импульсов, генерируемых при спекании порошковых смесей NaCl-KCl // Молодые ученые и специалисты - народному хозяйству. Физ.-мат. науки. Томск, 1983. С. 132-134.
- О механизме образования и распада скоплений точечных дефектов и двойных электрических слоев в аддитивно окрашенных кристаллах / А.Ш.Айрапетов, Р.И.Лидик, Г.И.Дистлер, Н.А.Цаль // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1977. Т. 41, № 5. С. 981-986.
- Сальников В.Н. Влияние метаморфизма на электропроводность горных пород и минералов // Геология и геофизика. 1975. № 7. С. 110-119.
- Сальников В.Н., Ганькина Л.Н. Наблюдение электромагнитных импульсов в нагреваемых образцах горных пород вследствие отделения минералообразующих растворов // Геология и разведка. 1978. № 5. С. 61-68.
- Эмиссия быстрых электронов при разрушении ионных кристаллов / Н.А.Кротова, Э.Линке, Ю.Л.Хрусталев и др. // ДАН СССР. 1973. Т. 208, № 1. С. 138-141.

УДК 549:550.89+550.41

Р.А.Некрасова, М.П.Новиков, В.Н.Балашов, М.И.Лебедева
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ La-МОНАЦИТА

В теоретических моделях геохимических процессов существенное значение придается динамическим характеристикам, в частности сопоставлению скоростей массопереноса и химических реакций. В этом отношении детально разработанный термодинамический аппарат теории Д.С. Коржинского и его школы, основанный на постулировании лимитирующей роли диффузии в процессах метасоматоза, противостоит взглядам В.С. Голубева, переносящего роль определяющего фактора на скорости химических реакций. В.А. Жариковым [2] показано, что наблюдаемые в природе резкие границы метасоматических зон и их мономинеральный состав противоречат выводам, вытекающим из соотношений, предложенных В.С. Голубевым. Однако тогда метасоматиты с размытыми границами зон и полиминеральным составом, нередкие среди природных образований, могли бы свидетельствовать в пользу взглядов о доминирующей роли кинетики в происхождении зональности. По-видимому, строгое решение проблемы требует знания величин констант скоростей конкретных реакций. К сожалению, экспериментальное изучение кинетики реакций весьма сложно для гетерогенных систем, а математические модели кинетических задач в этих системах часто не имеют аналитических решений. Тем не менее использование ЭВМ в ряде случаев делает достаточно корректной математическую обработку экспериментальных данных, примером чего является настоящая работа.

Нами изучена суммарная скорость модельной реакции образования фосфата лантана (аналога монацита) при 300-500°C и $P_{H_2O} = 1$ кбар [4]:



Опыты проводили в автоклавах методом подвешенной шихты. Глубину протекания реакции во времени оценивали по двум независимо измеряемым величинам: гравиметрическому эффекту на твердой фазе $\text{La}(\text{OH})_3$ и концентрации P_2O_5 в растворе до и после опыта. По среднему арифметическому из этих величин определяли степень протекания реакции, составляющую долю прореагированного оксида лантана (m'_L) по отношению к массе исходной фазы (m_L) за время τ :

$$\alpha_L = \frac{m'_L \cdot 100}{m_L} \%. \quad (2)$$

Изучение зависимости эмпирической скорости реакции от концентрации растворов, величины реагирующей поверхности и геометрии слоя твердой фазы показало, что стадией, лимитирующей процесс, является диффузия фосфат-иона из раствора в поровое пространство слоя частиц $\text{La}(\text{OH})_3$ [4]. Ввиду технических трудностей, которые возникают при реализации экспериментальной модели стационарной диффузии, опыты проводили в условиях непрерывно меняющейся в ходе процесса концентрации P_2O_5 в объеме автоклава. При этом вид зависимости изменения концентрации порового раствора от глубины слоя (координата X) неизвестен, но допускается, что скорость выравнивания концентрации в объеме реактора достаточно велика и концентрация P_2O_5 вблизи поверхности слоя всегда равна концентрации в объеме автоклава.

Для описания исследуемого процесса была выбрана двухпараметрическая модель, описывающая необратимую химическую реакцию I-го порядка с диффузионным переносом в пористой среде [1,3].

Система уравнений одномерной изотермической модели имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial C_P}{\partial \tau} = D_P \frac{\partial^2 C_P}{\partial X^2} - \frac{1}{V_\Pi} w(C_P, \rho_{\text{сл}}) \\ \frac{\partial \rho_{LP}}{\partial \tau} = w(C_P, \rho_{LP}) = \begin{cases} K_P C_P & \text{при } \rho_{LP} < \rho_0 \\ 0 & \text{при } \rho_{LP} \geq \rho_0 \end{cases} \end{cases} \quad (3)$$

Здесь X и τ – пространственная и временная координаты; C_P и D_P – концентрация (в моль/см³) и коэффициент диффузии (в см²/с) P_2O_5 в поровом растворе; K_P и $\rho_{\text{сл}}$ – константа скорости образования монацита (в с⁻¹) и его плотность на единицу объема пористой среды (в моль/см³). Пористость определяется соотношением $V_\Pi = 1 - (V_{LP} \rho_L + V_{LP} \rho_{LP})$, где ρ_L , V_L и ρ_{LP} , V_{LP} – плотности и мольные объемы $\text{La}(\text{OH})_3$ и LaPO_4 соответственно. Заметим, что в нашем случае $\rho_L + \rho_{LP} = \rho_0$, где ρ_0 – плотность исходного слоя $\text{La}(\text{OH})_3$. Принимая во внимание близость мольных объемов ($V_L \approx V_{LP} \approx V_0$), можно считать

$$V_\Pi = 1 - V_0 \rho_0 = \text{const}. \quad (4)$$

Начальные и граничные условия следующие:

$$\begin{aligned} \tau = 0: \rho_{LP} &= 0 (0 \leq X \leq H), C_P = 0 (0 \leq X \leq H), C_P = C_0 (X = 0), \\ \rho &= \rho_0 (0 \leq X \leq H); \end{aligned}$$

$$X = 0: V_a \left(\frac{dC_0}{d\tau} \right) = V_\Pi D_P \left(\frac{\partial C_P}{\partial X} \right)_{X=0},$$

здесь V_a и S – объем автоклава и площадь поперечного сечения пористого слоя, или

$$X = 0: C_p = C_0 = \text{const};$$

$$X = H: \frac{\partial C_p}{\partial X} = 0,$$

где H – толщина пористого слоя (в см).

Нашей целью являлось, с одной стороны, определение степени достоверности модели, с другой – нахождение параметров K_p и D_p .

