

ВОПРОСЫ  
ФИЗИКО-ХИМИИ  
В МИНЕРАЛОГИИ  
И ПЕТРОГРАФИИ

*СБОРНИК СТАТЕЙ*

*Перевод*

А. А. ЛЕОНТЬЕВОЙ и И. А. ПРЕОБРАЖЕНСКОГО

*Под редакцией и с предисловием*

акад. Д. С. БЕЛЯНИНА

1950

*Издательство*

ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Москва*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Экспериментальные исследования в области минералогии и петрографии с давних пор пользуются заслуженной популярностью в нашем отечестве. С давних пор прибегали к ним для решения тех или иных минералообразовательных и петрогенетических вопросов наши выдающиеся специалисты. В 19-м столетии такими специалистами, в частности, были Карпинский, Хрущов, Морозевич, Вернадский и др. В текущем, 20-м столетии уже в дореволюционное время весьма значительную известность приобрела экспериментальная школа Левинсона — Лессинга в Ленинградском (тогда Петербургском) политехническом институте. Надлежащего своего расцвета достиг наш эксперимент, однако, лишь в советское время, когда он стал широко проводиться во многих лабораториях Советского Союза. До известной степени показателем характера работ и успехов советских исследователей в этом направлении являются вышедшие в 1934—1939 гг. «Труды» следовавших одно за другим трех всесоюзных совещаний по экспериментальной минералогии и петрографии в Академии Наук СССР.

Естественно, что вся эта экспериментальная работа проводится с критическим учетом методов и результатов аналогичной работы за рубежом. Для современных геологических исследований в нашей стране характерно все усиливающееся стремление глубже использовать законы физической химии для объяснения процессов образования минералов, горных пород и руд. Наши специалисты нуждаются, таким образом, в своевременном ознакомлении также и с текущей зарубежной литературой по всем означенным вопросам. Назначение настоящего сборника переводных статей — прийти на помощь тем нашим товарищам, которые по тем или иным причинам не имеют возможности следить систематически за этой литературой.

При подборе статей для сборника мы руководствовались принципом наибольшего научного их значения и наибольшего их интереса для наших геологов, петрографов и минералогов. В соответствии с этим по частной тематике отдельных статей нашего сборника мы считаем уместным сделать следующие предварительные замечания.

В первую очередь в сборнике помещены некоторые новейшие исследования в области физико-химических равновесий силикатных систем особо важного петрографического значения. Первая статья этого раздела, принадлежащая Туттлу и Фридману, освещает явления несмешиваемости в системе вода — окись натрия — кремнезем и, таким образом, имеет непосредственное отношение к оценке гипотезы о ликвации, как одного из видов магматической дифференциации, не перестающего интриговать наших специалистов. Детальное экспериментальное изучение равновесных отношений в системе вода — окись магния — кремнезем, служащее предметом следующей статьи — Боуэна и Туттла, сопровождается рядом заслуживающих известного нашего внимания выводов по проблеме генезиса змеевиков, по мнению авторов, якобы исключительно вторичных, за счет магматических ультрабазитов. Третья статья, авторами которой являются Шерер и Боуэн, содержит ряд уточненных данных об условиях выделения из алломосиликатных расплавов полевых шпатов, как минералов, играющих исключительную роль в магматическом породообразовании.

Во втором разделе сборника, посвященном специально роли газовой составляющей при минералообразовании, первой идет статья Гиллинхэма «Растворимость и перенос кремниескислоты и других нелетучих водяным паром». Подобно тому как и в работах наших советских специалистов Хитарова и Сыромятникова, в этой статье приводится ряд важных опытных данных по рассматриваемой проблеме, имеющие первостепенный минералогический интерес. В статье Кеннеди мы находим опытные данные по определению константы равновесия:  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{FeO} + \text{O}_2$  в базальтовых расплавах, с соответственными приложениями к явлениям петрогенезиса и вулканизма. Следующие три статьи Мезона, Батлера, Холи и Робинсона носят не столько экспериментальный, сколько теоретический характер. На основании уже имеющихся термо-

динамических данных в них рассматриваются некоторые случаи природного минералообразования (окислительно-восстановительный потенциал у Мезона, двуокись углерода на контактах у Холи и Робинсона). Статья Батлера, опубликованная в 1923 г., помещена нами со специальной целью показать имевшую место ранее ошибочную постановку вопроса, исправляемую Мезоном.

Третья группа статей сборника посвящена частично высоко-температурному постмагматическому минералообразованию и частично гидротермальным изменениям полевых шпатов. По первому вопросу помещена серия из четырех статей Смита под общим заголовком: «Перенос и отложение несulfидных жильных минералов». В ней дается сводка экспериментальных материалов по кристаллизации пегматитов, а также специально касситерита и турмалина. Теоретические представления Смита об образовании на стадии постмагматизма водного раствора, не смешивающегося с остаточным силикатным раствором, оспариваются, однако, в дополнительной дискуссионной статье Мори. Экспериментальные данные Фолка и Нила в их статьях о гидротермальных преобразованиях полевых шпатов должны представлять особый интерес для наших товарищей, занимающихся проблемой околорудных изменений и других постмагматических минералообразований.

В связи с усилившимся в последние годы особым вниманием наших специалистов к рудному эксперименту (Шадлун, Гриценко) мы заключаем наш сборник несколькими современными исследованиями по синтезу рудных минералов и рудных микроструктур.

Не входя в какие-либо дальнейшие подробности по поводу этих материалов, выражаем надежду, что настоящий сборник принесет действительную пользу нашим товарищам в ознакомлении с текущей минералого-петрографической экспериментальной работой за рубежом.

*Акад. Д. Белянкин.*

# 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

ТУТТЛ О. Ф. и ФРИДМАН И. И.

## НЕСМЕСИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

### Введение

Сокращение запасов природного кварца, применяемого для пьезоэлектрических целей, а равно и замечательные успехи, достигнутые при выращивании других кристаллов, вызвали интерес со стороны Управления вооруженных сил Америки к изготовлению синтетического кварца.

Настоящая работа, касающаяся фазового равновесия в части системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , представляет результат поисков промышленного способа выращивания кристаллов кварца.

Приведенные здесь данные не полны, но опубликование их в настоящее время вполне уместно ввиду их теоретического и практического значения. Несмесьность жидкостей была наблюдалась и исследована в области  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Для температур 250, 300 и 350° были построены изотермы при давлении паров исследованных составов.

### Приготовление исходных материалов

Все смеси, испробованные в этой работе, изготовлялись из одного и того же раствора едкого натрия и кварца или кварцевого стекла. Для получения его дистиллированная вода насыщалась химически чистым едким натрием при 80°. Выплавленному углекислому натрию давали осесть, и раствор декапировался через стеклянную вату. Насыщенный раствор разводился затем приблизительно до 20 N и сливался в бутылку со стеклами, покрытыми воском. Состав его определялся титрованием отпущенного объема стандартным раствором серной кислоты. Приготовленный раствор содержал 388 г  $\text{Na}_2\text{O}$  на 1000 г. Удельный вес его равнялся 1,566 при 25°. Через год раствор вновь анализировался с помощью титрования серной кислотой и оказался неизменившимся. Проверка весовым методом на содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  дала для  $\text{Na}_2\text{O}$   $386 \pm 2$  г на 1000 г и для  $\text{SiO}_2$  — менее 0,1%.

Во всех опытах по растворимости мы пользовались различной величины кварцевыми пластинками для радиоустановок. Скорость растворения определялась для кусочков определенных размеров и формы, приготовленных из пластинок. Площадь отдельных кусочков отличалась меньше чем на 0,5%.

Во всех остальных опытах мы пользовались стержнями из прозрачного кварцевого стекла. Они дробились в алмазной ступке до тех пор, пока не получались зерна, проходившие через сито и 100 меш и остававшиеся на сите

\* Tuttle O. F. and Friedman I. I. Liquid Immiscibility in the System  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , *Journ. of the Am. Chem. Soc.*, **70**, 919—926, 1948.

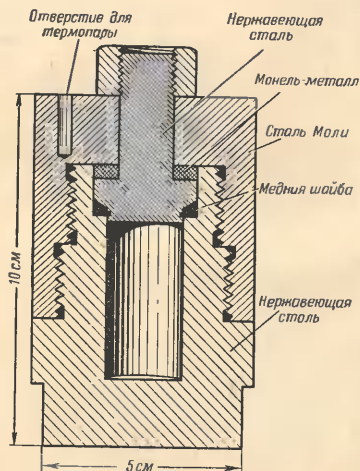
в 250 меш. Дробленое стекло затем кипятилось в концентрированной соляной кислоте, промывалось и прокаливалось при  $800^{\circ}$  в платиновом тигле. Нерастворимый остаток после обработки серной и плавиковой кислотами навески в 0,5 г составлял всего 0,0001 г.

### Методы химического анализа

Составы обеих несмешивавшихся жидкостей определялись химическим путем. Содержание воды определялось по потере в весе при атмосферном нагревании в платиновых тиглях. Так как обе жидкости легко растворялись в воде, то  $\text{SiO}_2$  определялось осаждением соляной кислотой и прокаливанием. Оказалось необходимым производить два таких осаждения. Выпаривание фильтратов после осаждений кремниевой кислоты позволяло определить содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  по хлористому натрию. Хлористый натрий выпаривался до постоянного веса при  $250^{\circ}$ .

### Методика экспериментов

Так как давление паров исследованных смесей было порядка давления паров воды при температурах опытов (250, 300 и  $350^{\circ}$ ), то опыты эти



Фиг. 1. Разрез бомбы.

приходилось вести в сосуде, способном выдержать значительное давление. Бомба, описанная Мори и Ингерсоном (1), оказалась вполне пригодной для наших целей (фиг. 1).

Для некоторых опытов пришлось несколько изменить затвор бомбы и покрыть камеру золотом (толщина слоя равна 0,01 дюйма = 0,25 мкм). Затвор для такой золоченой бомбы изображен на фиг. 2. Основной частью его служила серебряная шайба, приваривавшаяся во время эксперимента. При открывании бомбы после опыта центр шайбы вырезался, а закраины оставались на горлышке камеры. В последующих опытах каждый раз на оставшиеся на камере кольца наваривалась новая серебряная шайба, а излишки серебра приходилось удалять с помощью растворения после 10—20 опытов. Серебряная шайба служила затвором и для простых бомб, предупреждая утечку во время заправки.

Для ускорения достижения равновесия навески во время опыта перемешивались с помощью качания печей (фиг. 3). Цилиндрические печи сопротивлялись поворачивались 15 раз в минуту на угол в  $60^{\circ}$  относительно оси, перпендикулярной к длине бомбы. Температура печей устанавливалась с помощью ручной регулировки напряжения, подаваемого трансформатором-варником. Колебания напряжения на линии сводились к минимуму с помощью особого трансформатора с постоянным напряжением.

Температуру на термодаре можно было таким путем удерживать с точностью до  $\pm 2^{\circ}$ , но уменьшение градиента температуры между термодарой и образцом в различных бомбах снижало точность измерений до  $\pm 5^{\circ}$ . Температура непрерывно записывалась ленточным регистрирующим аппаратом Брауна с помощью железо-константановой термодары.

Определение растворимости кварца. Определения растворимости кварца в растворах едкого натра позволили установить пределы кварцевого поля. Взвешенный кусок кварца помещался в бомбу емкостью 18 см<sup>3</sup> и заливался 10 см<sup>3</sup> раствора едкого натра определенного содержания, после чего бомба закупоривалась.

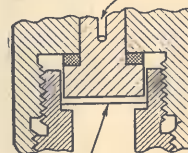
Несколько бомб, заряженных таким образом, помещались в качающиеся печи и выдерживались при определенной температуре до наступления равновесия (от 36 до 100 часов, в зависимости от состава навески и температуры), после чего они быстро вынимались и закачивались в струе холодной воды.

Бомбы и их содержимое охлаждалось до  $100^{\circ}$  за 45 секунд и до комнатной температуры — за 90 секунд. После заправки бомбы откупоривались, кварцевые пластинки вынимались, промывались и снова взвешивались.

Состав раствора в большинстве случаев проходил через поле устойчивости дисилката натрия по мере растворения кремнезема из кварцевой пластинки. Поэтому, когда продолжительность опытов была недостаточна для достижения равновесия, то при закалке мы обнаруживали кристаллы дисилката натрия.

Метод закалки для гидротермальных опытов. Равновесные отношения фаз изучались с помощью определения при разных температурах наличия или отсутствия кристаллических и жидких фаз при изменении состава ряда водных растворов едкого натра, с концентрацией от 4,5 до 38,8% в результате добавления различных количеств кремнезема. Относенное количество кремнезема в виде кварцевой пластинки и бомбу заливалось 10 см<sup>3</sup> раствора едкого натра известной концентрации. Бомбы нагревались, закачивались, и содержимое их исследовалось,

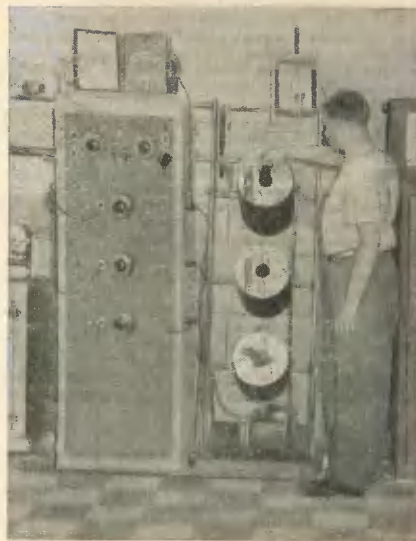
Отверстие для термометра



Фиг. 2. Разрез части бомбы с серебряной шайбой в качестве затвора

как в опытах по растворимости. Все кристаллические фазы определялись с помощью поляризационного микроскопа.

Метод работы можно иллюстрировать следующим примером.



Фиг. 3. Качающиеся печи для перемешивания шихты при высоких температурах и давлениях.

К 10 см<sup>3</sup> раствора, содержавшего 5,8%  $Na_2O$  и 94,2%  $SiO_2$  при 300°, прибавлялись нижеприведенные количества кремнезема и получались следующие результаты:

|                   |   |                                         |
|-------------------|---|-----------------------------------------|
| 0,22 г кремнезема | — | одна жидкость, нет кристаллических фаз, |
| 0,33 г            | » | » и кристаллы дисиликата,               |
| 1,35 г            | » | — две жидкости и кристаллы дисиликата,  |
| 1,50 г            | » | » без кристаллических фаз,              |
| 1,90 г            | » | » и кристаллы кварца.                   |

Легко видеть, что, изменяя количество  $SiO_2$  выше и ниже того, при котором появляется новая фаза, можно определить пределы, между которыми она существует. При этом мы получаем точки на поверхностях плавности или растворимости для исследуемых фаз.

Одним из недостатков метода является то, что давление остается неизвестным и может быть вычислено сколько-нибудь точно только для раство-

ров, близких по составу к чистой воде. Однако так как равновесие между фазами при данной температуре и заданном составе осуществляется только при вполне определенном давлении, то результаты наших опытов имеют значение и без точных данных относительно давления. Наши системы представляют собой то, что обычно называют конденсированными системами, т. е. системами, в которых имеет место взаимоотношение твердых и жидких фаз при собственном давлении паров.

Мори и Феннер (3) рассмотрели подробно два источника ошибок в гидротермальном методе закалки при исследовании системы



Первый возможный источник ошибок заключается в том, что состав заданного стекла не соответствует составу жидкости. Этой ошибкой в нашем случае можно пренебречь, поскольку состав жидкости или жидкостей при температуре ликвидуса является составом, внесенным в бомбу, если не учитывать количества, перешедшего в паробразную фазу. Эта ошибка растет, следовательно, с увеличением плотности и количества газовой фазы. Так как плотность пара возрастает с давлением, то этот фактор будет наибольшим для составов, близких к воде, поскольку давление пара при постоянной температуре для исследованных составов во всех случаях должно быть меньше, чем для воды. Количество газовой фазы (паров) в наших опытах было наибольшим для изотермы при 300°, так как во всех опытах в бомбу емкостью 18 см<sup>3</sup> наливалось 10 см<sup>3</sup> жидкости. Для воды количества жидкости и пара при температурах наших опытов имеют следующие значения:

|          |                   |             |
|----------|-------------------|-------------|
| при 250° | 9,85 г жидкости и | 0,12 г пара |
| » 300°   | 9,77 »            | » 0,20 »    |
| » 350°   | 9,89 »            | » 0,08 »    |

Новидому, можно признать, что в наших опытах ошибка в составе должна быть меньше 2%.

Второй источник ошибок в опытах с закалкой заключается в том, что охладенные фазы во время закалки могли изменить свой состав. Этот вопрос обсуждался детально Мори и Феннером (3), выяснившими, что возможность такой ошибки маловероятна.

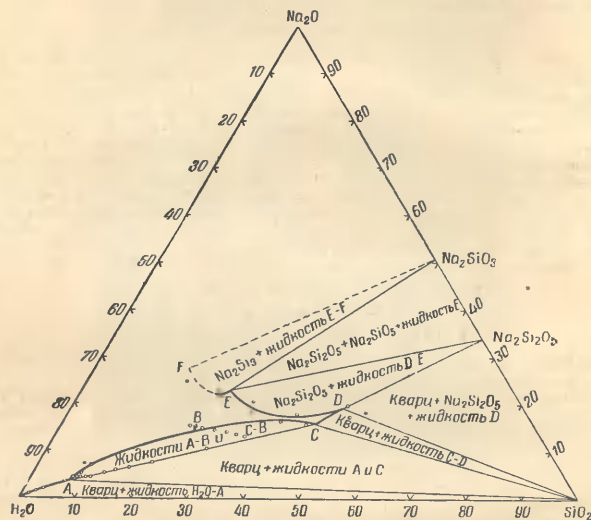
Третья ошибка заключается в том, что в опыте могли быть не достигнуты равновесные условия. Это обстоятельство многократно проверялось с помощью ряда опытов при все более продолжительных выдержках. Совпадение результатов для широкой области составов при разных температурах убеждает нас в том, что равновесные условия действительно были нами достигнуты.