Обратная задача решалась минимизацией на множестве параметров K_p и D_p среднего квадратического отклонения (σ_s) расчетных данных от экспериментальных [5]:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=2}^N (\alpha_{Li}^e - \alpha_{Li}^c)^2}{(N - 1)}}, \quad (5)$$

где α_{Li}^e и α_{Li}^c – экспериментальные и теоретические значения степени протекания реакции в момент τ_i ; N – число экспериментальных точек.

Минимизация σ_s была осуществлена методом прямого поиска Пауэлла [6]. Для вычисления значений σ_s при определенных K_p и D_p каждый раз решалась прямая задача (3). Как правило, для нахождения оптимальных значений K_p и D_p требовалось 50–100 вычислений σ_s . Все расчеты и программы реализованы на ЭВМ NORD 10/50.

Численный анализ показывает, что модель хорошо аппроксимирует экспериментальные данные в области близкостехиометрических отношений P_2O_5 и $La(OH)_3$ в исследуемой системе в интервале времени 0–10 ч. При значительном избытке одного из компонентов и с увеличением времени модель заметно отклоняется от экспериментальных значений и точность аппроксимации резко ухудшается. Тот факт, что теоретическая скорость процесса в этом случае оказывается выше экспериментальной, позволяет предположить, что здесь лимитирующей стадией становится диффузия фосфат-иона внутрь зерен твердой фазы $La(OH)_3$.

Для расчетов использован экспериментальный материал по трем изометрическим сечениям, в каждом из которых взяты данные по трем вблизистехиометрическим концентрациям P_2O_5 относительно постоянного количества $La(OH)_3$ – 116,59 мг. Концентрации исходных растворов менялись в интервале 0,58–4,01 мг/мл. Величина суммарной поверхности $La(OH)_3$ рассчитана из среднего размера частиц, форма которых приравнена к цилиндру с образующей 3 мкм при диаметре 0,1 мкм, что соответствует поверхности $1,0647 \text{ м}^2$. Величина пористости при этом составляла 93%.

На рис. 1 приведены примеры теоретических кривых для трех изотерм, построенных ЭВМ по вычисленным значениям K_p и D_p с нанесенными экспериментальными точками; концентрация исходного раствора P_2O_5 одинакова во всех трех случаях и составляет 2,79 мг/мл. Рис. 2 показывает характер изменения концентрации фосфат-иона внутри слоя, как это следует из теоретической модели. Значения констант скорости и коэффициентов диффузии приведены в таблице.

Величина энергии активации реакции (1), рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет $20,0 \pm 2$ ккал/моль. Зависимость коэффициента диффузии от температуры соответствует $E_0 = 2,4$ ккал/моль, т.е. близка к величине ошибки.

Полученные данные свидетельствуют о высокой скорости протекания рассматриваемой химической реакции, намного превосходящей скорость диффузии даже в таком высокопористом слое, каким является экспериментальный образец. Возможно, столь значительные скорости характерны именно для необратимых реакций.

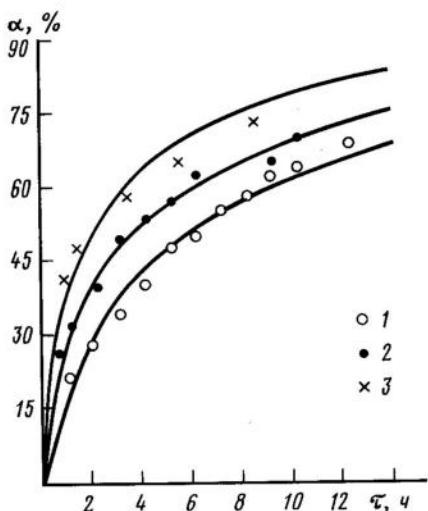


Рис. 1. Кинетические кривые реакции образования La-монацита при взаимодействии $\text{La}(\text{OH})_3$ с раствором ортофосфорной кислоты ($\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5} = 1,965 \cdot 10^{-5}$ моль см $^{-3}$)
1 - 300°C; 2 - 400°C; 3 - 500°C

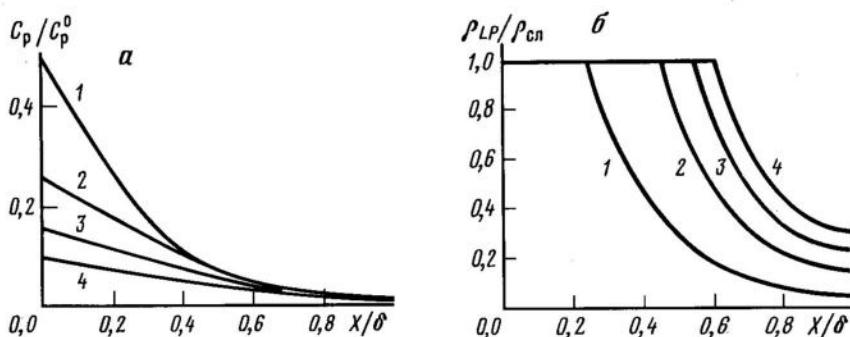


Рис. 2. Расчетные изохроны распределения в пористом слое при 300°C
а - концентрации P_2O_5 в поровом растворе; б - кажущейся плотности образовавшегося LaPO_4 для реакции с начальной концентрацией $\text{P}_2\text{O}_5 1,965 \cdot 10^{-5}$ моль·см $^{-3}$, все координаты взяты в безразмерных величинах; кривые отстроены для моментов времени (в ч): 1 - 5, 2 - 13, 3 - 21,5, 4 - 30

Расчетные значения констант скорости и коэффициентов диффузии реакции образования LaPO_4

T, K	$k_p, \text{с}^{-1}$	$D_p, \text{см}^2/\text{с}$	$\sqrt{\sigma_s}, \%$
573	0,0289	$5,92 \cdot 10^{-5}$	1,96
673	0,4698	$10,99 \cdot 10^{-5}$	1,09
773	2,8470	$23,50 \cdot 10^{-5}$	3,21

Литература

1. Волкова Н.И., Шеплев В.С. Модель диффузионного метасоматоза в квазистационарном приближении // ДАН СССР. 1980. Т. 252, № 5. С. 1224-1227.
2. Жариков В.А. О динамической роли метасоматоза // Геология руд. месторождений. 1971. № 5. С. 113-117.

3. Лебедева М.И., Зарайский Г.П., Балашов В.Н. Применение метода малого параметра для исследования модели диффузионного метасоматоза в случае обратимых реакций: Препринт. Черноголовка, 1985. 17 с.
4. Некрасова Р.А., Новиков М.П. Кинетика образования фосфата лантана в гидротермальных условиях // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 134-156.
5. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
6. Химмельбау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.

УДК 550.89:549.613

Г.Т.Остапенко, Л.И.Горогоцкая, Л.П.Тимошкова
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА КИАНИТ И АНДАЛУЗИТ

В ранее выполненных работах [11-13, 15, 16] изучалось воздействие на полиморфы Al_2SiO_5 (андалузит, кианит, силлиманит) воды и водных растворов соляной кислоты разной концентрации. Было показано, что в воде и растворах HCl невысокой концентрации указанные минералы растворяются инконгруэнтно с выносом в раствор главным образом кремнезема и образованием в твердой фазе бемита или корунда. В растворах HCl большой концентрации преобладает переход во флюидную fazу глиноzemа, а в твердой fazе образуется аморфный кремнезем (по данным опытов при 285°C [11]). При определенной "промежуточной" концентрации HCl растворение является конгруэнтным [11].

В настоящей работе приведены результаты изучения воздействия на кианит и андалузит щелочных водных растворов Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , KOH (концентрация 3-15 мас.%) при температурах 285 , 500 , 530 и 570°C и давлении около 100 МПа. Один опыт проведен при 220°C , давлении насыщенных паров и концентрации 20 мас.%.

Опыты проводили в автоклавах с внутренним объемом $\sim 10 \text{ см}^3$. Исходные образцы кианита и андалузита использовали в виде зерен размером до $\sim 1 \text{ см}$ или расщепленного в ступке порошка. В ряде опытов дополнительно вводили кристаллы кварца и корунда.

Новообразованные фазы, развивающиеся по исходным образцам кианита и андалузита, представлены, по данным рентгеновского изучения, в табл. I (не приведены результаты дублирующих опытов). Это канкринит, нефелин, кальсилик, характерные вообще для системы $(\text{Na}, \text{K})\text{OH} - (\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [4-6], а также бемит.

При действии растворов Na_2CO_3 на зерна кианита и андалузита формируется несколько рыхлая по структуре (поры, трещины), очевидно вследствие частичного растворения, зона замещения, представленная кристаллами канкринита. Ширина этой зоны тем больше, чем выше концентрация Na_2CO_3 в исходном водном растворе. Так, в опытах при 530°C и выдержке (τ) 13 сут она составила (по зернам андалузита) 0,31-0,37 мм (исходный 5%-ный раствор Na_2CO_3 , опыт 24а) и 1,2-1,5 мм (исходный 15%-ный раствор Na_2CO_3 , опыт 24в). Эти результаты свидетельствуют о том, что ширина фронта замещения, характеризующая степень протекания реакции, в первом приближении пропорциональна концентрации Na_2CO_3 , которая, по-видимому, незначительно отличается от величины пересыщения раствора.

На поверхности измененных зерен андалузита и кианита, а также в трещинках растут более крупные (до $\sim 0,5 \text{ мм}$) кристаллы канкринита. Очевидно, вследствие

Таблица 1

Фазы, образующиеся при воздействии водных растворов Na_2CO_3 , K_2CO_3 на кианит и андалузит, кианит и андалузит в присутствии кварца и корунда при $P = 100$ МПа

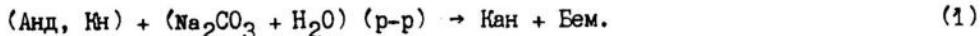
# опыта	Исходный образец	Состав и концентрация (в мас.%) щелочного раствора	t , $^{\circ}\text{C}$	Время, сут	Новообразованная фаза
28/7	Кн (зерно)	Na_2CO_3 , 15	285	15	Кан
21г	Кн (зерно)	Na_2CO_3 , 3	500	9	Кан
52/3	Кн (зерно)	Na_2CO_3 , 5	500	9	Кан
97/9	Анд, Кр, Кв	Na_2CO_3 , 10	500	9	Кан
45/6	Кн (порошок)	Na_2CO_3 , 15	500	15	Бем, Кан, Не
45/11	Кн (порошок), Кв	Na_2CO_3 , 15	500	15	Кан
24а	Кн, Анд (зерна)	Na_2CO_3 , 5	530	13	Кан
24б	Кн (порошок)	Na_2CO_3 , 5	530	13	Кан, Не
24в	Кн, Анд (зерна)	Na_2CO_3 , 15	530	13	Кан
21д	Кн (зерно)	K_2CO_3 , 3	500	9	Ка
98/8	Анд, Кр, Кв	K_2CO_3 , 15	570	23	Ка

Причайне. Приняты следующие условные сокращения минералов:
Анд - андалузит, Бем - бемит, Ка - кальсилит, Кан - канкринит, Кв - кварц,
Кн - кианит, Не - нефелин.

оказываемого этими кристаллами давления на стенки трещин общие контуры гидротермально проработанных зерен кианита и андалузита увеличены. В то же время характер замещения в областях, удаленных от поверхности, приближается к псевдоморфному. Это видно по тому, как трещинки в андалузите непрерывно продолжаются в зону канкринита.

При воздействии раствора Na_2CO_3 на столбик порошка кианита (оп. 45/6, $t = 500^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15$ сут, 15%-ная Na_2CO_3) образовывались (в направлении от контакта образца с раствором): белая зона (ширина ~ 2 мм) бемита с небольшим количеством канкринита и серая зона канкринита с небольшим количеством нефелина (ширина ~ 4 мм). В обеих зонах присутствуют неполностью замещенные кристаллы кианита.

С учетом приведенных данных реакция образования канкринита по андалузиту или кианиту при действии раствора Na_2CO_3 должна протекать с образованием бемита, т.е. по схеме



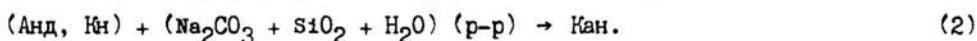
Следует отметить, что содержание глинозема в щелочных растворах (Na_2CO_3 , K_2CO_3) по данным химического анализа, выполненного Н.В.Воропаевой, для нескольких опытов из табл. 2 составляет ~ 200 - 300 мг/кГ раствора, т.е. довольно значительно, хотя и существенно ниже, чем содержание кремнезема (~ 1000 мг/кГ раствора) (анализ растворов на кремнезем выполнен К.А.Воробьевой). Поэтому реакция (1) может протекать на начальных этапах воздействия содового раствора, когда бемит еще не образовался.

При воздействии раствора Na_2CO_3 на кианит и андалузит в присутствии кварца растворение минералов $\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}$ сильно подавляется (очевидно, из-за высокой активности кремнезема в растворе). В раствор переходит в относительно небольшом

количество только глинозем. Наблюдается увеличение веса образца. Полностью растворение фаз Al_2SiO_5 подавляется в присутствии свободных кварца и корунда.

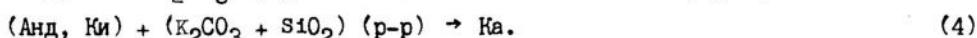
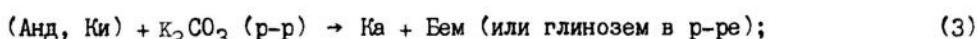
В присутствии как кварца, так и кварца с корундом формируется макроскопически сплошная, без видимых пор, зона из кристаллов канкринита, а непосредственно на границе зоны образуются иногда и кристаллы нефелина. В опытах со столбиком порошка кианита наблюдалась следующая зональность (в направлении от контакта образца с раствором): более светлая зона (~3 мм) из кристаллов канкринита и серая зона (~6 мм) канкринита с небольшим количеством нефелина.