### Результаты исследования фазовых равновесий в изотермических полибарических условиях

Таблица 1 содержит сводку экспериментального материала по определению равновесных условий для изотерм 250, 300 и 350°. Три изотермических сечения представлены на фиг. 4, 5 и 6. Исследованные составы отмечены маленькими кружками. Равновесные отношения фаз лучше всего представить себе с помощью детального разбора изотермических сечений для 250 и 350° (сечения для 300 и 350° вполне аналогичны).

При 250° (фиг. 4) кривая  $H_2O - A - B - C - D - E - F$  делит диаграмму на две главные области. Все составы влево от

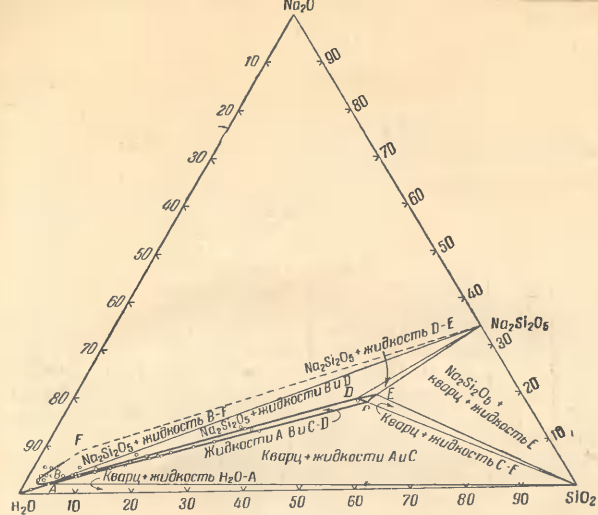
этой кривой ненасыщены при  $250^\circ$ , все смеси вправо от нее состоят или из двух жидкостей, или из одной жидкости и одной или более кристаллических фаз. Составы жидкостей, сосуществующих с кристаллическими фазами, изображаются самой пограничной кривой, за исключением части ее  $A-B-C$ . Смеси на участке  $A-C-B$  состоят из двух жидкостей, составы которых изменяются вдоль



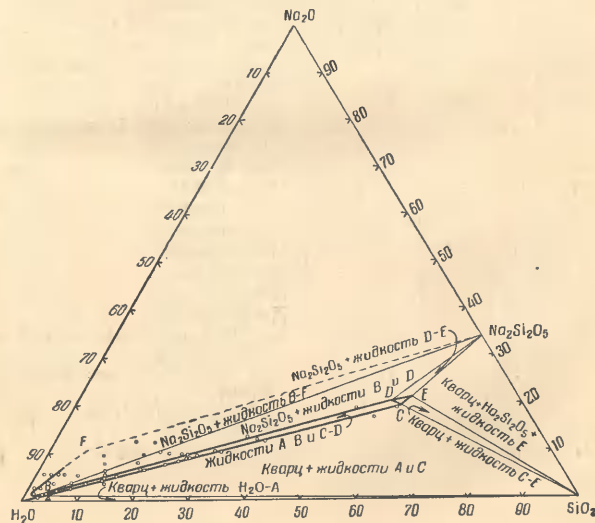
Фиг. 4. Диаграмма полибарического равновесия при  $250^\circ$  в системе  $H_2O-Na_2O-SiO_2$ .

линий  $AB$  и  $CB$ . Все другие смеси при  $250^\circ$  частью закристаллизованы, за исключением составов по стороне диаграммы  $SiO_2-Na_2O$ , которые при  $250^\circ$  закристаллизованы полностью.

Все смеси на участке  $H_2O-A-SiO_2$  состоят из одной кристаллической фазы (кварц) и одной жидкости, состав которой изменяется по кривой  $H_2O-A$ . Смеси в треугольнике  $A-C-SiO_2$  состоят из кварца и двух жидкостей  $A$  и  $C$ . Остальная часть диаграммы не представляет никаких затруднений для ее понимания, так что нет необходимости описывать отдельно каждое поле устойчивости.



Фиг. 5. Диаграмма полибарического равновесия при  $300^\circ$  в системе  $H_2O-Na_2O-SiO_2$ .



Фиг. 6. Диаграмма полибарического равновесия при  $350^\circ$  в системе  $H_2O-Na_2O-SiO_2$ .

Таблица 1

| SiO <sub>2</sub><br>в %     | Na <sub>2</sub> O<br>в % | CaO<br>в % | Время<br>в часах | Темпера-<br>тура в °C | Фаза                                            |
|-----------------------------|--------------------------|------------|------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
| <b>Изотерма 250°</b>        |                          |            |                  |                       |                                                 |
| <b>Растворимость кварца</b> |                          |            |                  |                       |                                                 |
| 1,4                         | 0,98                     | 97,6       | 65               | 253                   | Одна жидкость                                   |
| 2,4                         | 1,5                      | 96,1       | 112              | 248                   | Одна жидкость                                   |
| 3,3                         | 1,9                      | 94,8       | 65               | 253                   | Одна жидкость                                   |
| 7,5                         | 3,5                      | 89,0       | 112              | 251                   | Одна жидкость                                   |
| 9,8                         | 4,4                      | 85,8       | 67               | 247                   | Одна жидкость                                   |
| 10,5                        | 4,4                      | 85,1       | 147              | 247                   | Малое количество тяжелой фазы                   |
| 12,6                        | 5,2                      | 82,2       | 89               | 251                   | Малое количество тяжелой фазы                   |
| 14,3                        | 5,9                      | 79,8       | 112              | 248                   | Приблизительно 2 мл тяжелой фазы                |
| 16,5                        | 6,2                      | 77,3       | 118              | 251                   | Две жидкости                                    |
| 20,2                        | 7,6                      | 72,2       | 147              | 247                   | Две жидкости                                    |
| 28,3                        | 10,7                     | 62,0       | 89               | 247                   | Две жидкости                                    |
| <b>Другие опыты</b>         |                          |            |                  |                       |                                                 |
| 7,6                         | 4,4                      | 88,0       | 47               | 251                   | Одна жидкость                                   |
| 8,1                         | 4,4                      | 87,5       | 47               | 252                   | Приблизительно 0,1 мл тяжелой фазы              |
| 8,6                         | 4,4                      | 87,0       | 47               | 251                   | Приблизительно 0,5 мл тяжелой фазы              |
| 5,0                         | 5,4                      | 89,6       | 18               | 248                   | Одна жидкость                                   |
| 8,5                         | 5,2                      | 86,3       | 18               | 248                   | Приблизительно 1 мл тяжелой фазы                |
| 8,3                         | 7,1                      | 84,6       | 98               | 250                   | Одна жидкость                                   |
| 9,5                         | 7,0                      | 83,5       | 98               | 250                   | Одна жидкость                                   |
| 23,1                        | 15,2                     | 61,5       | 72               | 246                   | Одна жидкость                                   |
| 25,4                        | 14,8                     | 59,8       | 72               | 246                   | Одна жидкость                                   |
| 27,9                        | 14,3                     | 57,8       | 18               | 253                   | Две жидкости                                    |
| 30,3                        | 13,8                     | 55,9       | 20               | 250                   | Тяжелая фаза                                    |
| 32,1                        | 13,4                     | 54,5       | 22               | 250                   | Две жидкости                                    |
| 33,9                        | 13,0                     | 53,1       | 71               | 248                   | Две жидкости                                    |
| 32,5                        | 18,0                     | 49,5       | 19               | 245                   | Одна жидкость, консистенции глицероля $N=1,436$ |
| 38,6                        | 16,3                     | 45,1       | 19               | 250                   | Приблизительно 3 мл жидкости $N=1,391$          |
|                             |                          |            |                  |                       | Тяжелая фаза $N=1,472$                          |
| 17,6                        | 24,8                     | 57,6       | 19               | 250                   | Одна жидкость                                   |
| 24,3                        | 22,8                     | 52,9       | 19               | 252                   | Одна жидкость, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> |

ШЕРЕР И. Ф. и БОУЭН Н. Л.

## СИСТЕМА АНОРТИТ — ЛЕЙЦИТ — КРЕМНЕЗЕМ \*

## Введение

Кристаллические фазы в системе анортит — лейцит — кремнезем имеют большое значение в качестве породообразующих минералов — как сами по себе, так и в виде комплексов, которые они могут образовать в равновесных условиях. В нашей общей программе по исследованию равновесий, имеющей целью выяснить генетические отношения минералов, настоящая работа занимает свое естественное место.

Полевые шпаты, несомненно, представляют собой наиболее важные породообразующие минералы. Два крайних представления этой группы — кальциевый и калиевый полевые шпаты — входят в число тех фаз, взаимоотношение которых мы рассмотрим в дальнейшем.

Калиевый полевой шпат встречается в больших количествах во многих изверженных и метаморфических породах. Такие породы широко распространены в Финляндии, и финские геологи внесли большую долю в изучение естественной истории калиевых полевых шпатов. Ассоциация калиевого полевого шпата со свободной кремниевой кислотой, одна из фазовых комбинаций нашей системы, хорошо представлена в богатых калием гранитах и пегматитах Финляндии. Среди работ, посвященных этим породам, особенно замечательны работы, принадлежащие Пентти Эскола; не менее важны его же исследования в отношении устойчивости калиевого полевого шпата в метаморфических горных породах (1).

Ассоциация анортит — кремнезем, другая из наших фазовых комбинаций, вполне возможная, с химической точки зрения, в природе, тем не менее не встречается в изверженных породах. Отсутствие ее в них было обосновано нами генетически в другой работе (2). В метаморфических породах, с другой стороны, генетический контроль валового состава совершенно иной, и именно в этих породах Эскола нашел интересные примеры ассоциации анортит — кварц, из которых он сделал весьма общие геологические и даже космогонические выводы (3).

\* Schairer I. F. and Bowen N. L. The system anorthite-leucite-quartz. *Bull. de la Commission Géol. de Finlande*, **140**, 1947.

1 Вопросы физико-химии

Ассоциация кальциевых и калиевых полевых шпатов, одной из наших комбинаций, не может не привести мысль к тем замечательным взаимоотношениям между калиевым полевым шпатом и плагиоклазом, которые обнаружены в гранитах рапакиви, хотя плагиоклаз здесь и совершенно иного состава. Столкнувшись с проблемой рапакиви в самом отечестве их, Эскола сильно продвинул ее разрешение (4).

На основании приведенных соображений представляется вполне уместным опубликование работы по системе, включающей эти важнейшие кристаллические фазы, в юбилейном сборнике в честь Эскола.

### Приготовление смесей

При изготовлении силикатных составов, содержащих  $K_2O$ , следует принимать особые меры предосторожности против улетучивания  $K_2O$  и связанного с этим изменения состава шихты. Стекла  $K_2O - SiO_2$  с переменным содержанием  $K_2O$  получались сплавлением  $KHCO_3$  и очищенного кварца в платиновых тиглях. Потеря  $K_2O$  сводилась к минимуму путем первого спекания при низких температурах (около  $700^\circ$ ) и путем постепенного дальнейшего подъема температур до  $1400^\circ$ . Очень малая потеря (обычно меньше, чем 0,0100 г на навеску в 20,0000 г) определялась взвешиванием и исправлялась добавкой соответствующего количества  $KHCO_3$  перед последующими плавлениями. Для получения однородного вещества приходилось не менее чем трижды переплавлять закаленное стекло с промежуточным его измельчением. Стекла переменного состава от анортита до кремнезема получались сплавлением специально очищенных  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$  и кварца.

Двойные смеси лейцит — анортит и тройные составы изготовлялись совместным плавлением в платиновом тигле одного из стекол  $K_2O - SiO_2$ , очищенного  $Al_2O_3$  и анортита или одного из стекол состава анортит — кремнезем. В соответствии с составом и вязкостью стекол оказалось необходимым для полного растворения  $Al_2O_3$  и получения однородного стекла производить три, а иногда и восемь переплавок стекла с промежуточным дроблением его.

Для исследования равновесий чрезвычайно важно было получать однородное стекло, и на это обстоятельство обращалось особое внимание. Однородность каждого стекла тщательно проверялась с помощью измерения показателя преломления отдельных его зерен. Перед производством опытов с закалкой каждый из составов кристаллизовался при надлежащей температуре. В случае составов, содержавших менее 10% анортита и имеющих температуры ликвидуса ниже  $1200^\circ$ , были встречены затруднения в получении кристаллических фаз. Полную кристаллизацию можно

было иметь только в расплавах двойных систем: анортит — лейцит и анортит — кремнезем.

### Изучение равновесий

Исследование плавкости было выполнено для двенадцати бинарных составов анортит — кремнезем, одиннадцати бинарных составов анортит — лейцит и шестидесяти девяти тройных составов. Производилось оно методом закалки (5), состоявшим в выдерживании малой навески определенного состава при постоянной температуре в течение времени, необходимого для установления равновесия между фазами, и мгновенного охлаждения до комнатной температуры для «замораживания» равновесия. Закаленные образцы исследовались с помощью поляризационного микроскопа для определения природы и количества кристаллов и жидкой фазы. Кристаллические фазы определялись по оптическим константам. Жидкость в закаленном состоянии образовывала стекло.

С целью ускорения достижения равновесия между кристаллами и жидкостью принимались специальные меры для получения только очень мелких кристаллов перед производством опытов с закалкой. Для составов, близких к пограничным кривым лейцит — анортит и анортит — тридимит, принимались меры для получения в исходной навеске кристаллов обеих фаз. При этом оказалось невозможным получить кристаллы полевого шпата в вязких составах, лежащих в поле анортита вблизи пограничной кривой анортит — калиевый полевой шпат.

Равновесие между кристаллами и жидкостью устанавливалось в несколько часов при температурах около  $1500^\circ$  и выше и за несколько дней для всех составов при температурах между  $1350$  и  $1500^\circ$ . Ниже  $1350^\circ$  равновесие между кристаллами лейцита и жидкостью, так же как между кристаллами анортита и жидкостью, достигалось только через одну или две недели.

Во многих силикатных системах, как известно, кристаллизуется кристобалит, и он удерживается в виде метастабильной формы в течение долгого времени при температурах, лежащих в областях устойчивости тридимита. В двойной системе анортит — кремнезем и в поле тридимита нашей тройной системы образовывался только кристобалит, и он сохранялся более месяца, за исключением только кристобалита, относящегося к той части поля тридимита, которая прилегает к стороне лейцит — кремнезем, где температура ликвидуса выше  $1250^\circ$ . Предыдущие исследования показали, что в системе диопсид — лейцит — кремнезем (6), возможно, вследствие меньшей вязкости расплава, тридимит всегда образуется в поле его устойчивости в виде тонких хорошо образованных гексагональных пластинок по базису (0001).

Опыты с закалкой производились в печи с платиновой обмоткой, причем температура удерживалась с точностью до  $\pm 2^\circ$  с помощью терморегулятора — термостата Геофизической лаборатории (7) несколько измененной конструкции.

Температура измерялась термопарой, конец которой располагался очень близко (на расстоянии 1 мм) к маленькой навеске, завернутой в платиновую фольгу и подвешенной в «горячей точке» печи. В хорошо изолированной печи на расстоянии до 5 мм по обе стороны от «горячей точки» температура падает приблизительно на полградуса. Маленький платиновый конвертик с навеской подвешивается как раз в этой области.

Термопара Pt — Pt/Rh (10% Rh) часто проверялась по следующим постоянным точкам (в градусах Цельсия):

точка плавления палладия . . . . 1549,5°

точка плавления диоксида . . . . 1391,5°

точка плавления золота . . . . 1062,6°

### Двойные системы

Тройная система анортит — лейцит — кремнезем ограничена боковыми двойными системами: анортит — кремнезем, лейцит — анортит и лейцит — кремнезем. Внутри тройной системы двойных систем не имеется.

*Система анортит — кремнезем.* Эта система была изучена Гранкином и Райтом (8) в их работе по системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Они нашли эвтектику между анортитом и кремнеземом при 1359° для состава из 52,5% анортита и 47,5% кремнезема. Три состава между анортитом и кремнеземом были дополнительно исследованы Андерсеном (9), получившим для эвтектики температуру в 1353° и состав из 52% анортита и 48% кремнезема. Андерсен обратил внимание на большую вязкость расплавов и трудность их кристаллизации. Так как наши данные для тройной системы, приведенные ниже, не увязывались с обоими этими значениями температуры и состава эвтектики, то мы приготовили двенадцать составов из анортита и кремнезема и заново исследовали эту двойную систему при значительно больших выдержках, обеспечивавших равновесие между кристаллами и жидкостью. Новые данные для этой системы приведены\* в табл. 1 и представлены графически на фиг. 1. Как видим, мы получили для эвтектической точки температуру  $1368 \pm 2^\circ$  и состав — 50,5% анортита и 49,5% кремнезема.

\* Шерер использовал эти данные в своей работе по системе  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , *J. Amer. Ceram. Soc.*, **25**, 241, 1942.