Реакция образования канкринита по фазам Al_2SiO_5 в присутствии кварца, а особенно кварца и корунда, протекает практически без выделения глинозема:



Реакции (1) и (2) протекают в равной степени легко и характеризуются, по-видимому, близкими по величине энергиями активации. Образование нефелина свидетельствует о начале развития новой, нефелиновой, зоны вследствие уменьшения активности натриевого компонента в растворе. Граница этой зоны с канкринитовой отвечает реакции образования нефелина из канкринита.

Действие на минералы Al_2SiO_5 растворов K_2CO_3 как без кварца и корунда, так и в их присутствии приводит к образованию кальсилита. Соответственно этим условиям реакции образования кальсилита, аналогично (1) и (2), будут протекать по схемам



Серия экспериментов по воздействию на кианит щелочных растворов была выполнена с растворами NaOH , KOH и переменной концентрации $(\text{Na}, \text{K})\text{OH}$, т.е. с разным K/Na соотношением в растворе, обычно определяемым величиной $X_{\text{K}} = N_{\text{K}}/N_{\text{K}} + N_{\text{Na}}$, где N_{K} , N_{Na} - мольные доли KOH и NaOH в растворе. Опыты проведены при 500°C , валовой концентрации $(\text{Na}, \text{K})\text{OH}$ в растворе 15 мас.%; время опытов 11 сут. Использовали образцы из порошка кианита, отношение исходного раствора к твердой фазе 20:1. Результаты опытов представлены в табл. 2. При воздействии на кианит раствора NaOH и растворов $(\text{Na}, \text{K})\text{OH}$ с $X_{\text{K}} \leq 0,31$ образуется нефелин. При $0,41 \leq X_{\text{K}} \leq 0,76$ кристаллизуются нефелин и кальсилит, а при $X_{\text{K}} > 0,88$ и $X_{\text{K}} = 1$ - кальсилит. Кристаллизация этих фаз сопровождается образованием бемита [в соответствии со схемой (3)], а также другой фазой, по-видимому, обогащенной глиноземом, которая нами не диагностирована.

Интервал $X_{\text{K}} = 0,41-0,76$, отвечающий синтезу нефелина и кальсилита из кианита, характеризует в таком, несколько неопределенном (вследствие погрешностей эксперимента) виде значение концентрации раствора, равновесного с ассоциацией Не (тв. р-р) + Ка (тв. р-р) при 500°C и $P = 100 \text{ МПа}$. Среднее значение указанного интервала, равное 0,58, хорошо согласуется с установленным В.Н.Зыряновым [5] значением $X_{\text{K}} = 0,6$ для раствора $(\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$, равновесного с фазами Не (тв. р-р) + Ка (тв. р-р) при 500°C и $P = 1000 \text{ кгс/см}^2$.

Для получения хотя бы оценочных значений кристаллизационного давления, развивающегося при кристаллизации канкринита по кианиту в "стесненных" условиях, был проведен опыт при 220°C , давлении насыщенных паров с раствором NaOH 20 мас.%. Опыт проводили в автоклаве, футерованном тефлоном, в присутствии кристаллов кварца. В соответствии с ранее предложенной методикой [9,10] порошок кианита с небольшой примесью силлиманита (размер круглых зерен ~0,15-

0,25 мм) помещали в тефлоновый цилиндр с отверстиями в боковой поверхности. Образец фиксировали тефлоновыми столбиками в осевом направлении, и его объем мог увеличиваться только за счет раздува боковой поверхности. Наружный (D_H) и внутренний (D_{BH}) диаметры тефлонового цилиндра составляли 22 и 18 мм. После опыта (продолжительность 15 сут) наблюдался слабый раздув цилиндра. Шлиф из осевого среза образца после опыта показал, что зерна кианита и силлиманита интенсивно, особенно в области, примыкающей к стенкам цилиндра, замещены канкринитом, так что оставшиеся зерна исходных фаз разграничены новообразованным канкринитом. Формирование канкринита в данном опыте согласуется в общем с результатами работы И.Д.Царовского и А.А.Шпигуна [14], в которой наблюдалось образование канкринита из альбита при 280°C в 6 н. растворе NaOH.

Таблица 2
Фазы, образующиеся при воздействии растворов NaOH, KOH и (Na, K)OH
на кианит при 500°C, Р = 100 МПа, $\tau = 11$ сут

№ опыта	Состав и концентрация (в мас.%) раствора		$X_K = \frac{N_K}{N_K + N_{Na}}$	Образующаяся фаза
	NaOH	KOH		
45/8	15	-	0,00	Не (+ Бем)
142/1	13,5	1,5	0,06	Не (+ Бем)
146/3	10,5	4,5	0,22	Не (+ Бем)
146/4	9	6	0,31	Не (+ Бем)
146/5	7,5	7,5	0,41	Не + Ка (+ Бем?)
146/7	4,5	10,5	0,64	Не + Ка (+ Бем?)
146/8	3	12	0,76	Не + Ка (+ Бем?)
146/9	1,5	13,5	0,88	Ка (+Al-обогащен- ная фаза?)
135/4	0	15	1,00	Ка (+Al-обогащен- ная фаза?)

Кристаллизационное давление (ΔP_s), развивающееся при возникновении канкринита, может быть оценено по формуле

$$\Delta P_s = (2\sqrt{3})\sigma_s \ln D_H / D_{BH}, \quad (5)$$

где σ_s – предел текучести тефлона. Из работы [1] находим, что при 220°C $\sigma_s = 32,5$ кГ/см². Отсюда $\Delta P_s = 7,5$ кГ/см². Полученное значение кристаллизационного давления, очевидно, несколько ниже экспериментального максимально возможного (ΔP_s^{\max} [8]), установлению которого мешает относительно медленное течение реакции (например, по сравнению с реакцией гидратации периклаза [8]), а также, возможно, вытеснение пленочных растворов из межзерновых границ за счет сил адгезии и когезии даже при небольших усилиях, сдвигающих зерна.

Величину теоретически максимально возможного, или равновесного, кристаллизационного давления $\Delta P_s^{\text{рв}}$ [8] оценить для рассматриваемой реакции очень трудно, так как для этого надо оценить для нее свободную энергию и изменение объема твердых фаз.

Надо отметить, что экспериментальное определение кристаллизационного давления при различных минеральных реакциях и процессах кристаллизации минералов имеет важное значение для генетической минералогии, поскольку оно играет важную или определяющую роль при росте кристаллов минералов в условиях метаморфизма и метасоматоза [2,3,7,9].