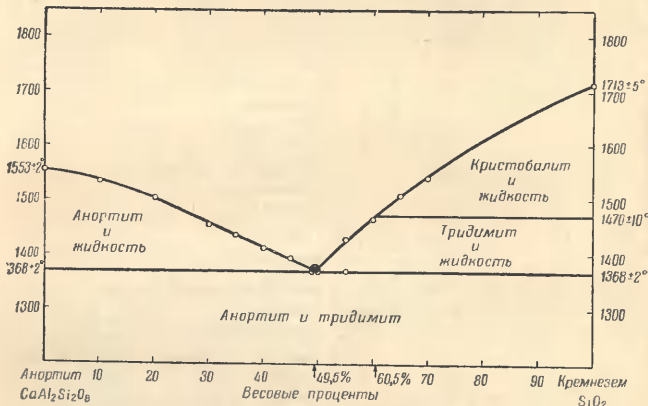
Таблица 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ В СИСТЕМЕ АНОРТИТ — КРЕМНЕЗЕМ

| Показатель преломления стекла $\pm 0,003$ | Состав в весовых процентах |           | Температура в °C | Время   | Фаза                                    |
|-------------------------------------------|----------------------------|-----------|------------------|---------|-----------------------------------------|
|                                           | анортит                    | кремнезем |                  |         |                                         |
| 1,566                                     | 90                         | 10        | 1530             | 7 часов | Небольшое количество анортита в стекле  |
| 1,554                                     | 90                         | 10        | 1534             | 7 »     | Стекло                                  |
|                                           | 80                         | 20        | 1500             | 7 »     | Редкий анортит в стекле                 |
|                                           | 80                         | 20        | 1504             | 7 »     | Стекло                                  |
| 1,542                                     | 70                         | 30        | 1450             | 24 часа | Небольшое количество анортита в стекле  |
| 1,536                                     | 70                         | 30        | 1455             | 24 »    | Стекло                                  |
|                                           | 65                         | 35        | 1432             | 24 »    | Редкий анортит в стекле                 |
|                                           | 65                         | 35        | 1435             | 24 »    | Стекло                                  |
| 1,529                                     | 60                         | 40        | 1410             | 2 дня   | Очень редкий анортит в стекле           |
| 1,524                                     | 60                         | 40        | 1415             | 2 »     | Стекло                                  |
|                                           | 55                         | 45        | 1390             | 2 »     | Редкий анортит в стекле                 |
|                                           | 55                         | 45        | 1394             | 22 часа | Стекло                                  |
| 1,518                                     | 51                         | 49        | 1363             | 7 дней  | Анортит и кристобалит* (кристаллы)      |
| 1,517                                     | 51                         | 49        | 1368             | 7 »     | Анортит и кристобалит* в стекле         |
|                                           | 51                         | 49        | 1371             | 14 »    | Редкий анортит в стекле                 |
|                                           | 51                         | 49        | 1375             | 3 дня   | Стекло                                  |
|                                           | 50                         | 50        | 1363             | 7 дней  | Анортит и кристобалит* (кристаллы)      |
|                                           | 50                         | 50        | 1368             | 7 »     | Анортит и кристобалит* в стекле         |
| 1,511                                     | 50                         | 50        | 1369             | 7 »     | Редкий кристобалит в стекле             |
|                                           | 50                         | 50        | 1371             | 14 »    | Стекло                                  |
|                                           | 45                         | 55        | 1366             | 21 день | Анортит и кристобалит* (кристаллы)      |
|                                           | 45                         | 55        | 1370             | 7 дней  | Кристобалит в стекле                    |
|                                           |                            |           | 1426             | 24 часа | Очень редкий кристобалит* в стекле      |
| 1,504                                     | 40                         | 60        | 1430             | 24 »    | Стекло                                  |
|                                           |                            |           | 1460             | 24 »    | Малое количество кристобалита* в стекле |
|                                           |                            |           | 1466             | 24 »    | Стекло                                  |
| 1,499                                     | 35                         | 65        | 1503             | 7 часов | Малое количество кристобалита в стекле  |
| 1,493                                     | 30                         | 70        | 1508             | 7 »     | Стекло                                  |
|                                           |                            |           | 1540             | 7 »     | Очень редкий кристобалит в стекле       |
|                                           |                            |           | 1545             | 7 »     | Стекло                                  |

\* Во многих силикатных системах, особенно в вязких растворах, кристаллизует кристобалит и удерживается в течение долгого времени при температурах, относящихся к области устойчивости тридимита. Таким образом, получается только метастабильное равновесие кристобалита.

Следует обратить внимание на то, что в этой двойной системе кремнезем кристаллизовался в виде кристобалита даже при длительных выдержках в области устойчивости тридимита. Только в менее вязких расплавах тройной системы (описанной ниже) можно было определить устойчивый ликвидус для тридимита.



Фиг. 1. Диаграмма равновесия в двойной системе анортит — кремнезем.

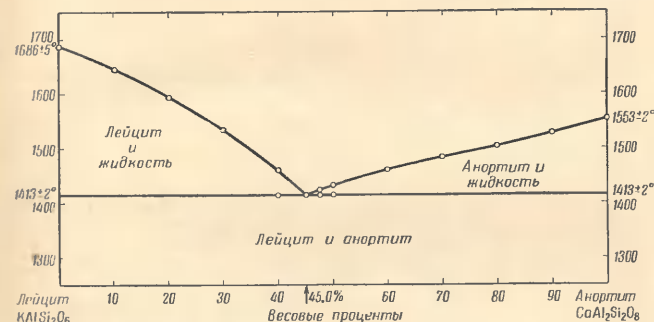
Однако и по температуре и по составу обе эвтектики: тридимит — анортит и метастабильный кристобалит — анортит, которые мы получили, различаются весьма мало.

Точка плавления кристобалита по определениям Грейга (10) равна  $1713 \pm 5^\circ$ , а для анортита Осборн (11) дает  $1553 \pm 2^\circ$ .

**Система лейцит — анортит.** Так как для этой системы не имелось никаких данных, то мы приготовили\* одиннадцать составов из лейцита и анортита. Данные, полученные из опытов с закалкой, приведены в табл. 2 и на фиг. 2. Нет указаний на существование твердых растворов в этой системе. Эвтектическая точка лежит при  $1413 \pm 2^\circ$  и отвечает составу из 45% анортита и 55% лейцита. Боуэн и Шерер (12) определили конгруэнтную точку плавления лейцита при  $1686 \pm 5^\circ$ .

\* Авторы благодарят Л. Е. И. Броувера за помощь при изготовлении нескольких составов из этой двойной системы и проведении некоторых закалочных опытов.

**Система лейцит — кремнезем.** Мори и Боуэн (13) обнаружили incongruentное плавление калиевого полевого шпата ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) с расходом на лейцит и жидкость и построили часть предполагаемой диаграммы для системы лейцит — кремнезем. Вследствие чрезвычайно большой вязкости составов между лейцитом и кремнеземом, особенно при температурах несколько ниже  $1250^\circ$ ,



Фиг. 2. Диаграмма равновесия в двойной системе лейцит — анортит.

прямое полное изучение системы представляет почти непреодолимые экспериментальные затруднения. Наиболее достоверные результаты для этой системы по методу закалки были получены для составов с большим содержанием лейцита и для составов, богатых кремнеземом. Для многих промежуточных составов не удалось получить удовлетворительных результатов, так как они почти или совершенно не кристаллизовались при отсутствии минерализаторов. Относительно легко было получать кристаллические фазы гидротермальным путем, с тем чтобы использовать их далее для закалочных опытов, но даже и в этом случае невозможно достигать хотя бы приблизительно равновесия между кристаллами и жидкостью вследствие огромной продолжительности, требующейся в этих опытах. Вблизи температур ликвидуса частицы измельченного стекла некоторых этих составов не сливались между собой при выдержках в течение нескольких недель.

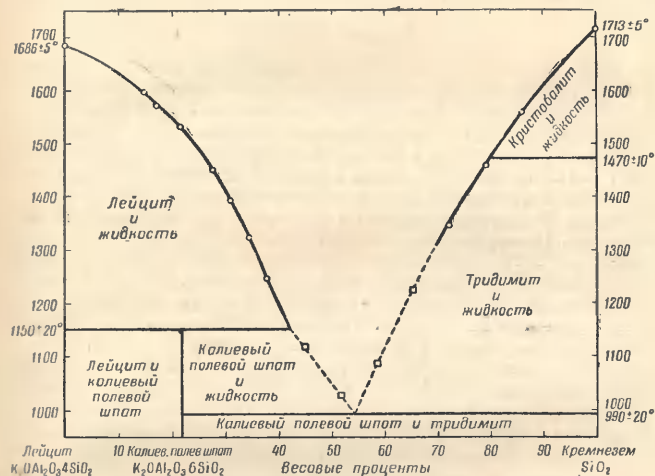
К счастью, возможен не прямой путь изучения этих высоковязких промежуточных составов двойной системы с помощью небольшой экстраполяции данных для многочисленных составов тройной системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , изученной Шерером и Боуэном. В предыдущей своей работе (14) они дали ориентиро-

Таблица 2

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЙЦИТ — АНОРТИТ

| Показатель<br>предела<br>стекла $\pm 0,003$ | Состав в весовых<br>процентах |         | Температура<br>в °C | Время    | Фаза                                        |
|---------------------------------------------|-------------------------------|---------|---------------------|----------|---------------------------------------------|
|                                             | лейцит                        | анортит |                     |          |                                             |
| 1,500                                       | 90                            | 10      | 1642                | 1/2 часа | Малое количество лейцита в стекле           |
|                                             |                               |         | 1647                | 1/2 »    | Стекло                                      |
| 1,507                                       | 80                            | 20      | 1590                | 1/2 »    | Редкий лейцит в стекле                      |
|                                             |                               |         | 1595                | 1/2 »    | Стекло                                      |
| 1,513                                       | 70                            | 30      | 1534                | 7 часов  | Очень редкий лейцит в стекле                |
|                                             |                               |         | 1540                | 7 »      | Стекло                                      |
| 1,521                                       | 60                            | 40      | 1410                | 6 дней   | Лейцит и анортит с малым количеством стекла |
|                                             | 60                            | 40      | 1415                | 6 »      | Лейцит в стекле                             |
|                                             | 60                            | 40      | 1460                | 24 часа  | Очень редкий лейцит в стекле                |
|                                             |                               |         | 1464                | 24 »     | Стекло                                      |
| 1,526                                       | 55                            | 45      | 1403                | 7 дней   | Лейцит и анортит (кристаллы)                |
|                                             |                               |         | 1410                | 3 дня    | Лейцит и анортит с малым количеством стекла |
| 1,527                                       | 52,5                          | 47,5    | 1415                | 3 »      | Стекло                                      |
|                                             |                               |         | 1410                | 3 »      | Лейцит и анортит с малым количеством стекла |
|                                             | 52,5                          | 47,5    | 1415                | 3 »      | Анортит в стекле                            |
|                                             | 52,5                          | 47,5    | 1424                | 4 »      | Очень редкий анортит в стекле               |
|                                             | 52,5                          | 47,5    | 1426                | 7 дней   | Стекло                                      |
| 1,530                                       | 50                            | 50      | 1410                | 3 дня    | Лейцит и анортит с малым количеством стекла |
|                                             | 50                            | 50      | 1415                | 3 »      | Анортит в стекле                            |
|                                             | 50                            | 50      | 1429                | 3 »      | Редкий анортит в стекле                     |
|                                             | 50                            | 50      | 1432                | 24 часа  | Стекло                                      |
| 1,535                                       | 40                            | 60      | 1455                | 24 »     | Редкий анортит в стекле                     |
|                                             | 40                            | 60      | 1460                | 24 »     | Стекло                                      |
| 1,545                                       | 30                            | 70      | 1478                | 7 часов  | Умеренное количество анортита в стекле      |
|                                             |                               |         | 1485                | 7 »      | Стекло                                      |
| 1,556                                       | 20                            | 80      | 1500                | 7 »      | Малое количество анортита в стекле          |
|                                             | 20                            | 80      | 1504                | 7 »      | Стекло                                      |
| 1,565                                       | 10                            | 90      | 1523                | 7 »      | Умеренное количество анортита в стекле      |
|                                             |                               |         | 1529                | 7 »      | Стекло                                      |

почную диаграмму для двойной системы лейцит — кремнезем. С помощью новых данных для системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , особенно в части ее, расположенной вблизи системы лейцит — кремнезем, оказалось возможным построить более точную диаграмму. Эта диаграмма изображена на фиг. 3. Шерер и Боуэн (15)



Фиг. 3. Диаграмма равновесия в двойной системе лейцит — кремнезем.

Пунктиром указаны части системы, полученные экстраполяцией данных для системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ .

опубликовали недавно сводку результатов для тройной системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  и привели окончательную диаграмму без детальных данных, на которых она основана. Авторы подготавливают к печати более подробную статью со всеми диаграммами двойных систем (включая и диаграмму, приведенную здесь на фиг. 3) и со всеми данными опытов с закалкой.

На рассмотрении фиг. 3 следует, что калиевый полевой шпат плавится incongruently при  $1150 \pm 20^\circ C$ , образуя жидкость из 57,8% лейцита и 42,2% кремнезема (иначе, из 73,7% калиевого полевого шпата и 26,3% кремнезема). Мори и Боуэн определили температуру incongruentного плавления калиевого полевого шпата в  $1170^\circ$ , но не могли получить точного состава жидкости.

Мы помещаем эвтектическую точку для калиевого полевого шпата и тридимита при  $990 \pm 20^\circ$ , с составом из 45,6% лейцита и 54,4% кремнезема (58,2% калиевого полевого шпата и 41,8% кремнезема). Участки линии ликвидуса, изображенные на фиг. 3 пунктиром, представляют часть системы, построенной по данным для системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ .

### Тройная система

Для определения температур ликвидусов, наклонов поверхностей ликвидусов и полей устойчивости первых кристаллических фаз, вместе с их пограничными линиями, была произведена закалка шестидесяти девяти разных составов из тройной системы. Результаты приведены в табл. 3 и представлены графически на фиг. 4. Все составы выражены в весовых процентах. Точно определенные пограничные линии изображены сплошными линиями. Пунктир обозначает некоторую неуверенность в точном их положении. Изотермы представлены тонкими линиями с разметкой температуру. Треугольник, изображающий всю систему, делится на два меньшие с помощью линии, соединяющей апортит и калиевый полевой шпат. Точки изображают изученные составы, а двойные кружки — соединения. Стрелки на пограничных кривых указывают направление падения температуры.

Специальной особенностью тройной системы является распространение поля апортита вниз почти до двойной системы лейцит — кремнезем. Даже при содержании апортита меньше 5% в составе расплава он может появиться при охлаждении в виде первой кристаллической фазы. Из большинства составов этой системы апортит удаляется почти целиком при охлаждении, захватывая небольшое количество лейцита или кремнезема и оставляя жидкую смесь из калиевого полевого шпата и кремнезема.

Поле калиевого полевого шпата в тройной системе очень мало. Оно сильно сокращено продвижением вниз поля апортита (с содержанием менее 5 весовых процентов его) до стороны треугольника лейцит — кремнезем и расширением полей лейцита и тридимита навстречу друг другу в области составов, близких к стороне лейцит — кремнезем. Как было уже отмечено, составы в этой низкотемпературной области обладают чрезвычайной вязкостью\* и неспособностью кристаллизироваться без примеси минерализаторов. Равновесие в них устанавливается так медленно, что практически с ними невозможно работать. Температура тройной реакционной точки должна быть ниже, чем для двойной реакционной точки  $T$  на фиг. 4 ( $1450 \pm 20^\circ$ ) в системе лейцит — кремнезем. Она

\* Данные по вязкости силикатных стекол см. у Боуэна, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 15th Annual Meeting, 249 (1934).

Таблица 3

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ В СИСТЕМЕ АНОРТИТ — ЛЕЙЦИТ — КРЕМНЕЗЕМ.  
Точки в поле апортита

| Полная<br>продвиженность<br>вниз<br>(в %) | Состав в весовых<br>процентах |         |                | Температура<br>в °C | Время   | Фаза                                 |
|-------------------------------------------|-------------------------------|---------|----------------|---------------------|---------|--------------------------------------|
|                                           | лейцит                        | анортит | кремне-<br>зем |                     |         |                                      |
| Точки в апортитовом поле                  |                               |         |                |                     |         |                                      |
| 1,565                                     | 7,8                           | 90,0*   | 2,2            | 1530                | 7 часов | Среднее количество апортита в стекле |
| 1,564                                     | 15,7                          | 80,0*   | 4,3            | 1534                | 7 »     | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1516                | 7 »     | Редкий апортит в стекле              |
| 1,564                                     | 10                            | 80      | 10             | 1520                | 7 »     | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1520                | 24 часа | Малое количество апортита в стекле   |
| 1,565                                     | 23,5                          | 70,0*   | 6,5            | 1525                | 24 »    | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1493                | 24 »    | Малое количество апортита в стекле   |
| 1,564                                     | 20                            | 70      | 10             | 1496                | 7 часов | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1500                | 4 часа  | Малое количество апортита в стекле   |
| 1,561                                     | 10                            | 70      | 20             | 1504                | 3 дня   | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1490                | 24 часа | Редкий апортит в стекле              |
| 1,560                                     | 31,4                          | 60,0*   | 8,6            | 1493                | 3 »     | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1468                | 24 дня  | Малое количество апортита в стекле   |
| 1,562                                     | 10                            | 60      | 30             | 1472                | 24 часа | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1444                | 3 »     | Среднее количество апортита в стекле |
| 1,563                                     | 39,2                          | 50,0*   | 10,8           | 1450                | 2 дня   | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1445                | 2 »     | Малое количество апортита в стекле   |
| 1,567                                     | 30                            | 50      | 20             | 1450                | 2 »     | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1445                | 2 »     | Малое количество апортита в стекле   |
| 1,564                                     | 20                            | 50      | 30             | 1449                | 2 »     | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1425                | 24 часа | Малое количество апортита в стекле   |
| 1,560                                     | 10                            | 50      | 40             | 1430                | 24 »    | Стекло                               |
|                                           |                               |         |                | 1400                | 3 дня   | Редкий апортит в стекле              |
|                                           |                               |         |                | 1405                | 24 часа | Стекло                               |

Таблица 3 (продолжение)

| Показатель преломления стекла $\pm 0,003$ | Состав в весовых процентах |         |           | Температура в °C | Время   | Фаза                               |
|-------------------------------------------|----------------------------|---------|-----------|------------------|---------|------------------------------------|
|                                           | лейцит                     | анортит | кремнезем |                  |         |                                    |
| 1,514                                     | 3                          | 47      | 50        | 1367             | 4 дня   | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1371             | 8 часов | Стекло                             |
| 1,513                                     | 5                          | 45      | 50        | 1367             | 4 дня   | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1371             | 8 часов | Стекло                             |
| 1,521                                     | 47                         | 40*     | 13        | 1410             | 3 дня   | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1415             | 3 »     | Стекло                             |
| 1,519                                     | 40                         | 40      | 20        | 1415             | 3 »     | Малое количество анортита в стекле |
|                                           |                            |         |           | 1420             | 24 часа | Стекло                             |
| 1,516                                     | 30                         | 40      | 30        | 1397             | 2 дня   | Малое количество анортита в стекле |
|                                           |                            |         |           | 1401             | 24 часа | Стекло                             |
| 1,513                                     | 20                         | 40      | 40        | 1378             | 8 часов | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1382             | 7 дней  | Стекло                             |
| 1,509                                     | 10                         | 40      | 50        | 1355             | 8 »     | Малое количество анортита в стекле |
|                                           |                            |         |           | 1360             | 7 »     | Стекло                             |
| 1,505                                     | 8                          | 37      | 55        | 1335             | 6 »     | Анортит и тридимит в стекле        |
|                                           |                            |         |           | 1340             | 7 »     | Очень редкий анортит в стекле      |
|                                           |                            |         |           | 1345             | 24 часа | Стекло                             |
| 1,516                                     | 51                         | 35*     | 14        | 1395             | 8 часов | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1400             | 3 часа  | Стекло                             |
| 1,503                                     | 10                         | 35      | 55        | 1340             | 7 дней  | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1345             | 24 часа | Стекло                             |
| 1,515                                     | 60                         | 33      | 7         | 1395             | 7 дней  | Анортит и редкий лейцит в стекле   |
|                                           |                            |         |           | 1399             | 10 »    | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1403             | 7 »     | Стекло                             |

Таблица 3 (продолжение)

| Показатель преломления стекла $\pm 0,003$ | Состав в весовых процентах |         |           | Температура в °C | Время   | Фаза                               |
|-------------------------------------------|----------------------------|---------|-----------|------------------|---------|------------------------------------|
|                                           | лейцит                     | анортит | кремнезем |                  |         |                                    |
| 1,513                                     | 60                         | 30      | 10        | 1385             | 14 дней | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1391             | 14 »    | Стекло                             |
| 1,512                                     | 54,9                       | 30,0*   | 15,1      | 1345             | 14 »    | Анортит и редкий лейцит в стекле   |
|                                           |                            |         |           | 1349             | 14 »    | Анортит в стекле                   |
|                                           |                            |         |           | 1374             | 7 »     | Малое количество анортита в стекле |
|                                           |                            |         |           | 1378             | 8 часов | Стекло                             |
| 1,511                                     | 50                         | 30      | 20        | 1374             | 7 дней  | Малое количество анортита в стекле |
|                                           |                            |         |           | 1378             | 8 часов | Стекло                             |
| 1,506                                     | 40                         | 30      | 30        | 1367             | 4 дня   | Очень редкий анортит в стекле      |
|                                           |                            |         |           | 1371             | 8 часов | Стекло                             |
| 1,503                                     | 30                         | 30      | 40        | 1350             | 7 дней  | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1355             | 8 »     | Стекло                             |
| 1,501                                     | 20                         | 30      | 50        | 1330             | 7 »     | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1335             | 7 »     | Стекло                             |
| 1,507                                     | 15                         | 30      | 55        | 1320             | 7 »     | Малое количество анортита в стекле |
|                                           |                            |         |           | 1325             | 3 дня   | Стекло                             |
| 1,507                                     | 58,8                       | 25,0*   | 16,2      | 1345             | 14 дней | Анортит и редкий лейцит в стекле   |
|                                           |                            |         |           | 1349             | 14 »    | Анортит в стекле                   |
|                                           |                            |         |           | 1360             | 14 »    | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1362             | 14 »    | Стекло                             |
| 1,504                                     | 20                         | 25      | 55        | 1303             | 7 »     | Редкий анортит в стекле            |
|                                           |                            |         |           | 1305             | 24 часа | Стекло                             |
| 1,508                                     | 50                         | 20      | 30        | 1312             | 6 дней  | Очень редкий анортит в стекле      |
|                                           |                            |         |           | 1315             | 7 »     | Стекло                             |
| 1,504                                     | 40                         | 20      | 40        | 1300             | 7 »     | Редкий анортит в стекле            |

Таблица 3 (продолжение)

| Показатель преломления стекла $\pm 0,003$ | Состав в весовых процентах |         |           | Температура в °C             | Время                     | Фаза                                                                                                 |
|-------------------------------------------|----------------------------|---------|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                           | лейцит                     | анортит | кремнезем |                              |                           |                                                                                                      |
| 1,491                                     | 30                         | 20      | 50        | 1303<br>1280                 | 7 дней<br>4 дня           | Стекло<br>Малое количество анортита в стекле                                                         |
| 1,489                                     | 25                         | 20      | 55        | 1285<br>1280                 | 24 часа<br>7 дней         | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                                    |
| 1,487                                     | 20                         | 20      | 60        | 1285<br>1260                 | 6 часов<br>14 дней        | Стекло<br>Анортит и редкий кристобалит в стекле                                                      |
|                                           |                            |         |           | 1265                         | 14 »                      | Редкий анортит в стекле                                                                              |
| 1,494                                     | 55                         | 15      | 30        | 1270<br>1270                 | 10 »<br>10 »              | Стекло<br>Малое количество анортита в стекле                                                         |
| 1,489                                     | 45                         | 15      | 40        | 1275<br>1265                 | 3 дня<br>14 дней          | Стекло<br>Очень редкий анортит в стекле                                                              |
| 1,485                                     | 30                         | 15      | 55        | 1270<br>1235                 | 4 дня<br>14 дней          | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                                    |
| 1,484                                     | 25                         | 15      | 60        | 1240<br>1240                 | 7 »<br>7 »                | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                                    |
| 1,493                                     | 56                         | 14      | 30        | 1245<br>1240<br>1245<br>1250 | 7 »<br>7 »<br>7 »<br>14 » | Стекло<br>Анортит и редкий лейцит в стекле<br>Анортит в стекле<br>Малое количество анортита в стекле |
| 1,488                                     | 55                         | 10      | 35        | 1255<br>1211                 | 14 »<br>14 »              | Стекло<br>Очень редкий анортит в стекле                                                              |
| 1,486                                     | 50                         | 10      | 40        | 1215<br>1205                 | 14 »<br>14 »              | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                                    |
| 1,485                                     | 45                         | 10      | 45        | 1208<br>1205                 | 14 »<br>14 »              | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                                    |

Таблица 3 (продолжение)

| Показатель преломления стекла $\pm 0,003$ | Состав в весовых процентах |         |           | Температура в °C             | Время                          | Фаза                                                                                          |
|-------------------------------------------|----------------------------|---------|-----------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                           | лейцит                     | анортит | кремнезем |                              |                                |                                                                                               |
| 1,483                                     | 40                         | 10      | 50        | 1208<br>1205                 | 14 дней<br>14 »                | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                             |
| 1,481                                     | 35                         | 10      | 55        | 1208<br>1195                 | 14 »<br>14 »                   | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                             |
| 1,479                                     | 30                         | 10      | 60        | 1200<br>1185                 | 14 »<br>14 »                   | Стекло<br>Анортит и редкий тридимит в стекле                                                  |
|                                           |                            |         |           | 1190<br>1195                 | 14 »<br>14 »                   | Анортит в стекле<br>Редкий анортит в стекле                                                   |
| 1,481                                     | 50                         | 5       | 45        | 1200<br>1095                 | 14 »<br>28 »                   | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                             |
| 1,479                                     | 45                         | 5       | 50        | 1100<br>1100                 | 28 »<br>28 »                   | Стекло<br>Редкий анортит в стекле                                                             |
| 1,478                                     | 40                         | 5       | 55        | 1105<br>1095<br>1100         | 28 »<br>28 »<br>28 »           | Стекло<br>Малое количество анортита в стекле<br>Стекло                                        |
| Точки в лейцитовом поле                   |                            |         |           |                              |                                |                                                                                               |
| 1,503                                     | 70                         | 20      | 10        | 1371<br>1375<br>1504<br>1508 | 14 »<br>14 »<br>7 часов<br>7 » | Лейцит и редкий анортит в стекле<br>Лейцит в стекле<br>Редкий лейцит в стекле<br>Стекло       |
| 1,501                                     | 62,7                       | 20,0*   | 17,3      | 1345<br>1350<br>1366<br>1371 | 14 дней<br>5 »<br>14 »<br>14 » | Лейцит и очень редкий анортит в стекле<br>Лейцит в стекле<br>Редкий лейцит в стекле<br>Стекло |
| 1,497                                     | 66,6                       | 15,0*   | 18,4      | 1312<br>1317                 | 7 »<br>7 »                     | Лейцит и очень редкий анортит в стекле<br>Лейцит в стекле                                     |

Таблица 3 (продолжение)

| Показатель преломления стекла $\pm 0,003$ | Состав в весовых процентах |         |           | Температура в °C | Время    | Фаза                                           |
|-------------------------------------------|----------------------------|---------|-----------|------------------|----------|------------------------------------------------|
|                                           | лейцит                     | анортит | кремнезем |                  |          |                                                |
| 1,496                                     | 80,0                       | 10,0    | 10,0      | 1405             | 14 дней  | Очень редкий лейцит в стекле                   |
|                                           |                            |         |           | 1410             | 14 »     | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1575             | 12 часов | Очень редкий лейцит в стекле                   |
| 1,494                                     | 70,6                       | 10,0*   | 19,4      | 1580             | 8 »      | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1450             | 2 дня    | Редкий лейцит в стекле                         |
|                                           |                            |         |           | 1453             | 2 »      | Стекло                                         |
| 1,489                                     | 60                         | 10      | 30        | 1281             | 14 дней  | Малое количество лейцита в стекле              |
|                                           |                            |         |           | 1285             | 14 »     | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1185             | 14 »     | Лейцит и малое количество анортита в стекле    |
| 1,487                                     | 56                         | 9       | 35        | 1190             | 14 »     | Редкий лейцит в стекле                         |
|                                           |                            |         |           | 1195             | 14 »     | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1492             | 24 часа  | Редкий лейцит в стекле                         |
| 1,490                                     | 74,5                       | 5,0*    | 20,5      | 1500             | 4 дня    | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1335             | 7 дней   | Редкий лейцит в стекле                         |
|                                           |                            |         |           | 1340             | 7 »      | Стекло                                         |
| 1,486                                     | 65                         | 5       | 30        | 1240             | 14 »     | Редкий лейцит в стекле                         |
|                                           |                            |         |           | 1245             | 14 »     | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1075             | 21 день  | Лейцит и малое количество анортита в стекле    |
| 1,485                                     | 60                         | 5       | 35        | 1080             | 14 дней  | Лейцит в стекле                                |
|                                           |                            |         |           | 1085             | 20 »     | Редкий лейцит в стекле                         |
|                                           |                            |         |           | 1090             | 14 »     | Стекло                                         |
| 1,483                                     | 55                         | 5       | 40        | 1351             | 5 »      | Кристаллиты лейцита и анортита в стекле        |
|                                           |                            |         |           | 1355             | 7 »      | Кристаллиты лейцита и анортита в стекле        |
|                                           |                            |         |           | 1367             | 7 »      | Кристаллиты лейцита и анортита в стекле        |
| 1,501                                     | 5                          | 35      | 60        | 1372             | 7 »      | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1415             | 3 дня    | Малое количество кристаллитов лейцита в стекле |
|                                           |                            |         |           | 1421             | 6 дней   | Стекло                                         |

Точки в тридимитовом поле

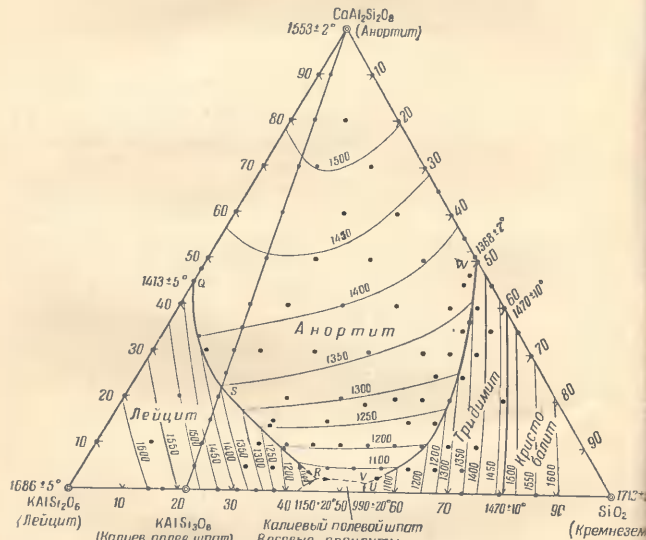
Таблица 3 (продолжение)

| Показатель преломления стекла $\pm 0,003$ | Состав в весовых процентах |         |           | Температура в °C | Время   | Фаза                                           |
|-------------------------------------------|----------------------------|---------|-----------|------------------|---------|------------------------------------------------|
|                                           | лейцит                     | анортит | кремнезем |                  |         |                                                |
| 1,496                                     | 10                         | 30      | 60        | 1317             | 7 »     | Кристаллиты лейцита и редкий анортит в стекле  |
|                                           |                            |         |           | 1323             | 10 дней | Кристаллиты лейцита в стекле                   |
|                                           |                            |         |           | 1367             | 7 »     | Очень редкий кристаллит лейцита в стекле       |
| 1,492                                     | 15                         | 25      | 60        | 1372             | 7 »     | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1295             | 14 »    | Кристаллиты лейцита и редкий анортит в стекле  |
|                                           |                            |         |           | 1300             | 6 »     | Кристаллиты лейцита в стекле                   |
| 1,485                                     | 10                         | 20      | 70        | 1320             | 7 »     | Редкий кристаллит лейцита в стекле             |
|                                           |                            |         |           | 1325             | 7 »     | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1455             | 2 дня   | Очень редкий тридимит в стекле                 |
| 1,478                                     | 25                         | 10      | 65        | 1459             | 2 »     | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1285             | 10 дней | Очень редкий тридимит в стекле                 |
|                                           |                            |         |           | 1290             | 2 дня   | Стекло                                         |
| 1,477                                     | 20                         | 10      | 70        | 1377             | 7 дней  | Очень редкий тридимит в стекле                 |
|                                           |                            |         |           | 1382             | 7 »     | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1150             | 14 »    | Редкий кристаллит лейцита в стекле             |
| 1,474                                     | 30                         | 5       | 65        | 1158             | 14 »    | Стекло                                         |
|                                           |                            |         |           | 1235             | 14 »    | Малое количество кристаллитов лейцита в стекле |
|                                           |                            |         |           | 1240             | 14 »    | Стекло                                         |
| 1,473                                     | 25                         | 5       | 70        | 1330             | 7 »     | Очень редкий тридимит в стекле                 |
|                                           |                            |         |           | 1335             | 7 »     | Стекло                                         |

\* Образцы, отмеченные звездочкой, приходится на линии каиневит — полевошпатовый анортит.

\*\* Во многих силикатных системах, особенно в вязких расплавах, кристаллиты кристаллитов лейцита и анортита удерживаются в течение долгого времени при температурах, лежащих в поле устойчивости тридимита, вследствие чего было установлено равновесие только с метастабильным кристаллитом.

должна быть ниже и  $1078^\circ$  — температуры, определенной на пограничной кривой лейцит — апортит на небольшом расстоянии от тройной реакционной точки. Вероятно, что она находится около  $1040 \pm 20^\circ$ . Температура тройной эвтектики ( $V$  на фиг. 4) немного ниже, чем для двойной эвтектики  $U$  на фиг. 4 ( $990 \pm 20^\circ$ ) в системе лейцит — кремнезем. Она, вероятно, близка к  $950 \pm 20^\circ$ .

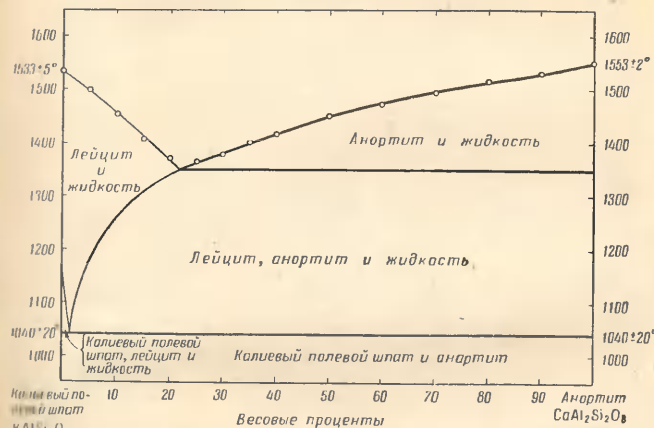


Фиг. 4. Диаграмма равновесия в тройной системе апортит — лейцит — кремнезем. Она заменяет ориентировочную диаграмму, полученную Боуэном (*Am. J. Sci.*, 33, fig. 3, p. 7, 1937).

Оптические свойства апортита (16), лейцита (17), тридимита (18) и кристобалита сходятся с данными, ранее опубликованными нашей лабораторией. Но если бы имела даже и ограниченная растворимость в твердом состоянии между калиевым полевым шпатом и апортитом, то мы не могли бы обнаружить ничтожных изменений оптических свойств у тонких лейст апортита, получающихся в поле апортита вблизи стороны треугольника лейцит — кремнезем. Не было обнаружено в нашем исследовании зональности или других признаков твердых растворов.

### Разрез калиевый полевой шпат — апортит

Этот разрез представляет собой специальную линию в тройной системе, и в нем располагаются все составы из калиевого полевого шпата и апортита. Только часть его представляет двойную систему, вследствие появления кристаллов лейцита, состав которых не укладывается на этой линии. В результате получается укрупнение состава жидкости от означенной линии после выделения лейцита в виде твердой фазы. Данные для составов между калиевым полевым шпатом и апортитом (отмечены звездочкой в табл. 3) представлены графически на фиг. 5.



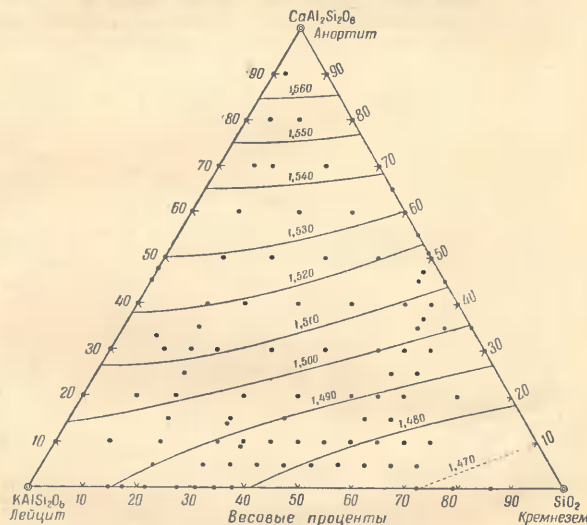
Фиг. 5. Диаграмма равновесия для разреза калиевый полевой шпат — апортит.

Жирные линии относятся к бинарному, тонкие — к тройному равновесию.

Жирные линии относятся к двойному, а тонкие — к тройному равновесию. Все составы между калиевым полевым шпатом и апортитом при охлаждении закристаллизуются полностью при одной и той же температуре,  $1040 \pm 20^\circ$ , отвечающей тройной реакционной точке  $R$  на фиг. 4; при нагревании — начало плавления при этой же температуре. Кристаллизация смесей полевого шпата будет описана более детально ниже, в разделе кристаллизации.