Литература

1. Абрамов Е.И., Колесниченко К.А., Маслов В.Т. Элементы гидропровода: Справочник. Киев: Техника, 1969. 320 с.
2. Анфилогов В.Н. К динамике роста монокристаллов // Внутренняя геодинамика. Л.: ВСЕГЕИ, 1972. Вып. 102-104.
3. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов: Индивиды. М.: Наука, 1975. 339 с.
4. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т. 4. 342 с.
5. Зырянов В.Н. Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов. М.: Наука, 1981. 217 с.
6. Зырянов В.Н. Равновесия канкринита в системе $\text{Ca}-\text{Na}-\text{Fsp}-(\text{K}, \text{Na})_2\text{CO}_3^{aq}$ // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1981. Вып. 3. С. 331-337.
7. Ланда Э.А. К вопросу об условиях образования метакристаллов // Метасоматическое минералообразование. Л.: ВСЕГЕИ, 1979. С. 43-56.
8. Остапенко Г.Т. Термодинамика негидростатических систем и ее применение в теории метаморфизма. Киев: Наук. думка, 1977. 239 с.
9. Остапенко Г.Т. О сопряженных процессах кристаллизации и растворения при росте кристаллов в породе // Геохимия. 1984. № 8. С. 1218-1230.
10. Остапенко Г.Т. Устройство для определения кристаллизационного давления в гидротермальных условиях // Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С. 23-26.
11. 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.
12. Остапенко Г.Т., Арапова М.А. Растворимость андалузита и дистена в воде при $420-500^{\circ}\text{C}$ и 1300 бар и термодинамические константы этих минералов // Там же. № 11. С. 1297-1303.
13. Остапенко Г.Т., Тимошкова Л.П. Минеральные равновесия в системе $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах и давлениях // X Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. Киев: Наук. думка, 1981. С. 83-90.
14. Царовский И.Д., Шпигун А.А. Искусственная нефелинизация альбита и возможные петрогенетические выводы // Геохимия, 1970. № 12. С. 1411-1423.
15. Brown G.C., Fyfe W.S. Kyanite-Andalusite Equilibrium // Contrib. Mineral. and Petrol. 1971. Vol. 33, N 3. P. 227-231.
16. Hemley J.J., Montoya I.W., Marinenko J.W., Luce 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 mineralisation processes // Econ. Geol. 1980. Vol. 75, N 2. P. 210-228.

УДК 549.01.001.5

Д.В. Патаридзе, М.Р. Мирианашвили
КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ
ПСЕВДОМОРОФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПИРИТА ГЕМАТИТОМ

В генетических и изотопно-геохимических реконструкциях условий рудообразования практически не используются кинетические изотопные эффекты. Между тем последние могут оказать существенное влияние на изотопный состав минеральных фаз, особенно при окислительно-восстановительных реакциях минерагенеза. Так, влияние кинетических эффектов на изотопный состав сульфидной серы совершенно не изучен в различных процессах окисления пирита, как биогенных, так и чисто химических. Между тем очень легко можно показать теоретически, что такие эффекты должны существенно изменять изотопный состав серы частично окисленного пирита, что коренным образом может изменить существующие представления о генезисе руд. Например, при интерпретации условий образования сульфидно-гематитовых залежей как в колчеданных, так и в джеспилитовых формациях традиционно принято считать, что значительные вариации изотопного состава серы пирита связаны со смешиванием ее первично сульфидных и сульфатных форм, часто с до-

пущением существенной роли сульфат-редукции [1,5]. Анализ экспериментальных данных по кинетическим изотопным эффектам процесса окисления пирита позволит взглянуть на эту проблему иначе.

Кинетический изотопный эффект возникает в связи с различием скоростных коэффициентов участвующих в реакции изотопов данного элемента, в частности серы. Исследуемый эффект характеризует отношение $\alpha = k_1/k_2$, где k_1 , k_2 - константы скорости реакций изотопов ^{34}S и ^{32}S соответственно. Величина исследуемого эффекта обычно определяется с помощью известной формулы Дж. Бигелайзена [7], в которую входят частоты колебаний рвущихся при химических реакциях связей в молекулах с различными изотопами. Величина α зависит от температуры. Экспериментальные данные и расчеты многих авторов [4,8] свидетельствуют о том, что с увеличением температуры α стремится к $\sqrt{\mu_2/\mu_1}$, где μ_1 , μ_2 - приведенные массы молекул с тяжелым и легким изотопом соответственно. В частности, для пирита кинетический изотопный эффект стремится к величине, равной 0,9809.

При изучении кинетики аналогичных химических реакций используется теория активированного комплекса (переходного состояния). Комплекс - это состояние реагирующих частиц на вершине потенциального барьера в координатах потенциальная энергия (W)-координата реакции (X). Теория активированного комплекса [3] рассматривает это состояние как обычновенную молекулу, обладающую обычными термодинамическими свойствами и распадающуюся с определенной скоростью. Превращение комплекса в продукты реакции происходит вследствие поступательного движения атома от одной реагирующей частицы к другой. Скорость распада комплекса равна kT/h и составляет приблизительно 10^{13}с^{-1} , где k и h - постоянные Больцмана и Планка соответственно; T - абсолютная температура. Согласно [3], обратное время жизни переходного комплекса равно отношению скорости распада к его ширине в верхней части (рис. 1).

Как следует из рис. 1, потенциальная энергия продуктов реакции ниже, чем у молекул исходного вещества. Таким образом, очевидно, что поступательный ход реакции и распад активированного комплекса вдоль координаты реакции обусловлены именно величиной энергетической ступени $\delta = U_A - U_B$. Если условие $\delta > 0$ выполняется на протяжении всей химической реакции, то она необратима. При протекании обратной реакции знак энергетической ступени δ меняется на противоположный ($U_A < U_B$). В случае $\delta = 0$ наступает состояние неустойчивого равновесия, когда малейший энергетический сдвиг по любую сторону от активированного комплекса вызовет смену направления реакции на противоположное.

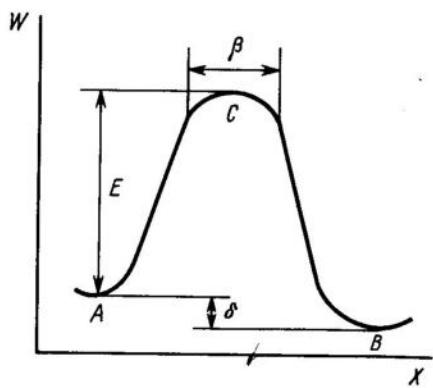


Рис. 1. Потенциальная энергия (W) как функция координаты реакции (X)

E - энергия активации; A - исходное вещество; C - активированный комплекс; B - продукты реакции; δ - энергетическая ступень реакции; β - ширина активированного комплекса

Приложим результаты этих теоретических предпосылок к конкретному минералогическому процессу – псевдоморфному замещению пирита гематитом, часто наблюдаемому на рудных месторождениях.