## Показатели преломления стекол

Для шестидесяти девяти тройных составов были приготовлены однородные стекла. Светопреломление каждого стекла определялось при 25° под микроскопом по иммерсионному методу. Полученные результаты приведены в первом столбце табл. 3.



Фиг. 6. Показатели преломления стекол при 25° С.

Подобные же данные были получены для двенадцати двойных составов в системе анортит — кремнезем и для одиннадцати составов в системе лейцит — анортит. Эти данные приведены в первых столбцах табл. 1 и 2. Значения показателя преломления определены с точностью до  $\pm 0,003$ . Мы не пытались достигнуть большей точности, так как стекла не были отожжены и измерения производились в белом свете. Все результаты представлены на фиг. 6. Составы, для которых произведены измерения, отмечены точками, и здесь же приведены изофрагты — кривые равных показателей преломления.

## Кристаллизация в тройной системе

Кристаллизацию составов внутри тройной системы анортит — лейцит — кремнезем (фиг. 4) удобно рассмотреть отдельно для области лейцит — калиевый полевошпат — анортит, для линии анортит — калиевый полевошпат и для области калиевый полевошпат — анортит — кремнезем.

## Составы в поле лейцит — калиевый полевошпат — анортит (фиг. 4)

При истинном равновесии все составы внутри треугольника лейцит — калиевый полевошпат — анортит, будучи полностью закристаллизованы, состоят из лейцита, калиевого полевошпата и анортита. Для всех этих составов плавление начинается при температуре тройной реакционной точки ( $1040 \pm 20^\circ$ ). Некоторые из них лежат в поле анортита, остальные — в поле лейцита.

1) Из составов, лежащих в поле анортита, при охлаждении от состояния полного расплавления первым выделяется анортит. При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы следует по пути прямой, соединяющей исходный состав и анортит до тех пор, пока не достигнет пограничной линии анортит — лейцит в точке, лежащей между точкой двойной эвтектики анортит и лейцит,  $Q$ , и точкой  $S$ , в которой соединительная линия калиевый полевошпат — анортит пересекает пограничную кривую. Когда состав жидкости доходит до пограничной кривой, появляется вторая твердая фаза, лейцит, и при понижающейся температуре продолжают выделяться кристаллы анортита и лейцита. Состав жидкости, двигаясь по пограничной кривой, доходит до тройной реакционной точки  $R$ , где температура остается постоянной, пока вся жидкость не израсходуется вследствие реакции между кристаллами лейцита и жидкостью с образованием калиевого полевошпата. Для всех смесей внутри треугольника лейцит — калиевый полевошпат — анортит жидкость целиком используется во время этой реакции, но некоторое количество кристаллов лейцита еще остается. Таким образом, конечный полностью закристаллизованный продукт состоит из трех твердых фаз — лейцита, калиевого полевошпата и анортита. При нагревании все эти составы претерпевают те же изменения в обратном порядке.

2) Для тех расплавов внутри треугольника лейцит — калиевый полевошпат — анортит, которые лежат в поле лейцита, первой твердой фазой при охлаждении является лейцит. При выделении этой фазы пути кристаллизации представляют прямые

линии, идущие либо к пограничной кривой анортит — лейцит,  $QR$ , либо к кривой лейцит — калиевый полевой шпат,  $TR$ . При этом, пути кристаллизации, лежащие выше линии, соединяющей лейцит и  $R$ , достигают пограничной кривой  $QR$ . Здесь выделяются анортит и лейцит совместно, а жидкость следует вдоль этой кривой до тройной реакционной точки  $R$ , где температура остается постоянной и жидкость исчерпывается вследствие реакции ее с кристаллами лейцита с образованием калиевого полевого шпата.

Жидкости с составом ниже линии, соединяющей лейцит и  $R$ , достигают пограничной кривой лейцит — калиевый полевой шпат,  $TR$ , где к кристаллам лейцита присоединяется полевой шпат. Состав жидкости изменяется по реакционной кривой  $TR$  до тройной реакционной точки  $R$ , где к лейциту и калиевому полевому шпату присоединяется анортит и вся жидкость используется в реакции при постоянной температуре.

*Составы вдоль линии анортит — калиевый полевой шпат* (фиг. 4 и 5). Составы, лежащие на соединительной линии анортит — калиевый полевой шпат, представляют предельный случай. При истинном равновесии все они окончательно затвердевают при температуре тройной реакционной точки  $R$  ( $1040 \pm 20^\circ$ ), причем последняя жидкость имеет состав этой точки и используется одновременно с последними кристаллами лейцита. С помощью фиг. 4 и 5 мы можем рассмотреть кристаллизацию всех смесей вдоль этой линии.

1) Из всех составов между анортитом и составом из 22% анортита и 78% калиевого полевого шпата (точка  $S$  на фиг. 4 и 5) при охлаждении в виде первой фазы выделяется анортит. Состав жидкости изменяется вдоль соединительной линии до точки  $S$  при температуре  $1348 \pm 5^\circ$ , в которой к анортиту присоединяются кристаллы лейцита. При дальнейшем понижении температуры кристаллизуются анортит и лейцит, а состав жидкости изменяется по пограничной кривой анортит — лейцит,  $SR$  (фиг. 4), до тройной реакционной точки  $R$ . При постоянной температуре в этой точке ( $1040 \pm 20^\circ$ ) жидкость расходится на реакцию превращения лейцита в калиевый полевой шпат. Кристаллы лейцита и жидкость исчерпываются одновременно; ниже этой температуры полностью затвердевшая масса состоит из двух фаз — анортита и калиевого полевого шпата.

2) Из всех расплавов между составом 22 и 78% калиевого полевого шпата ( $S$  на фиг. 4 и 5) и составом 1,3% анортита и 98,7% калиевого полевого шпата ( $R$  на фиг. 5) первым при охлаждении выделяется лейцит. Состав жидкости, следуя по прямой, проведенной из вершины лейцита к точке исходного состава, доходит до пограничной кривой анортит — лейцит,  $SR$  (фиг. 4), в

какой-то точке между  $S$  и  $R$ . В качестве второй твердой фазы выделяется здесь анортит, а жидкость изменяется далее по кривой  $SR$  до тройной реакционной точки  $R$ , где при постоянной температуре лейцит, реагируя с жидкостью и кристаллами, образует калиевый полевой шпат. При совершенном равновесии кристаллы лейцита и жидкость исчезают одновременно. Ниже этой температуры полностью закристаллизованная масса состоит только из двух фаз — анортита и калиевого полевого шпата.

3) Из небольшого числа расплавов между составом калиевого полевого шпата ( $T$  на фиг. 5) и составом 1,3% анортита и 98,7% калиевого полевого шпата ( $R$  на фиг. 5) при охлаждении в качестве первой фазы выделяется лейцит. Состав жидкости двигается по прямой линии (проведенной через лейцит и точку исходного состава) до пограничной кривой лейцит — калиевый полевой шпат,  $TR$  (фиг. 4 и 5), где к лейциту присоединяются кристаллы калиевого полевого шпата. Жидкость теперь изменяется по пограничной кривой до тройной реакционной точки  $R$  (фиг. 4), где появляется кристаллический анортит, а лейцит реагирует с жидкостью при постоянной температуре ( $1040 \pm 20^\circ$ ), образуя калиевый полевой шпат. При совершенном равновесии лейцит целиком резорбируется и одновременно исчезает последняя жидкость. Ниже этой температуры полностью закристаллизованная твердая масса состоит только из двух фаз — калиевого полевого шпата и анортита.

*Составы на площади треугольника калиевый полевой шпат — анортит — кремнезем* (фиг. 4). При истинном равновесии все расплавы, лежащие внутри треугольника с вершинами калиевый полевой шпат, анортит — кремнезем кристаллизуются полностью только при температуре тройной эвтектики ( $930 \pm 30^\circ$ ) и состоят из калиевого полевого шпата, анортита и тридимита.

1) Если состав расплава лежит в поле лейцита, то ход кристаллизации следующий:

а) Из составов выше линии, соединяющей точку  $R$  и лейцит (фиг. 4), первым кристаллизуется лейцит. На пограничной кривой  $SR$  к нему присоединяется вторая кристаллическая фаза — анортит. Жидкость двигается по пограничной кривой  $SR$  (причем лейцит и анортит выделяются вместе) до точки  $R$ , где при постоянной температуре *вся* лейцит резорбируется жидкостью с образованием калиевого полевого шпата. После окончания этой реакции жидкость перемещается по пограничной кривой  $RV$  до точки  $V$ , в которой к полевому шпату и анортиту присоединяется тридимит.

б) Составы ниже линии, соединяющей лейцит и точку  $R$ , выделяют первым лейцит и идут до пограничной кривой  $TR$ .

Только те из них достигают точки  $R$ , которые лежат между этой линией и линией, проведенной из точки калиевого полевого шпата в точку  $R$ . В тех жидкостях, которые доходят до  $R$ , лейцит целиком резорбируется в этой точке, а жидкости продолжают двигаться по пограничной кривой  $RV$  до  $V$ . Для составов, лежащих ниже линии, соединяющей калиевый полевой шпат и  $R$ , жидкости не доходит до точки  $R$ , потому что резорбция лейцита заканчивается в некоторой точке кривой  $TR$ , а жидкость уходит с кривой  $TR$ , пересекает поле калиевого полевого шпата, попадает на линию  $RV$  или  $UV$  (в зависимости от исходного состава) и по ним следует до  $V$ .

2) Если составы лежат в одном из полей кремнезема (кристобалита или тридимита), то после первого выделения кристобалита и тридимита или одного тридимита они приближаются к тройной эвтектике  $V$  вдоль пограничной кривой тридимит — анортит,  $IV$ , или тридимит — калиевый полевой шпат,  $UV$ .

3) Если составы лежат в поле анортита, то после первого выделения кристаллов анортита они приближаются к тройной эвтектике тремя путями:

а) по пограничной кривой анортит — тридимит  $IV$  до  $V$ ;  
б) по пограничной кривой анортит — калиевый полевой шпат  $RV$  до  $V$ ;

в) вдоль пограничной кривой анортит — лейцит между  $S$  и  $R$ , попадая сначала в точку  $R$ , где весь лейцит растворяется, реагируя с жидкостью при постоянной температуре и образуя калиевый полевой шпат, а затем, после окончания реакции, — по пограничной кривой анортит — калиевый полевой шпат,  $RV$ , до  $V$ .

Таким образом, мы рассмотрели ход кристаллизации для всех областей в условиях истинного равновесия. В этих условиях лейцит и кристаллические формы кремнезема никогда не выделяются совместно. Если, однако, часть кристаллов лейцита или весь он, вследствие быстрого охлаждения, не успевает прореагировать с жидкостью, то подъем более легких кристаллов в расплаве, включение кристаллов лейцита внутри других кристаллов и аналогичные причины приводят к тому, что лейцит может оказаться вместе с кристаллами кварца или тридимита. Обсуждение возможностей фракционной кристаллизации в отсутствие равновесия читатель найдет в предыдущих работах нашей лаборатории (19).

### Петрологические соображения

Как было замечено во введении, из разнообразных комбинаций в нашей системе ассоциация анортит — кремнезем наблюдалась до сих пор только в метаморфических породах. Соответствующие взаимоотношения, как они представлены на фиг. 4, не имеют, таким образом, для петрогенезиса существенного значения.

Анортит и лейцит, с другой стороны, встречаются совместно в некоторых изверженных породах, так что взаимоотношения их представляют некоторую важность. Сюда относятся некоторые итальянские лавы, называемые лейцититами (20). Их основными главными составляющими являются пироксен и в меньшей степени оливин. Для объяснения минерального состава этих лав необходимо использовать, наряду с данными настоящей работы, результаты, полученные для системы лейцит — диопсид — кремнезем (21). Мы надеемся это сделать в одной из последующих публикаций.

Вследствие большого содержания полевых шпатов в земной коре, поведение трех главных членов этой группы, каждого в отдельности и совместно с остальными, имеет чрезвычайно важное значение для петрологии. Можно ожидать, что эти вопросы привлекут к себе общее внимание и что все средства будут использованы для их разрешения. Прежде всего необходимо будет разбирать вопрос о взаимоотношениях полевых шпатов в породах. Как это часто случается, данные по изучению горных пород допускают противоположные толкования, и взаимоотношения полевых шпатов были представлены различными диаграммами.

Лабораторные исследования касательно влияния среды могут быть плодотворным методом для решения этого вопроса. Влияние химического окружения, другими словами, присутствия различных посторонних веществ, может быть исследовано экспериментальными методами. Так, например, основным свойством одного из полевых шпатов, ортоклаза, является неконгруэнтность его плавления. Влияние на это свойство разных присадок может быть изучено в лаборатории. Оказалось, что добавление диоксида практически ничего не изменяет (24), а добавка воды вызывает заметный эффект. При давлении около 2600 атм в расплаве ортоклаза растворяется около 6% воды, и из этой жидкости легко кристаллизуется ортоклаз. Другими словами, присутствие воды создает конгруэнтное плавление ортоклаза (22).

Присадка к ортоклазу других полевых шпатов вызывает весьма интересные результаты. Добавка альбита действует так же, как и прибавление воды, хотя и менее интенсивно. Для того чтобы обеспечить непосредственную кристаллизацию из расплава богатого калием щелочного полевого шпата и притом без предварительного выделения фельдшпатоидного лейцита (23), необходимо прибавить немного больше 50% альбита. Добавка же анортита, как показывают результаты настоящей работы, действует так же, как добавка диопсида. Чрезвычайно интересно, что крайние члены ряда плагиоклазов действуют совершенно противоположным образом. Возникает вопрос, в каком же месте плагиоклазового ряда эффект меняется на обратный. Так как вода

оказывает очень сильное действие, то можно ожидать, что положение этой точки должно сильно зависеть от содержания воды в магме.

Мы не нашли указаний на раннее выделение лейцита из большинства природных магм, богатых ортоклазом. В большинстве случаев это могло получиться вследствие того, что вода, альбит и другие вещества, особенно свободная кремнекислота, присутствовали в достаточных количествах, чтобы предотвратить образование лейцита. В некоторых случаях, однако, есть основания предполагать, что лейцит выделялся, но затем был резорбирован. Как было показано выше, при рассмотрении путей кристаллизации, — это обычный исход для лейцита, выделяющегося в избытке против стехиометрического его отношения. Имеются также основания предполагать, что в результате местного накопления лейцита возможно образование пород, содержащих другой обычный фельдшпатоид — нефелин. Детали этого процесса и псевдолейцитовая реакция, которая его обуславливает, рассмотрены в другом месте (24).

Несмотря на осложнения, вносимые инконгруэнтностью плавления ортоклаза, результаты настоящего исследования разъясняют некоторые особенности образования твердых растворов калиевого полевого шпата и аюортита. Было высказано предположение (25), что по существу эти твердые растворы относятся к IV типу двойного ряда твердых растворов Розебома. Если бы это было так, то точка *R* на фиг. 4 должна была бы иметь более высокую температуру, чем точка *T*, и, аналогично, точка *V* соответствовала бы более высокой температуре, чем точка *U*. Хотя точные значения температур в точках *R* и *V* неизвестны, можно считать определенно установленным, что они ниже, чем температуры в точках *T* и *U*. Упомянутое предположение приходится, следовательно, отбросить и искать другие причины развития этого типа пород.

Положение точек *R* и *V* и их отношение к окружающим полям отчетливо показывают, что калиевый полевой шпат в равновесии с жидкостью *R* содержит менее 2% аюортита в твердом растворе, а в равновесии с *V* — менее 3%\*. Эти результаты хорошо согласуются с очень малым содержанием аюортита в природных калиевых полевых шпатах (26). Наши наблюдения не позволяют сделать никаких заключений относительно количества калиевого полевого шпата, содержащегося в кристаллах аюортита. Более того, наши

\* Теоретические соображения показывают, что точка состава калиевого полевого шпата, находящегося в равновесии с аюортитом, лейцитом и жидкостью *R*, должна лежать ниже линии, соединяющей *R* и лейцит, а также, что состав калиевого полевого шпата в равновесии с аюортитом, тридимитом и жидкостью *V* должен лежать ниже линии, проведенной к *V* из  $\text{SiO}_2$ .

результаты ничего не дают для решения вопроса о взаимоотношениях ортоклаза и микроклина.

Из того, что поле калиевого полевого шпата содержит только составы, близкие к стороне треугольника лейцит — кремнезем, ясно, что составы всей системы выделяют аюортит почти полностью, прежде чем начнется кристаллизация калиевого полевого шпата. Если бы все плагиоклазы походили на аюортит в этом отношении, то никогда не могли бы возникнуть те отношения между полевыми шпатами, какие наблюдаются в рапакиви. Мы знаем, однако, что взаимоотношения между альбитом и калиевым полевым шпатом совершенно иные и что ассоциация плагиоклазов, богатых натрием, с калиевыми полевыми шпатами указывает на другой парагенезис.

Геофизическая лаборатория  
Национального института Карнеги,  
Вашингтон.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kivela P. On the Occurrence of Orthoclase and Microcline in the Finnish Granites and Pegmatites, *Comptes rendu de la Société géologique de Finlande*, **I**, 1, 1929.
- 2 The Mineral Facies of Rocks, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **VI**, 143 — 194, 1920.
- 3 Bowen N. L. The Evolution of Igneous Rocks. Princeton University Press, 1928. p. 20.
- 4 Kivela P. Conditions during the Earliest Geological Times, *Annales Academiae Scientiarum Fennicae*, Series A, **36** (4), 22, 1932.
- 5 On Rapakivi Rocks from the Bottom of the Gulf of Bothnia, *Fennia*, **50** (27), 1, 1928.
- 6 Shepherd E. S., Rankin G. A. and Wright F. F. *Am. J. Sci.*, **28**, 308, 1909.
- 7 Schairer J. F. and Bowen N. L. *Am. J. Sci.*, **35A**, 295, 1932.
- 8 Roberts H. G. *J. Opt. Soc. Amer.*, **11**, 171—186, 1925.
- 9 Rankin G. A. and Wright F. E. *Am. J. Sci.*, **39**, 1—79, 1915.
- 10 Andersen O. *J. Sci.*, **39**, 407—454, 1915.
- 11 Greig J. W. *Am. J. Sci.*, **13**, 7—42, 1927.
- 12 Osborn E. F. *Am. J. Sci.*, **240**, 781, 1942.
- 13 Bowen N. L. and Schairer J. F. *Am. J. Sci.*, **12**, 305—306, 1929.
- 14 Morey G. W. and Bowen N. L. *Am. J. Sci.*, **4**, 1, 21, 1922.
- 15 Schairer J. F. and Bowen N. L. *Am. J. Sci.*, **35A**, 293 (Fig. 3), 1932.
- 16 Schairer J. F. and Bowen N. L. *Am. J. Sci.*, **245**, 193—204, 1947.
- 17 Merwin H. E., Bowen N. L., *Am. J. Sci.*, **33**, 564, 1912.

17. Bowen N. L. and Schairer J. F. *Am. J. Sci.*, **18**, 308—309, 1929.
18. Fenner C. N. *Am. J. Sci.*, **36**, 351—356, 1913.
19. Bowen N. L., Schairer J. F. and Willems H. W. V. *Am. J. Sci.*, **20**, 405—455, 1930.
- 19a. Osborn E. F. and Schairer J. F. *Am. J. Sci.*, **239**, 738—760, 1941.
20. Washington H. S. The Roman Comagmatic Region. *Carnegie Institution of Washington Publ.*, **57**, 128—136, 1906.
21. Schairer J. F. and Bowen N. L. *Am. J. Sci.*, **35A**, 289—309, 1938.
22. Goranson R. W. *Am. J. Sci.*, **35A**, 88, 1938.
23. Schairer J. F. and Bowen N. L. *Trans. Am. Geophys. Union*, 16th annual meeting, 328, 1935.
24. Bowen N. L. The evolution of igneous rocks, 244—287.
25. — — — — — 242.
26. Mäkinen E. Ueber die Alkalifeldspäte, *Geol. För. Förh.*, **39**, 2, 134—184, 1917.

## II. РОЛЬ ГАЗОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МИЦЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

ГИЛЛИНГХЭМ Т. Е.

### РАСТВОРИМОСТЬ И ПЕРЕНОС КРЕМНЕКИСЛОТЫ И ДРУГИХ ЛЕТЕЧУХИХ ВОДЯНЫМ ПАРОМ\*

*Краткое содержание.* Современные исследования показывают, что некоторые летучие вещества растворяются в надкритическом водяном паре при давлениях выше 200 кг/см<sup>2</sup>. Водяной пар при 450° и 304 кг/см<sup>2</sup> растворяет из гели кремнезема 240 частей кремнекислоты на миллион. При повышении давления, вызванном повышением температуры, растворимость возрастает. Она возрастает с давлением и при постоянной температуре.

Помещая сверху стальной бомбы различные окислы и карбонаты в плазменных тиглях, а на дне ее — воду и кремнезем, мы получили перенос кремнекислоты в водяном паре, скорость которого возрастала с давлением и зависела от «реакционного потенциала» между кремнекислотой и веществом в тигле.

Таким образом были синтезированы калиофилит, мусковит, пирофилит, пиджагонит, серпентин, форстерит, брусит и тальк. Волластонит образовывался при переносе кремнекислоты в исландский шпат. Кремнекислота и окись магния образовывали серпентин и брусит при температурах несколько ниже 435° и форстерит и брусит — при более высоких температурах. При 444° и 650 кг/см<sup>2</sup> получались тальк и форстерит. В опытах при температурах выше 450° гель кремневой кислоты часто превращался в эвдальманит, кристаллы кварца, причем перенос кремнекислоты замедлялся вследствие повышения потенциала реакции.

Таким образом, водяной пар при давлении выше 300 кг/см<sup>2</sup> представляет хороший растворитель летучих, вроде кремнезема. При таком способе образования минералов давление пара играет такую же важную роль, как и температура.

### Введение

Среди геологов широко распространено убеждение, что флюид, вызывающий «гидротермальный» метаморфизм и участвующий в образовании гидротермальных месторождений разных минералов, представляет собой разведенный водный раствор, выделенный из магмы. Относительно значения газовой фазы во флюиде ничего не говорится, главным образом вследствие скудности данных по растворимости летучих в газах.

Если допустить, что подвижной средой является главным образом подтая среда и что температура и давление в ней могут быть надкритическими, то при построении теории рудных месторождений необходимо будет учитывать растворимость в газовой фазе.

\* Gillingham T. E. The solubility and transfer of silica and other volatiles in steam, *Econ. Geol.*, **43**, 241—272, 1948.

*Что такое газ?* Различие между тремя состояниями материи с точки зрения кинетической теории вещества слишком хорошо известно, чтобы требовалось говорить о нем здесь детально. Достаточно напомнить, что по этой теории частицы вещества в твердом и жидком состоянии более или менее сильно связаны друг с другом, тогда как в газообразном молекулы двигаются сравнительно свободно.

Если тепловая энергия вещества поддерживается выше некоторого критического значения, свойственного каждому веществу, оно должно быть в газообразном состоянии, независимо от давления, под которым оно находится. Повышение давления вызывает повышение плотности газа\*, и, как говорит Хенни (2), «мы можем сжать газ (выше критической температуры) до объема меньшего, чем объем соответствующего количества жидкости, и все-таки он останется газом».

Это утверждение было недавно поддержано Кеннели (3). На глубине 4 км статическое давление пород равно  $4000 \text{ кг/см}^2$ \*\*. Сопротивление выходящих пород, конечно, нетрудно учесть, но оно способно обеспечить на малой площади такое же давление значительно ближе к поверхности земли.

Газ, с которым приходится иметь дело геологу, есть вещество плотное, со свойствами, близкими свойствам соответствующей жидкости, за исключением того, что его молекулы обладают большой подвижностью и не связаны силами сцепления.

*Растворяющая способность газов.* Вопрос о растворимости твердых тел в газах мало привлекал внимание физико-химиков. Однако имеются неопровержимые доказательства, как экспериментальные, так и из наблюдений в природе, значительной растворимости в газах нелетучих твердых тел.

Кнопф (5), обсуждая генезис месторождений путем осаждения из надкритических водных растворов, ссылается на старые работы Хенни и Хогарта, опубликованные в 1879—1882 гг. по изучению растворимости в газовой фазе и критических явлений. Их работы и последующие исследования Цейтперсвера с сотрудниками изложены Ингерсоном (6). Хенни (7) приходит к следующему выводу: «Жидкое состояние флюидов имеет весьма малое отношение к их растворяющей способности; оно только указывает на близость молекул друг к другу. Будет ли эта близость достигнута внешним давлением или внутренним притяжением, в результате получится та же самая или даже большая растворяющая

способность, — большая в силу большей активности тесно сжатых молекул».

*Границы критического состояния.* Присутствие нелетучего, растворимого в водном растворе, повышает критическую температуру раствора по сравнению с чистой водой пропорционально его концентрации. Мори и Ингерсон (8), обсуждая основные вопросы отношения растворимости к критическим явлениям, показали, что концентрированные водные растворы могут не иметь критической температуры. С другой стороны, Шросер (9) нашел, например, что критическая температура 5-процентного раствора (0,840 моль/л) NaCl на  $36,5^\circ$  выше критической температуры чистой воды. Хитаров (10) получил для различных разведенных растворов повышение критической температуры того же порядка. Если водный флюид содержит не больше чем, например, 45% нелетучего, то, вероятно, его критическая температура будет ниже  $500^\circ$ .

*Сущность настоящей работы.* В ней содержатся результаты около сотни опытов, произведенных, во-первых, с целью определения количества кремнекислоты, которое может быть перенесено водяным паром, во-вторых, с целью определить, какие минералы образуются в результате реакции различных соединений с перенесенной паром кремнекислотой. При этом были получены некоторые данные для растворимости нелетучих в водяном паре. Опыты производились при не очень высоких давлениях и при температурах от  $350$  до  $575^\circ$ . В системе всегда преобладал водяной компонент. Следовательно, в большинстве случаев участвовала газовая фаза.

Автор выражает надежду, что результаты его работы представят интерес для геологов, изучающих вопросы генезиса рудных месторождений, и что его работа будет продолжена в том же направлении другими исследователями.

## Определения

Большая часть приводимых ниже определений заимствована у Гласстона.

*Критическая плотность.* Плотность вещества при его критической температуре и критическом давлении.

*Критическая изотерма.* Кривая зависимости давления от объема при критической температуре для данного вещества.

*Критическое давление.* Давление, необходимое для сжижения при критической температуре. Это максимальное давление пара, которое может дать жидкость.

\* Пар при  $400^\circ$  и  $2000 \text{ кг/см}^2$  давления более плотен, чем жидкая вода в ее критической точке, и плотность его почти равна плотности воды при  $270^\circ$  (1).

\*\* Принимая среднюю плотность породы равной  $2,75$  (4, стр. 157).

**Критическая температура.** Температура, выше которой газ не может быть переведен в жидкость никаким давлением.

**Критический объем.** Объем, занимаемый одной грамм-молекулой вещества при критических температуре и давлении.

**Степень наполнения.** Часть объема определенного сосуда, занятая некоторым количеством жидкости, находящейся в определенных условиях (определение автора). Например, 10 см<sup>3</sup> воды при обыкновенной температуре и атмосферном давлении занимают  $\frac{1}{5}$ , или 0,20, объема сосуда емкостью 50 см<sup>3</sup>. Число 0,20 характеризует степень наполнения в этом случае. Все значения степени наполнения в этой работе были вычислены для обыкновенной температуры и атмосферного давления.

**Газ.** Состояние максимальной свободы молекул вещества. В этой статье термин «газ» применяется только к газовому состоянию выше критической температуры, в противоположность термину «пар» (см. ниже).

**Газообразное состояние.** Состояние вещества, охватывающее и газ и пар, в котором молекулы не связаны друг с другом силами сцепления (несколько произвольное определение).

**Удельный объем.** Объем, занятый единицей веса вещества. Он обратен плотности и выражается в кубических сантиметрах на грамм.

**Водяной пар.** Вода в газообразном состоянии.

**Пар.** Состояние вещества, в котором молекулы свободны, ниже критической температуры, т. е. газообразное состояние ниже критической температуры. Пар существует в жидкость действием одного только давления. Различие между газом и паром, хотя, может быть, и академическое, тем не менее полезно и признается физико-химиками.

**Давление пара.** Давление, развиваемое паром при определенной температуре, причем пар находится в равновесии с жидкостью при этой температуре. Строго говоря, следовало бы назвать эту величину «давлением насыщенного пара», но это подразумевается в словах «в равновесии с жидкостью».

### Аппаратура

Опыты проводились в маленьких стальных бомбах, нагреваемых в электропечах. Большие бомбы не представляют преимуществ для опытов такого рода.

КЕННЕДИ ДЖ. К.

### РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ЛЕТУЧИМИ И ОКИСЛАМИ ЖЕЛЕЗА В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ \*

**Краткое содержание.** Определение отношения закисного железа к окисному в изверженных породах проливает свет на некоторые важные проблемы вулканологии и петрогенезиса.

Отношение закиси железа к окиси в расплаве горной породы зависит от парциального давления кислорода, с которым расплав находится в равновесии. Реакция  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{FeO} + \text{O}_2$  в определенном приближении выражается законом действия масс:

$$K = \frac{(\text{FeO})^4 (\text{O}_2)}{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^2}$$

Используя этой схемой, можно определить давление кислорода, при котором наблюдается наблюдаемое отношение между закисью и окисью железа в расплаве, если известно значение  $K$ . Значение это для разных температур было определено опытным путем в расплаве базальтового состава. Величина константы равновесия имеет несколько важных приложений в экспериментальной и полевой геологии. Разбираются три таких приложения к проблемам полевой геологии.

1. Измерение степени окисления закисного железа в базальтовом расплаве при атмосферном давлении, вместе с вновь определенными величинами теплоемкости тепла, показывает, что степень нагревания базальтового потока при окислении содержащегося в нем железа незначительна по сравнению со степенью потери тепла из потока путем радиации. Гипотеза, что высокие температуры лав на поверхности могут отчасти происходить от окисления железа, не подтверждается произведенными измерениями.

2. Парциальное давление кислорода, existing в равновесии с окислами железа, должно быть также в равновесии с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  согласно реакции:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Данные диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  позволяют определить равновесные отношения между  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  и закисью-окисью железа. На основании предположенного небольшого общего давления летучих и опубликованных данных об отношении закиси железа к окиси было вычислено, что базальты Халлемауна при 1200° были в равновесии с газом, содержащим примерно 0,175 процента водорода. Эта вычисленная величина находится в полном согласии с величинами, определенными путем анализов взятых образцов базальта.

3. Парциальное давление кислорода в расплаве горной породы является функцией от общего давления летучих и от состава газа. Изменение давления  $\text{O}_2$  вместе с общим давлением летучих было подсчитано для вулканического газа, состоящего главным образом из  $\text{H}_2\text{O}$  и содержащего 0,175%  $\text{H}_2$ ; другие газовые составные части могут не приниматься во внимание. Отношение окиси железа к закиси является, поэтому, индикатором для общего

\* Kennedy G. C. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks, *Am. Journ. Sci.*, 246. 9. 529—549, 1948.

Второст. физико-химии

давления летучих в расплаве ко времени кристаллизации содержащих железные минералов. Из этих сопоставлений был сделан вывод, что габбро Южной Калифорнии кристаллизовались при общем давлении летучих в 250 атм. Если данные растворимости воды, полученные Горансоном, могут быть приложимы к габбро, то общее содержание в габбро летучих, главным образом воды, получится в пределах 1,5 и 2%.

### Введение

Петрологи вообще обращают мало внимания на отношение окиси-закиси железа в изверженных породах. Во многих петрографических вычислениях берется сумма  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Между тем отношение окиси-закиси железа в свежих изверженных породах заслуживает большого внимания. Оно отражает предыдущую историю магмы в отношении количества и состава летучих и может дать весьма полезные сведения для вулканологии и петрогенезиса.

Экспериментатор, пытающийся воспроизвести в лаборатории ход кристаллизации изверженной породы, сразу же встречается с проблемой содержания в расплаве окислов железа на определенной степени окисления. Для примера возьмем свежий базальт, содержащий приблизительно 7%  $\text{FeO}$  и 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Если этот базальт довести до его температуры плавления на воздухе, то много  $\text{FeO}$  будет окислено в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а если расплавить его в полном вакууме или в атмосфере, не содержащей кислорода, то много  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  перейдет в  $\text{FeO}$  и получится некоторое количество металлического железа. Ясно, что некоторое небольшое давление кислорода необходимо для того, чтобы предотвратить окисление или восстановление железа в данном образце.

Исследователь может идти различными путями. Можно поместить образец в небольшой платиновый сосуд, заключенный в эвакуированную кварцевую трубку, и дать образцу расплавиться в равновесии с его собственной атмосферой. Это по необходимости приведет к небольшому восстановлению железа в образце, так как часть кислорода выделится в пустое пространство трубки. Подобное изменение будет таким незначительным, что во многих случаях оно не будет иметь практического значения. Можно действовать иным способом: нагревать образец в атмосфере, состав которой может контролироваться, и с парциальным давлением кислорода, точно необходимым для предотвращения как окисления, так и восстановления.

Величина парциального давления будет зависеть от температуры образца, общего содержания в нем железа и отношения  $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ , которое должно сохраняться. Давление может быть подсчитано для любого ряда условий, если для реакции  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{FeO} + \text{O}_2$  известна константа диссоциации  $K$  при различных температурах:

$$K = \frac{(\mu\text{FeO})^4 (\mu\text{O}_2)}{(\mu\text{Fe}_2\text{O}_3)^2},$$

где  $\mu\text{FeO}$ ,  $\mu\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\mu\text{O}_2$  представляют активности этих молекул в расплаве. Для растворов с небольшим содержанием железа, какими являются расплавы горных пород, активности пропорциональны содержанию в молях вещества в расплаве.

Активность кислорода в расплаве, если содержание его невелико, прямо пропорциональна внешнему давлению кислорода, в величина  $K$ , которая может включать константу пропорциональности, может быть выражена через парциальное давление кислорода:

$$K p_{\text{O}_2} = \frac{\% \text{ молей } (\text{FeO})^4 (\text{парциальное давление } \text{O}_2)}{(\% \text{ молей } \text{Fe}_2\text{O}_3)^2}.$$

Не считаясь пока с действием на  $K p_{\text{O}_2}$  появления в расплаве твердых фаз и зная  $K p_{\text{O}_2}$ , можно сразу вычислить парциальное давление кислорода, которое должно было быть в магме во время кристаллизации содержащих железные минералов, но для этого необходимо иметь анализы свежего образца породы и обоснованное определение средней температуры кристаллизации породы ( $K$  есть функция от температуры).

Если расплав горной породы при своей кристаллизации находился в равновесии с его летучими компонентами, а такое положение на самом деле получалось, то давление  $\text{O}_2$  в это время, подсчитанное на основании количеств  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  и отношения между ними, должно было быть равным парциальному давлению  $\text{O}_2$ , поддерживавшегося в виде летучей части. Знание состава газов, растворенных в расплаве, может облегчить подсчет парциального давления  $\text{O}_2$  при данных температуре и давлении и, следовательно, может быть определено общее давление летучих в расплаве. Данные о растворимости летучих в расплаве горной породы, представляющие функцию от температуры и давления, как, например, данные Горансона о растворимости воды в расплаве гранита (1), позволяют определить общее количество летучих, растворенных в расплаве.

Фактически нет необходимости знать весь валовой состав газов, входящих в равновесии, для того, чтобы определить парциальное давление кислорода, находящегося среди этих газов. Необходимо знать количества только двух составляющих, например  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ , или  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , или  $\text{S}$ ,  $\text{SO}$  и  $\text{SO}_2$ , находящихся в равновесии с кислородом. Знание количеств какой-нибудь пары из этих компонентов, находящейся в равновесии, определит давление кислорода и общее давление летучих, находящийся в равновесии, а также давление кислорода и общее давление летучих, находящихся в равновесии с данными пропорциями и количествами  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при какой-либо температуре.

### Экспериментальные методы и результаты

Константа равновесия для реакции  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{FeO} + \text{O}_2$  в базальтовом расплаве была определена экспериментально при температурах от  $1200^\circ$  до  $1430^\circ$  и при давлении кислорода, равном  $1/5$  атм.