Экспериментальная модель такого замещения создана при окислении пирита кварц-пиритовых жил Маднеульского месторождения (размер кристаллов 3–5 мм), осущенном воздушом [6]. Созданная для этого экспериментальная установка представлена на рис. 2. При закрытом кране К2 систему откачивали до давления 1,3 Па для удаления из нее паров воды. Затем одновременно с открыванием этого крана и отключением вакуумного насоса посредством компрессора нагнетали воздух. При прохождении ловушки Л1 (температура в сосуде Д1 порядка -80°C) воздух отчищался от паров воды и углекислого газа. Когда система заполнялась сухим проточным воздухом, на реактор надвигали предварительно разогретую электрическую печь, обеспечивавшую нагрев лодочки с образцом до температуры $(430 \pm 5)^{\circ}\text{C}$. Образовавшийся в реакторе газ выносился потоком воздуха и вымораживался в ловушке Л2 (температура в сосуде Д2 -30°C). По прошествии заданного времени процесс приостанавливали отключением компрессора, перекрытием крана К2, снятием печи и переключением крана К3 в положение ловушки Л2-ампула А, т.е. область системы кран К2-ампула А отсекали от остальных частей установки и собранный газообразный продукт перемораживали в ампулу, которую запаивали и отрезали. Твердый остаток в лодочке подвергали закалке надвиганием на реактор змеевика с проточным жидким азотом.

Проведено 27 опытов. Из них 15 – для проверки оптимальности избранных режимов, а 12 – непосредственно для получения аналитических данных (см. таблицу).

В результате всех опытов из установки извлекали два продукта – газообразный и твердофазовый, представляющий собой кристаллы остаточного пирита, покрытые гематитовым чехлом.

Микроскопические исследования последнего показывают, что по мере протекания процесса мощность гематитового чехла увеличивается, а удельный объем пирита уменьшается. Гематит характеризуется практическим отсутствием пор, начинающихся с границы раздела пирит-гематит. Рентгеновский фазовый анализ также указывает на присутствие лишь двух этих минералов, а рентгеновские исследования параметра элементарной ячейки остаточного пирита – его постоянство. В то же время рентгеновским микрозондом в опытах 3, 4 и 7 обнаружено присутствие малого количества (не более 1–2 об.%) пирротина.

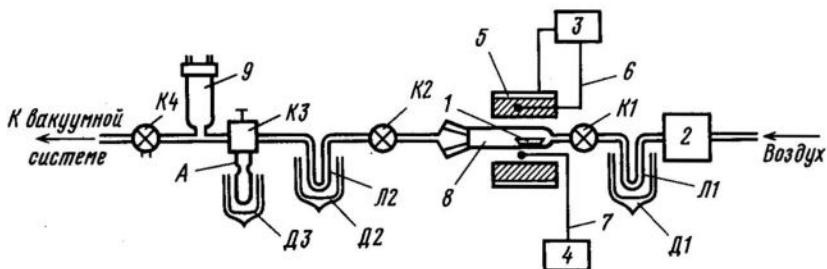


Рис. 2. Экспериментальная установка для изучения процесса окисления пирита
1 – лодочка с образцом; 2 – компрессор; 3 – регулятор температуры; 4 – милливольтметр; 5 – электрическая печь; 6, 7 – термопары; 8 – реактор; 9 – вакуумная лампа; К1–К4 – вакуумные краны; Л1, Л2 – ловушки; Д1–Д2 – сосуды Дьюара; А – сборная ампула

Газообразный продукт окисления пирита оказался смесью ди- и триоксида серы (5-7 об.% SO_3). Во избежание фракционирования изотопов серы между этими компонентами смесь обрабатывали по схеме $\text{SO}_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{SO}_2$. Полученный диоксид серы, полностью отражающий изотопный состав смеси, как и отделенный от гематита остаточный пирит, исследовали на масс-спектрометре МИ-1201 в лаборатории изотопной геохимии КИМС с точностью $\pm 0,1\%$.

Результаты опытов по окислению пирита сухим воздухом при $t = (430 \pm 3)^\circ\text{C}$,
 $P = 10^5 \text{ Па}$

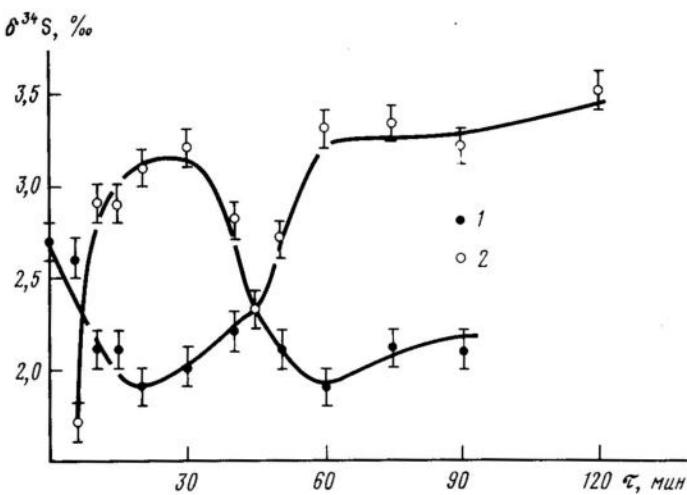
№ опыта	Длительность опыта ($\pm 0,008$), мин	Масса исходного пирита ($\pm 0,001$), г	Масса остаточного пирита ($\pm 0,001$), г	a_0 пирита ($\pm 0,0005$) $\cdot 10^{-1}$ нм	Глубина протекания реакции ($\pm 0,04$), %	Скорость псевдоморфного замещения ($\pm 0,5 \cdot 10^{-2}$, $\text{г} \cdot \text{мин}^{-1}$)	Изотопный состав продуктов ($\delta^{34}\text{S} \pm 0,1\%$)	
							пирит	газообразный продукт
I	5	4,00	2,54	5,416	22,8	29,2	+2,6	+1,7
2	10	4,00	2,38	5,416	25,5	3,2	+2,1	+2,9
3	15	4,00	2,13	5,417	30,0	5,0	+2,1	+2,9
4	20	4,00	0,97	5,416	68,3	23,2	+1,9	+3,1
5	30	4,00	0,92	5,417	56,0	8,1	+2,0	+3,2
6	40	4,02	1,28	5,416	39,1	3,6	+2,2	+2,8
7	45	4,00	1,45	5,417	43,5	3,5	+2,3	+2,3
8	50	4,00	1,44	5,417	44,0	0,2	+2,1	+2,7
9	60	4,00	0,95	5,416	55,3	3,3	+1,9	+3,3
10	75	4,00	0,53	5,416	75,1	2,8	+2,1	+3,3
11	90	4,06	0,20	5,416	81,0	2,5	+2,1	+3,2
12	120	4,00	0,06	-	98,4	0,5	-	+3,5

П р и м е ч а н и е. Параметр элементарной ячейки исходного пирита ($5,416 \pm 0,0005 \cdot 10^{-1}$ нм (анод - Си, фильтр - Ni, внутренний эталон - Ge). Содержание пирита в твердофазовом остатке определялось по уравнению зависимости содержания пирита в смеси пирит+гематит: $\text{Р}_\text{у} (\%) = 74,47 \text{m}_{\text{TB}, \text{ост}} (\text{г}) - 197,87$. Изотопный состав исходного пирита ($+2,7 \pm 0,1\%$).