Для опытов был взят базальт из гор Сан Жуан в Колорадо. Образцы (таб. № NM-5) были любезно предоставлены профессором Е. С. Ларсеном-младшим (анализы базальта приведены в табл. 1, столбец 1, аналитик Ф. М. Гонайер).

Таблица 1

|                                   | 1<br>NM-5 | 2<br>NM-5,<br>перечис-<br>ленный<br>анализ |
|-----------------------------------|-----------|--------------------------------------------|
| $\text{SiO}_2$ . . . . .          | 51,41     | 50,87                                      |
| $\text{TiO}_2$ . . . . .          | 0,80      | 0,79                                       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . . | 17,83     | 17,62                                      |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . . | 1,16      | 1,60                                       |
| $\text{FeO}$ . . . . .            | 8,82      | 9,94                                       |
| $\text{MnO}$ . . . . .            | 0,08      | 0,08                                       |
| $\text{MgO}$ . . . . .            | 6,31      | 6,25                                       |
| $\text{CaO}$ . . . . .            | 9,42      | 9,32                                       |
| $\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .   | 2,97      | 2,94                                       |
| $\text{K}_2\text{O}$ . . . . .    | 0,60      | 0,59                                       |
| $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .    | 0,44      |                                            |
|                                   | 99,84     | 100,00                                     |

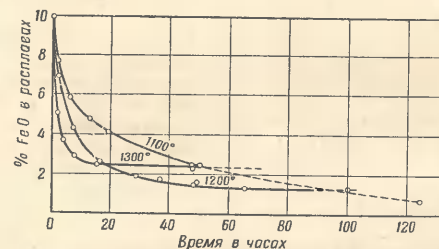
Образцы NM-5, доставленные автору, были снова анализированы на железо по методу, который будет описан, и содержали несколько больше железа, чем образец, анализированный Гонайером. Полученный химический состав с измененным содержанием железа, перечисленный на безводное вещество, приведен в столбце 2 табл. 1.

Из порошка породы путем повторного переплавления в газовой электрической печи получено стекло однообразного состава. Его однородность была проверена определениями показателя преломления ( $N$  стекла = 1,583).

Кусочки этого стекла, каждый около 0,7 г, выдерживались различное время в закалочной печи обычного типа, закалялись и анализировались на  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Они помещались в конусообразные тигли, изготовленные свертыванием треугольных кусков

лигстовой платины с 90% платины и 10% родия толщиной 0,0254 мм и площадью около 322,6 мм<sup>2</sup>. Температура контролировалась тиратонным термостатом с мостиком. Для измерения температур служила платино-родиевая термопара, калиброванная по температуре плавления меди и диоксида.

Закисное железо определялось по измененному методу Пратта, как описано у Боуэна и Шерера (4). Окись железа определялась после медленного пропускания раствора, использованного для определения  $\text{FeO}$ , через восстановитель Диконса. Через восстановленный раствор пропускались пузырьки воздуха в продолжение 5 минут для окисления  $\text{TiO}$ . После этого раствор титровался вторично стандартным раствором  $\text{KMnO}_4$  и определялось все железо. Разность между общим содержанием железа и  $\text{FeO}$  давала содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

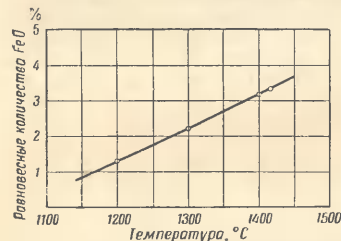


Фиг. 1. Скорость окисления  $\text{FeO}$  как функции времени и температуры.

При каждом опыте из расплава терялась очень небольшая часть железа, растворявшегося в платино-родиевой фольге, из которой был сделан тигель. Для уменьшения этой потери тигель делался возможно маленьким по отношению к величине образца из расплава. В первоначальном образце стекла содержание железа составляло 11,34%, рассчитывая все железо на  $\text{FeO}$ ; эта величина является средним из нескольких анализов, результаты которых были близки между собой. После плавления в платино-родиевом тигле среднее содержание железа оказалось равным 11,25% (все железо также рассчитано на  $\text{FeO}$ ), что дает среднюю потерю 0,09% железа от растворения в платиновом тигле. Все последующие вычисления сделаны на основании общего содержания железа в 11,25%.

Количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , приведенное в табл. 2, было определено по разности между общим содержанием железа (11,25% по расчету на  $\text{FeO}$ ) и количеством железа, определенным при анализе отдель-

ных шихт. Отношение между количеством FeO в образцах и временем при разных температурах показано графически на фиг. 1, а равновесные количества FeO по отношению к температуре — на фиг. 2. На фиг. 1 кривые FeO — время, проведенные для различных температур, пересекаются между собою. Это происходит оттого, что скорость окисления FeO больше при более высокой температуре, а получающееся в конце количество окисленной FeO меньше при более высокой температуре.



Фиг. 2. Равновесные количества FeO в базальте образца NM-5.

шей продолжительности опыта реакция пошла бы до конца. При данной температуре, повидимому, меньше 10% образца оставалось в расплаве.

Из данных табл. 2 следует, что для реакции  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{FeO} + \text{O}_2$  при 1300° равновесие достигалось через 6 часов. Это время зависит, конечно, от величины и формы шихты и тигля. При 1200° равновесие наступало приблизительно через 40 часов.

### Вычисление $K_{\text{FeO}}$

Константа равновесия для реакции  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{FeO} + \text{O}_2$  может быть вычислена подстановкой молекулярных процентов окисного и закисного железа, находящихся в равновесии при разных температурах, в формулу закона действия масс:

$$K_{\text{FeO}} = \frac{(\text{FeO})^4 (\text{O}_2)}{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^2} \quad (\text{табл. 3})$$

Из значений  $K_{\text{FeO}}$  может быть вычислена теплота реакции  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{FeO} + \text{O}_2$ ; если она ( $H^\circ$ ) не зависит в заметной степени от температуры, — что верно только в грубом приближении, то при нанесении на диаграмму  $\ln K_p$  по обратным величинам

Таблица 2

| Т, °C ± 3° | Время в часах | Весовые % |                                |
|------------|---------------|-----------|--------------------------------|
|            |               | FeO       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1430       | 23            | 3,32      | 8,88                           |
| 1400       | 10            | 3,20      | 9,02                           |
| 1300       | 2             | 5,40      | 6,56                           |
| 1300       | 4             | 3,71      | 8,44                           |
| 1300       | 8             | 2,88      | 9,37                           |
| 1300       | 16            | 2,42      | 9,89                           |
| 1300       | 24            | 2,41      | 9,90                           |
| 1300       | 48            | 2,34      | 9,98                           |
| 1300       | 48            | 2,37      | 9,95                           |
| 1200       | 2             | 6,50      | 5,32                           |
| 1200       | 7             | 4,32      | 7,76                           |
| 1200       | 16            | 2,52      | 9,77                           |
| 1200       | 24            | 1,92      | 10,27                          |
| 1200       | 37            | 1,65      | 10,75                          |
| 1200       | 49            | 1,59      | 10,82                          |
| 1100       | 2             | 7,75      | 3,92                           |
| 1100       | 6             | 5,80      | 6,11                           |
| 1100       | 13            | 4,86      | 7,21                           |
| 1100       | 19            | 4,15      | 7,95                           |
| 1100       | 32,5          | 3,70      | 8,46                           |
| 1100       | 48            | 2,43      | 9,88                           |
| 1100       | 240           | 0,98      | 11,50                          |

Таблица 3

| Т, °C | Давление O <sub>2</sub> в атм. | FeO в % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в % | $K_{\text{FeO}}$ |
|-------|--------------------------------|---------|------------------------------------|------------------|
| 1400  | 0,2                            | 3,20    | 9,02                               | 1,055            |
| 1300  | 0,2                            | 2,35    | 9,97                               | 0,246            |
| 1200  | 0,2                            | 1,59    | 10,82                              | 0,0439           |

абсолютной температуры получится прямая линия согласно отношению:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{H^\circ}{RT^2},$$

что после интегрирования дает:

$$\ln Kp = \frac{H^\circ}{RT_h} + C,$$

где  $R$  — газовая постоянная в калориях на  $1^\circ\text{C}$ /моль.

Фиг. 3 представляет диаграмму построения  $\lg Kp_{\text{O}_2}$  по обратным величинам абсолютной температуры, а табл. 4 дает вычисленные и наблюдаемые значения  $Kp_{\text{O}_2}$ .

Таблица 4

| $t, ^\circ\text{C}$ | Константы диссоциации $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |               |                                    |                                    |
|---------------------|-----------------------------------------------|---------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                     | $Kp_{\text{O}_2}$                             | $1/T, ^\circ$ | $\lg Kp_{\text{O}_2}$ ,<br>наблюд. | $\lg Kp_{\text{O}_2}$ ,<br>вычисл. |
| 1400                | 1,055                                         | 0,000597      | 0,0232                             | —                                  |
| 1300                | 0,246                                         | 0,000636      | -0,6091                            | —                                  |
| 1200                | 0,0439                                        | 0,000679      | -1,3575                            | -1,367                             |
| 1100                | 0,00502                                       | 0,000729      | —                                  | -2,299                             |
| 1000                | 0,000398                                      | 0,000786      | —                                  | -3,400                             |
| 900                 | 0,0000138                                     | 0,000854      | —                                  | -4,86                              |
| 800                 | 0,000000302                                   | 0,000933      | —                                  | -6,52                              |

Средняя теплота образования между 1300 и  $1400^\circ$  вычисляется по формуле:

$$H = \ln KpRT_h = +74,1 \text{ кж-кал.}$$

74,1 кж-кал требуются для реакции  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{FeO} + \text{O}_2$ , или, иначе, 37,05 кж-кал освобождаются на каждый моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образовавшийся при окислении FeO при температурах между 1300 и  $1400^\circ$ . Эта величина может быть сопоставлена с величиной, вычисленной по теплоте образования и молярной теплоемкости FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{O}_2$ .

Теплота образования (при  $25^\circ$ ):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = -198,5 \text{ кж-кал; FeO} = -64,3 \text{ кж-кал}^*.$$

Таким образом, 69,9 кж-кал выделяются на моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образованный при  $25^\circ$ .

\* Величины теплот образования для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и FeO, приводимые в литературе, расходятся на несколько килокалорий. Величины, принятые автором, — самые новые (4, стр. 115).

Примем средние удельные теплоты для вступающих в реакцию веществ и для продуктов реакции (2, стр. 374):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 56,7 \text{ кал/град/моль}$$

$$\text{FeO} = 14,4 \quad \gg$$

$$\text{O}_2 = 7,2 \quad \gg$$

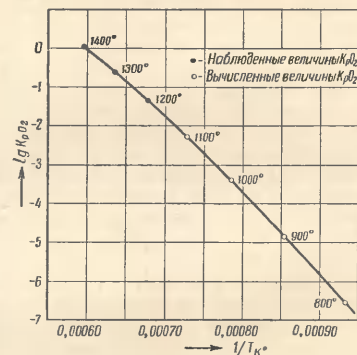
Тогда теплота образования при  $1350^\circ$ , вычисленная исходя из теплоты в 69,9 кж-кал при  $25^\circ$ , получается равной приблизительно 37,6 кж-кал, что сравнимо с 37,05 кж-кал, вычисленными по данным равновесия. Эти два значения средней теплоты образования при  $1300$ — $1400^\circ$  удивительно

близки между собой, принимая во внимание, что значения для удельной теплоты и для теплоты образования окислов железа лишь весьма приблизительно. Такие различия между двумя определениями теплот образования, могущие существовать на самом деле, повидимому, отражают степень отклонения от идеальной нормы понижения железа в базальтовом расплаве. Выходит, что малые количества железа в силикатных расплавах должны вести себя в первом приближении как идеальные растворы.

Были вычислены теплоты образования при более низких температурах и отсюда выведены значения  $Kp_{\text{O}_2}$  для температурного промежутка  $1200$ — $800^\circ$ . Полученное значение  $Kp_{\text{O}_2}$  при  $1200^\circ$  весьма близко к определенному экспериментально. Вычисленные значения приведены в табл. 4 и вместе с измеренными нанесены на фиг. 3.

#### Нагревание базальтового потока от поверхностного окисления

Окисление закислого железа в окисное должно сообщать базальту тепло и до некоторой степени поддерживать высокую температуру и расплавленной лаве. Некоторые наблюдатели сообщают о заметно большей яркости цвета раскаленного базальта,



Фиг. 3. Константа равновесия  $Kp_{\text{O}_2}$  как функция температуры.

когда на него дует ветер, — явление, аналогичное большей яркости раскаленного угля, когда на него дуют\*. Большая яркость приписывалась ускоренному окислению в базальт FeO.

Это явление может быть исследовано с количественной стороны. При 1200° на моль Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующийся из FeO, выделяется приблизительно 41 ккал. Если примем, что в базальте, богатом железом, содержится приблизительно 11,5% железа, подсчитанного как FeO, то в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> окислится около 10% FeO. От одного до полутора процентов FeO останется в расплаве, если он находится в равновесии с кислородом воздуха.

Каждый грамм расплава будет содержать 0,00139 молей FeO, которая при окислении сообщит расплаву 28,5 ккал. Теплоемкость расплава равна приблизительно 0,356 ккал-г на 1° (6, стр. 235). Если нет потери тепла, то выделившегося тепла будет достаточно для поднятия температуры расплава приблизительно на 80°, т. е. на заметную величину.

Быстрого выделения тепла, однакоже, не происходит. Рассмотрение фиг. 1, характеризующей скорость превращения FeO в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показывает, что для превращения всей FeO в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в слое лавы толщиной только в 1 см, находящемся в соприкосновении с воздухом, требуется несколько часов. Данные равновесия, представленные на фиг. 1, были получены на образцах в конических тиглях с поверхностью около 1 см<sup>2</sup>, соприкасающейся с воздухом. Очевидно, что самая большая скорость окисления и нагревания получается при начале окисления, когда в расплаве находится наибольшее количество FeO. По кривым на фиг. 1 можно подсчитать, что при начале окисления выделяется приблизительно 0,005 ккал-сек с поверхности в 1 см<sup>2</sup> при 1200°. При 1300° на 1 см<sup>2</sup> поверхности выделяется в секунду около 0,01 ккал. Скорость выделения тепла быстро уменьшается в немногие первые минуты.

В это же самое время, однако, расплав будет охлаждаться и вследствие радиации и вследствие теплопроводности. Скорость потери тепла через радиацию на см<sup>2</sup>/сек может быть вычислена согласно закону Стефана — Больцмана о радиации черного тела:

$$E = \alpha T^4,$$

где  $T$  — абсолютная температура и  $\alpha = 5,69 \times 10^{-5}$  эрг на см<sup>2</sup> × сек<sup>-1</sup> × градус<sup>-4</sup>.

По этой формуле получается, что поток лавы при 1300° теряет 8,34 ккал на см<sup>2</sup>/сек, при 1200° — 6,41 ккал, а при 1100° — 4,82 ккал на см<sup>2</sup>/сек. Таким образом, наряду с увеличением количества тепла вследствие окисления на 0,07 ккал при 1300° и на 0,005 ккал при 1200°, будет происходить потеря тепла только вследствие радиации в количествах 8,34 и 6,41 ккал на см<sup>2</sup>/сек. Маловероятно,

\* Устное сообщение Х. Стирна.

таким образом, чтобы при окислении железа на поверхности лавы атмосферным кислородом получалось значительное нагревание. В лучшем случае будет очень немного уменьшена скорость охлаждения.

Наблюдавшаяся большая яркость света от раскаленного базальта, на который дует ветер, вряд ли может получаться благодаря выделению тепла при окислении железа.

### Применение константы равновесия $K_{P_{O_2}}$ в экспериментальной геологии

В лабораторных исследованиях систем железосодержащих систем до сих пор исключительно изучались системы, в которых железо было существенно только окисным или только закисным. Мало известно экспериментов, в которых окислы железа брались в пропорциях, примерно соответствующих тем, которые имеются в магмах.

Константы диссоциации, приведенные в табл. 4, представляют возможность вычислить парциальное давление кислорода, наличие которого над расплавом породы необходимо для поддержания заданного отношения закисного железа к окисному при данной температуре\*. Предположим, например, что, имея образец NM-5 (см. анализ, столбец 2 табл. 1), желают плавить эту породу при 1400°, сохраняя 9,94% FeO и 1,60% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это соответствует 8,87 молекулярным процентам FeO и 0,64 молекулярным процентам Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти величины с величиной  $K_{P_{O_2}}$  при 1400° подставляют в формулу закона действия масс и вычисляют парциальное давление кислорода:

$$K_{P_{O_2}} = \frac{(FeO)^4 (O_2)}{(Fe_2O_3)^2};$$

$$O_2 = \frac{(0,64)^2 \cdot 1,055}{(8,87)^4} = 7,07 \times 10^{-5} \text{ атм.}$$

Подобным же образом может быть определено давление кислорода для более низких температур. Соответственные величины приведены в табл. 5.

Из приведенных данных следует, что при более низких температурах требуются соответственно низкие давления O<sub>2</sub> для сохранения постоянного отношения между закисным и окисным железом.

При этих вычислениях предполагалось, что активности закисного и окисного железа пропорциональны их концентрации.

\* Прямая содержания FeO определяется появлением металлического железа, как показано Н. Л. Боуэном и Н. Ф. Шерером (1).

Это предположение весьма близко, конечно, к истине при низких концентрациях железа, получающихся в расплавах горных пород. Предполагалось далее, что растворимость кислорода в расплаве горной породы, так же как и активность кислорода, прямо пропорциональна парциальному давлению кислорода над расплавом. Это также должно иметь место, если в вычисления вводятся чрезвычайно низкие давления кислорода.