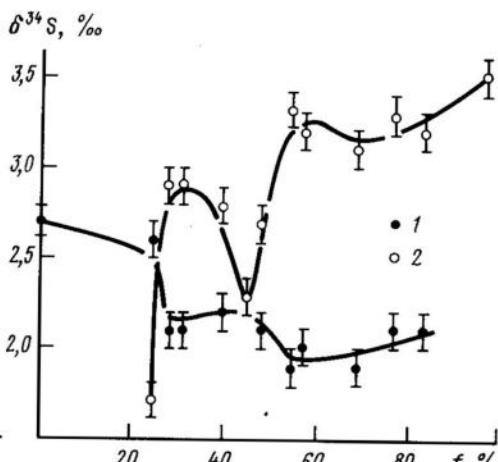
Зависимости изотопных составов серы остаточного пирита и диоксида от продолжительности нагрева и глубины протекания реакции представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Как и следовало ожидать, сера более окисленного соединения (газообразный продукт) изотопно утяжелена, а в остаточном пирите она облегчена. Однако на фоне этих вполне закономерных тенденций наблюдаются отклонения, превышающие пределы погрешности определений и соответствующие промежуткам длительности нагрева 5-10, 30-45 и 45-60 мин или по величинам глубин протекания реакций (f) - 23-25, 30-43 и 43-56%. Кроме того, зависимость скорости окисления от f также оказалась не экспоненциальной, как предполагалось ранее [9] (рис. 5), причем отклонения от ожидаемого вида этой зависимости соответствуют тем же промежуткам величин f , что и на рис. 4.

Таким образом, непредвиденные изотопные эффекты мы связываем со скачкообразным изменением скорости окисления пирита, которое, в свою очередь, обусловлено особенностями механизма формирования исследуемых псевдоморфоз.

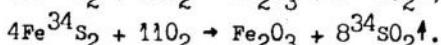
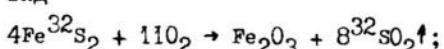


Р и с. 3. Зависимость изотопных составов остаточного пирита (1) и газообразного продукта окисления (2) от длительности опытов



Р и с. 4. Зависимость изотопных составов серы остаточного пирита (1) и газообразного продукта окисления (2) от глубины протекания реакции

Реакции окисления, записанные для пирита с различными изотопами серы, имеют вид



Ширина активированного комплекса в этих реакций различна из-за различия частот колебаний рвущихся связей молекул Fe^{32}S_2 и Fe^{34}S_2 в переходном состоянии, а отношение $\beta_{\text{Fe}^{32}\text{S}_2}/\beta_{\text{Fe}^{34}\text{S}_2} = 1,04$. Отсюда следует, что комплексы, образованные молекулами с различными изотопами, имеют разное время жизни. Оно короче у переходного состояния молекул Fe^{34}S_2 , что и обуславливает изотопное утяжеление серы газообразного продукта по сравнению с изотопией серы остаточного пирита.

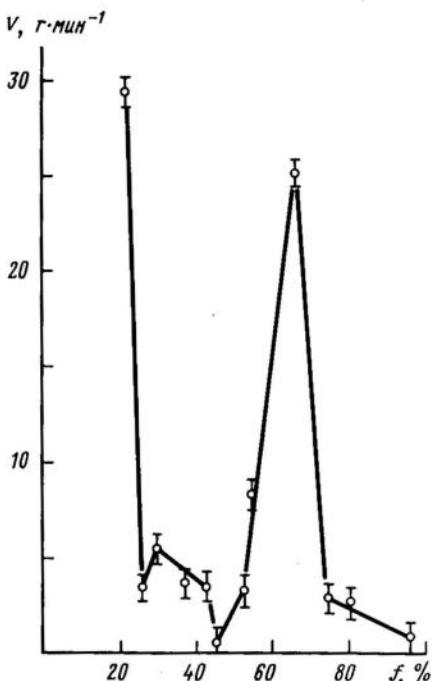


Рис. 5. Зависимость скорости псевдоморфного замещения пирита гематитом от глубины протекания реакции

Величина разности содержаний тяжелого изотопа серы в продуктах реакции при свободном ее протекании постоянна. Однако в данном случае эта величина постоянной не является, так как псевдоморфное замещение происходит с определенными перерывами, вызванными тем, что образующийся гематитовый чехол изолирует поверхность пирита от кислорода воздуха и снижает скорость его окисления. При прорыве гематитового слоя (образование пор) процесс кратковременно ускоряется, однако окисление пирита и формирование гематита – явления одновременные и происходят на одинаковых участках поверхности, поэтому вновь нарастающий гематитовый слой закупоривает поры и в очередной раз понижает скорость процесса.

Как один из возможных механизмов такого процесса можно было бы предложить диффузию атомов кислорода сквозь гематитовый слой. Однако в данном случае скорость диффузии непрненебрежимо мала по сравнению с реально измеряемой, что делает рассмотрение такого механизма неправомерным.

Фракционирование изотопов серы между газообразным и твердым экспериментальными продуктами однозначно связано со скоростью окисления. При ее уменьшении содержание тяжелого изотопа серы в SO_2 увеличивается, так как переходное состояние молекула Fe^{34}S_2 преодолевает быстрые молекулы, содержащие легкий изотоп. При увеличении скорости преобладает изотоп ^{32}S , так как при больших скоростях процесса разница во временах жизни переходных состояний несущественна, а содержание легкого изотопа составляет около 95% всего количества серы пирита.

Можно привести и аналитическое доказательство достоверности наблюдаемой картины. Для этого необходимо воспользоваться системой дифференциальных уравнений материального баланса по активированному комплексу для каждого изотопа серы в отдельности:

$$\frac{d^{32}S_K}{dt} = k_{0_1}^{32}S_{Py}^{32}S_K \exp(-E_1/RT) - k_{0_2}^{32}S_K \exp(-E_2/RT); \quad (1)$$

$$\frac{d^{34}S_K}{dt} = k'_{0_1}^{34}S_{Py}^{34}S_K \exp(-E'_1/RT) - k'_{0_2}^{34}S_K \exp(-E'_2/RT), \quad (2)$$

где Т - абсолютная температура опыта; $^{32}S_K$, $^{32}S_{Py}$, $^{34}S_K$, $^{34}S_{Py}$ - концентрации соответствующих изотопов серы в активированном комплексе (K) и пирите (Py); k_{0_1} , k'_{0_1} , k_{0_2} , k'_{0_2} , E_1 , E'_1 , E_2 , E'_2 - предэкспоненциальные множители и энергии активации реакций Py-к (индекс 1) и к-г (индекс 2) соответственно (г - газообразный продукт). Добавим в систему уравнения изотопного баланса масс (количество уравнений равно числу опытов i):

$$m_{Py_0} \delta^{34}S_{Py_0} = m_{Py_1} \delta^{34}S_{Py_1} + m_{T_1} \delta^{34}S_{T_1}, \quad (3)$$

где m_{Py_0} , m_{Py} - массы исходного и остаточного пирита; m_T - масса газообразного продукта окисления; $\delta^{34}S_{Py_0}$, $\delta^{34}S_{Py}$, $\delta^{34}S_T$ - изотопный состав серы исходного пирита, пирита остаточного и газообразного продукта соответственно. Решая эту систему уравнений (1)-(3) (граничные условия: при $t = 0$ - $^{32}S_K = 0$, $^{34}S_K = 0$, $^{32}S_{Py} = ^{32}S_{Py_0}$, $^{34}S_{Py} = ^{34}S_{Py_0}$, $m_{Py} = m_{Py_0}$, $m_T = 0$, $\delta^{34}S_{Py} = \delta^{34}S_{Py_0}$) с применением метода расчета кинетики реакций в изотермических химических реакторах непрерывного действия [2], получили вывод о колебательном характере протекания описываемой реакции.

Исходя из изложенного можно сделать следующие выводы.

1. В процессе псевдоморфного замещения пирита гематитом зависимости скорости процесса, изотопных составов твердофазовых и газообразных продуктов от продолжительности и глубины протекания реакции носят колебательный характер, что обусловлено особенностями кинетики и изотопных эффектов реакций.

2. Колебания исследуемых величин совпадают по фазе, а их амплитуда убывает с увеличением доли гематита и уменьшением доли пирита в твердом остатке опытов.

3. Несмотря на то что структурные характеристики остаточного пирита практически постоянны, его изотопный состав подвержен изменениям.

4. При понижении температуры исследуемой минеральной ассоциации процесс замещения прекращается с установлением промежуточной ступени равновесия.

5. В природных псевдоморфозах изотопный состав реликтового пирита (если такой обнаружен) не отражает изотопии исходного минерала, поэтому делать генетические выводы лишь на основе изотопных реконструкций неправомерно.

Литература

- Буадзе В.И., Кавиладзе М.Ш. Изотопы серы и вопросы генезиса колчеданных месторождений Урупского района (Северный Кавказ) // Геология руд. месторождений. 1977. № 4. С. 76-88.
- Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1972. 189 с.
- Глессон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 250 с.
- Носик Л.П. Изотопные методы при изучении минералообразования. М.: Наука, 1986. 222 с.
- Оверчуку В.М. Генетические особенности пород и руд Криворожского бассейна по данным изучения сульфидов железа. Киев: Наук. думка, 1983. 135 с.
- Патаридзе Д.В. Вариации химического состава при окислении пирита // Сообщ. АН ГрузССР. 1985. Т. 120. № 2. С. 353-356.
- Begeleisen J., Mayer M. Calculation of the equilibrium for the isotopic exchange reactions // J. Chem. Phys. 1947. Vol. 15. P. 261.
- Eyring H., Cagle W. The significance of isotopic reactions in rate theory // J. Phys. Chem. 1952. Vol. 56. P. 889-893.
- McBirney C., Rees C., Thode H. Sulphur isotope effects in the high temperature oxidation of troilite // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. Vol. 47, N 12. P. 2059-2061.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИЛИКАТНЫХ И РУДНЫХ СИСТЕМАХ	
Плюснина Л.П. Физико-химический режим околорудной пропилитизации в сравнении с флюидным режимом метаморфизма вулканогенных колчеданоносных комплексов	8
Сендеров Э.Э. Термодинамика упорядочения твердых растворов K, Na-полевых шпатов	21
Носик Л.П., Кучер М.И., Носик В.Л., Серова Л.С. Особенности фракционирования изотопного состава химических элементов в физических и химических процессах	35
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ	
Бобылев И.Б., Анфилогов В.Н., Быков В.Н. Строение силикатных расплавов по данным криоскопических измерений и спектроскопии комбинационного рассеяния	44
Новиков Г.В., Патук М.И. Существуют ли "свободный окисел" и "свободный сульфид" в равновесных силикатных расплавах?	53
Калмычков Г.В., Альмухamedов А.И., Полозова Н.В. Полимерные равновесия в расплавах системы PbO-SiO ₂	63
Боголепов М.В., Эпельбаум М.Б. Метод изучения составов первых выплавок многокомпонентных флюидно-магматических систем	71
Шилобреева С.Н., Портнягин А.Л. Основные закономерности дегазации магм при их подъеме к поверхности Земли (на примере системы альбит-H ₂ O-CO ₂)	75
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ	
Котельников А.Р., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение свойств гидротермального флюида	82
Ганшина Л.Д. Экспериментальное изучение процесса растворения цинкита в системе ZnO-NaOH-H ₂ O в гидротермальных условиях	90
Петровский В.А., Щанов М.Ф. Интерферометрия гидротермальных растворов ..	97
Гликин А.Э., Грунский О.С., Каулина Т.В., Кирьянова Е.В., Петров С.В., Синай М.Ю., Франке В.Д. Кристаллогенетический аспект экспериментальной минералогии	104
Воробьев Ю.К. Природа включений среды в минералах	114
КИНЕТИКА И ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ	
Бычков А.М., Васильев Н.С., Воробьева И.Г., Сендеров Э.Э. Экспериментальное изучение кинетики структурных превращений полевых шпатов с различными тетраэдрическими катионами Si, Al, Ga, Fe, P	125
Заверткин С.Д., Герих Л.Ю. Электромагнитная эмиссия вследствие электродиффузационного обмена катионов в термовозбужденном кассiterите	135
Некрасова Р.А., Новиков М.П., Балашов В.Н., Лебедева М.И. Кинетика реакции образования La-монацита	145
Остапенко Г.Т., Горогоцкая Л.И., Тимошкова Л.П. Экспериментальное изучение воздействия щелочных растворов на кианит и андалузит	149
Патаридзе Д.В., Мирианашвили М.Р. Кинетический изотопный эффект псевдоморфного замещения пирита гематитом	153