Таблица 5

| t, °C | Парциальное давление кислорода для сохранения 9,94% FeO и 1,60% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в образце NM-5 в атм |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1400  | $7,07 \times 10^{-5}$                                                                                               |
| 1300  | $1,65 \times 10^{-5}$                                                                                               |
| 1200  | $2,94 \times 10^{-6}$                                                                                               |
| 1100  | $3,36 \times 10^{-7}$                                                                                               |
| 1000  | $2,66 \times 10^{-8}$                                                                                               |
| 900   | $9,25 \times 10^{-10}$                                                                                              |
| 800   | $2,02 \times 10^{-11}$                                                                                              |

В принципе соотношения между концентрациями O<sub>2</sub>, FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, описанные выше, имеют значение только для вполне расплавленной силикатной системы. Надо было бы думать, что ниже температуры появления твердых фаз — с железом или без него — фактические отношения окислов железа будут заметно отклоняться от вычисленных при предположении вполне жидкой системы. Но этого на самом деле нет. Наблюдаемые величины отношения окислов железа, определенные для образца NM-5 при 1200°, весьма близки к величинам, вычисленным для этой температуры по данным измерений при 1300° и 1400°, когда образец был целиком расплавлен. (Вычисленное значение  $\lg K_{FeO} = -1,367$ , наблюдаемое при 1200° =  $-1,3575$ .) Кристаллизация NM-5 начинается при  $1285 \pm 5^\circ$ , при 0,2 атм давления кислорода, с появлением магнетита, богатого магнием. Несколько процентов магнетита находятся в расплаве при 1200°; при этой же температуре появляется кальциевый полевой шпат. Гиперстен появляется при 1170°, и при 1140° уже около 70% расплава находится в закристаллизованном виде. Тем не менее отношение окислов железа при температурах от 1140 до 1400° согласуется с вычисленными значениями почти в пределах ошибки экспериментального определения.

Это замечательное совпадение, не ожидавшееся в таких пределах температур, является, повидимому, результатом двух факторов: 1) окислы железа имеют тенденцию осаждаться примерно в тех стехиометрических отношениях; 2) соединения силикатов железа и окислов железа образуют замечательную серию твердых растворов; в ходе кристаллизации постоянно меняется состав ранее образованных кристаллов. Показано, что рано образовавшийся «магнетит» не совсем того же состава, как магнетит, образовавшийся позже. Магний входит в его состав в неожиданной степени. (В следующей статье будут приведены дальнейшие данные о ходе кристаллизации базальта в лабораторных условиях.) В результате широкого образования твердых растворов и взаимодействий между кристаллами и жидкостью, имеющих место в силикатных системах, значение удаления некоторых компонентов из расплава вследствие кристаллизации сводится к минимуму. В результате получается, что исследование отношений закислого железа к окислому в свежих изверженных породах дает возможность вычислить то парциальное давление кислорода, при котором кристаллизовался расплав, предполагая, что можно дать достаточно обоснованное определение температуры кристаллизации.

### Вычисленное содержание H<sub>2</sub> в летучих Халемаумау

Отношение окиси — закиси железа в закаленных лавах дает полезные сведения о составе газов, находящихся в равновесии с лавами незадолго до их затвердевания.

Очевидно, что парциальное давление кислорода, находящегося в равновесии с окислами железа, должно быть в равновесии с общим давлением летучих, растворенных в расплаве, так что если можно получить надежное определение общего давления летучих, то отсюда могут быть получены и сведения о газовом составе.

Песомненно, что вода является главнейшим летучим в расплавах изверженных пород. Это обстоятельство, в связи с тем, что имеются в настоящее время превосходные данные об условиях соотношения между H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, делает воду идеальным летучим для выяснения отношений окислов железа в изверженных породах.

Значения  $\lg KO_2$  для равновесия  $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ ,

$$\text{где } KO_2 = \frac{(H_2O)^2}{(H_2)^2 (O_2)},$$

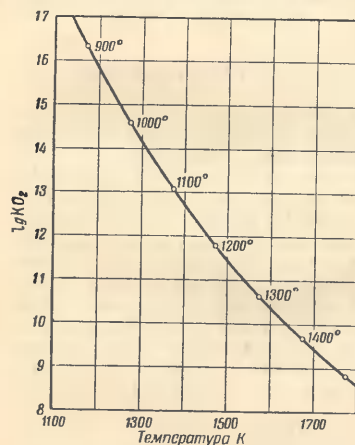
получены из результатов работы Двайера и Ольденберга (3) и нанесены на фиг. 4. Значения эти приведены в табл. 6.

Парциальное давление кислорода, получающееся вследствие диссоциации воды при давлении в 1 атм, было вычислено из

Таблица 6

| Константа равновесия $\text{KO}_2$ для<br>$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ |                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $t, ^\circ\text{C}$                                                                                         | $\text{KO}_2$         |
| 900                                                                                                         | $2,19 \times 10^{16}$ |
| 1000                                                                                                        | $3,72 \times 10^{14}$ |
| 1100                                                                                                        | $1,18 \times 10^{13}$ |
| 1200                                                                                                        | $7,41 \times 10^{11}$ |
| 1300                                                                                                        | $4,47 \times 10^{10}$ |
| 1400                                                                                                        | $4,57 \times 10^9$    |
| 1500                                                                                                        | $6,46 \times 10^8$    |

величин константы равновесия в пределах температур 900—1500° (см. первую строчку табл. 7). Действие высоких давлений на диссоциацию воды может быть легко вычислено, если принять, что

Фиг. 4.  $\text{KO}_2$  для реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 

при более высоких давлениях водяного пара отношение общего давления  $\text{H}_2\text{O}$  пропорционально концентрациям  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , что верно в первом приближении.

Пусть  $\alpha$  = парциальному давлению  $\text{O}_2$ ;  $1 - 2\alpha$  = парциальному давлению  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\alpha$  = парциальному давлению  $\text{H}_2$ ;  $1 + \alpha$  = общему давлению газа.

$$\text{Давление } \text{H}_2\text{O} = \frac{1 - 2\alpha}{1 + \alpha} Pt;$$

$$\text{давление } \text{O}_2 = \frac{\alpha}{1 + \alpha} Pt;$$

$$\text{Давление } \text{H}_2 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} Pt.$$

$$K = \frac{(\text{H}_2\text{O})^2}{(\text{H}_2)^2 (\text{O}_2)} = \frac{\left(\frac{1 - 2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2 Pt^2}{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2 Pt^2 \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) Pt}.$$

Пренебрегая малым влиянием на общее давление воды диссоциации, имеем:

$$Kt = \frac{1}{4\alpha^3 Pt},$$

$$PO_2 = \frac{Pt}{\sqrt[3]{4KtPt}},$$

Оказывается, таким образом, что в грубом приближении парциальное давление кислорода в воде возрастает в  $2/3$  раза против общего давления воды. Вычисленные величины давления кислорода при высоких общих давлениях летучих приведены в табл. 7.

Вулканические эманации не состоят, конечно, целиком из воды. Они содержат также  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  и т. д., и парциальное давление кислорода на самом деле будет отличаться от вычисленного для чистой воды в зависимости от количеств других присутствующих компонентов.

Нет необходимости знать количества всех составляющих газа. Количество  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в газе определяют количество присутствующего  $\text{O}_2$ , вне зависимости от других компонентов, считая, конечно, что компоненты газа находятся в равновесии.

Из рассмотрения базальтов Халемаумау можно сделать некоторый вывод о содержании водорода в вулканических эманациях. Вычисления показывают, что типичный свежий базальт Халемаумау, примерно с 1,40%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 9,90%  $\text{FeO}$ , охлаждался, находясь в равновесном состоянии при парциальном давлении кислорода около  $2,36 \times 10^{-6}$  атм при 1200°. Это очень близко к давлению кислорода в  $2,94 \times 10^{-6}$  атм, вычисленному для базальта из Новой Мексики, образец № NM-5. Ко времени охлаждения эманация приближалась, по всей видимости, к равновесию с некоторым, низким, давлением содержавшихся в ней летучих. Давление содержавшихся в лаве летучих было, конечно, больше 1 атм, иначе базальтовый поток не вздувался бы и не пузырился, подобно пене. Но давление, с другой стороны, не могло превышать, по всей вероятности, и немногих десятков атмосфер, иначе можно было бы ожидать более мощной взрывной активности. При этом давлении в 10 атм для содержащихся в лаве летучих было бы очень резонным. Имея в виду это предположение, мы можем считать содержание водорода в летучих, считая, конечно, что летучие состоят главным образом из  $\text{H}_2\text{O}$  и что они должны иметь вычисленное давление  $\text{O}_2 = 2,36 \times 10^{-6}$  атм:

$$P^{2/3} \text{O}_2 = 2,36 \times 10^{-6} \text{ атм},$$

ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ  $O_2$  В АТМОСФЕРАХ  
 $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ 

| $t, ^\circ C$  | 900                   | 1000                  | 1100                  | 1200                  | 1300                  | 1400                  | 1500                  |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Давление в атм |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| 1              | $2,28 \times 10^{-6}$ | $8,77 \times 10^{-6}$ | $2,87 \times 10^{-5}$ | $6,96 \times 10^{-5}$ | $1,78 \times 10^{-4}$ | $3,80 \times 10^{-4}$ | $7,29 \times 10^{-4}$ |
| 10             | $1,09 \times 10^{-5}$ | $4,07 \times 10^{-5}$ | $1,33 \times 10^{-4}$ | $3,23 \times 10^{-4}$ | $8,26 \times 10^{-4}$ | $1,70 \times 10^{-3}$ | $3,38 \times 10^{-3}$ |
| 100            | $4,91 \times 10^{-5}$ | $1,89 \times 10^{-4}$ | $6,49 \times 10^{-4}$ | $1,50 \times 10^{-3}$ | $3,84 \times 10^{-3}$ | $8,20 \times 10^{-3}$ | $1,67 \times 10^{-2}$ |
| 1000           | $2,28 \times 10^{-4}$ | $8,77 \times 10^{-4}$ | $2,87 \times 10^{-3}$ | $6,96 \times 10^{-3}$ | $1,78 \times 10^{-2}$ | $3,80 \times 10^{-2}$ | $7,29 \times 10^{-2}$ |
| 2000           | $3,62 \times 10^{-4}$ | $1,39 \times 10^{-3}$ | $4,53 \times 10^{-3}$ | $1,10 \times 10^{-2}$ | $2,82 \times 10^{-2}$ | $6,02 \times 10^{-2}$ | $1,16 \times 10^{-1}$ |
| 3000           | $4,74 \times 10^{-4}$ | $1,82 \times 10^{-3}$ | $5,97 \times 10^{-3}$ | $1,52 \times 10^{-2}$ | $3,71 \times 10^{-2}$ | $7,91 \times 10^{-2}$ | $1,51 \times 10^{-1}$ |
| 4000           | $5,77 \times 10^{-4}$ | $2,22 \times 10^{-3}$ | $7,26 \times 10^{-3}$ | $1,76 \times 10^{-2}$ | $4,50 \times 10^{-2}$ | $9,61 \times 10^{-2}$ | $1,84 \times 10^{-1}$ |
| 5000           | $6,71 \times 10^{-4}$ | $2,57 \times 10^{-3}$ | $8,42 \times 10^{-3}$ | $2,04 \times 10^{-2}$ | $5,23 \times 10^{-2}$ | $1,12 \times 10^{-1}$ | $2,14 \times 10^{-1}$ |

Таблица 8

ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ  $O_2$  ДЛЯ ГАЗА С 0,463%  $H_2$   
(т. е. с приблизительным содержанием  $H_2$  в газе Халемауэу)

| $t, ^\circ C$  | 900                    | 1000                  | 1100                  | 1200                  | 1300                  | 1400                  | 1500                  |
|----------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Давление в атм |                        |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| 1              | $1,72 \times 10^{-11}$ | $1,01 \times 10^{-9}$ | $3,49 \times 10^{-8}$ | $5,08 \times 10^{-7}$ | $8,42 \times 10^{-6}$ | $8,23 \times 10^{-5}$ | $5,89 \times 10^{-4}$ |
| 10             | $7,92 \times 10^{-11}$ | $4,67 \times 10^{-9}$ | $1,48 \times 10^{-8}$ | $2,36 \times 10^{-7}$ | $3,90 \times 10^{-6}$ | $3,83 \times 10^{-4}$ | $2,61 \times 10^{-3}$ |
| 100            | $3,71 \times 10^{-10}$ | $2,48 \times 10^{-8}$ | $6,89 \times 10^{-8}$ | $1,09 \times 10^{-6}$ | $1,82 \times 10^{-5}$ | $1,80 \times 10^{-3}$ | $1,25 \times 10^{-2}$ |
| 1000           | $1,72 \times 10^{-9}$  | $1,01 \times 10^{-7}$ | $3,49 \times 10^{-6}$ | $5,08 \times 10^{-5}$ | $8,42 \times 10^{-4}$ | $8,23 \times 10^{-3}$ | $5,89 \times 10^{-2}$ |
| 2000           | $2,75 \times 10^{-9}$  | $1,60 \times 10^{-7}$ | $5,04 \times 10^{-6}$ | $8,07 \times 10^{-5}$ | $1,34 \times 10^{-3}$ | $1,31 \times 10^{-2}$ | $9,22 \times 10^{-2}$ |
| 3000           | $3,58 \times 10^{-9}$  | $2,10 \times 10^{-7}$ | $6,64 \times 10^{-6}$ | $1,05 \times 10^{-4}$ | $1,75 \times 10^{-3}$ | $1,72 \times 10^{-2}$ | $1,21 \times 10^{-1}$ |
| 4000           | $4,37 \times 10^{-9}$  | $2,55 \times 10^{-7}$ | $8,07 \times 10^{-6}$ | $1,28 \times 10^{-4}$ | $2,13 \times 10^{-3}$ | $2,07 \times 10^{-2}$ | $1,47 \times 10^{-1}$ |
| 5000           | $5,06 \times 10^{-9}$  | $2,87 \times 10^{-7}$ | $9,40 \times 10^{-6}$ | $1,43 \times 10^{-4}$ | $2,47 \times 10^{-3}$ | $2,43 \times 10^{-2}$ | $1,71 \times 10^{-1}$ |

черный морской ил — представляет пример битуминозного сланца, который разрабатывается на медь и содержит также заметные количества ванадия, мышьяка, сурьмы, молибдена, кадмия, серебра, золота и металлов платиновой группы [Чиссард и Моритц (3)]. Понятно, в какой мере исходная концентрация редких элементов в этих восстановительных средах является продуктом жизнедеятельности растений и животных и в какой степени она является продуктом последующих процессов распада и минерализации. Так или иначе, но во всяком случае выделение и фиксация редких элементов определялись по существу сильно восстановительными условиями, господствовавшими в этих осадках.

Концентрации редких элементов, описанные выше, позволяют предполагать, что осадочные месторождения, образовавшиеся в сильно окислительных или восстановительных условиях, заслуживают самого тщательного исследования на редкие элементы, количества которых при благоприятных обстоятельствах могут иметь промышленное значение как сами по себе, так и в виде побочного продукта при эксплуатации обычной руды. В особенности осадочные месторождения марганца представляют часто встречающуюся среду с высоким окислительным потенциалом, а углистые и битуминозные сланцы — среду с низким окислительным потенциалом. Те и другие могут оказаться очень важными источниками редких элементов, промышленное значение которых все время возрастает.

### Окислительный потенциал неводных сред

Теория и применение окислительного потенциала развивались все время на основе изучения реакций, протекающих в водных растворах, и практически пока ничего не было предпринято для развития и приложения теории к неводным средам. Вследствие того что большинство реакций, идущих в верхней зоне литосферы, несомненно, имеет «мокрый» характер, практическая возможность такого направления в развитии теории очень велика. Однако широкое поле магматических реакций не может быть в настоящее время удовлетворительно исследовано, так как значительные окислительные потенциалы, определенных в водных растворах при комнатных температурах, вряд ли можно экстраполировать до высоких температур и совершенно других условий в силикатном расплаве.

Реакции окисления и восстановления, несомненно, идут в магмах. Все магмы содержат в той или иной форме железо, водород и кислород, и равновесные реакции между двух- и трехвалентным железом и между водородом, кислородом и водой должны иметь большое значение для определения минералов, которые образуются при кристаллизации. Вообще говоря, магматическая

среда — среда восстановительная, так как в минералах, образующихся непосредственно при магматической кристаллизации, элементы, в общем, находятся на низших стадиях окисления, в каких они встречаются в природе. В плутонических породах, особенно в более основных, двухвалентное железо обычно преобладает над трехвалентным, и даже в вулканических породах, которые имели полную возможность запасти кислород, сохраняются в основном те же условия. Изверженные породы содержат часто трехвалентный титан; фиолетовый цвет и плеохроизм титаносодержащих авгитов указывает на присутствие иона  $Ti^{3+}$ . Наиболее восстановительной природной средой является, кстати сказать, та среда, в которой образовались метеориты, так как они содержат металлическое железо, оидрамит ( $CaS$ ) и добрезит ( $Cr_2FeS_4$ ). Исследование реакций окисления и восстановления в магматических средах представляет обширную и очень интересную проблему, но экспериментальные затруднения здесь чрезвычайно велики и теория развита весьма слабо.

### Окисление и восстановление в геохимическом цикле

Геохимический цикл в литосфере начинается с первичной кристаллизации магмы и протекает через изменение и выветривание изверженных пород, причем происходит перенос и отложение вещества. Далее цикл продолжается через диагенез и окаменение до метаморфизма все в большей и большей степени, пока, наконец, в результате процессов перешлавления и палингенезиса не произойдет регенерации магмы. Как всякий идеальный цикл, геохимический цикл может не реализоваться на практике. Он может задерживаться неопределенно долго на какой-нибудь стадии или изменять свое направление на обратное. Тем не менее он представляет полезную концепцию, на основании которой можно обсуждать различные задачи геохимии.

Процессы окисления и восстановления вполне определенно увязаны с различными стадиями геохимического цикла. Как было уже отмечено, магматическая среда есть среда сильно восстановительная, и породы, образовавшиеся при непосредственном затвердевании магмы, обычно весьма слабо окислены. Изменение и выветривание происходят на поверхности земли или вблизи нее, где присутствие свободного кислорода обуславливает высокий окислительный потенциал. На этой стадии достигается наиболее высокое состояние окисления. При диагенезе и окаменевании может наступать некоторая степень восстановления, особенно в осадках, богатых органическими веществами. Метаморфизм, особенно на более высоких степенях, вообще говоря, приводит к прогрессивному восстановлению, пока, наконец, вещество не будет переведено в исходные магматические условия. Несмотря на это, следы

окисления на поверхности земли могут сохраняться и в метаморфической части цикла, и часто высокая степень окисления метаморфических пород (которую легко обнаружить по высокому отношению  $Fe_2O_3$  к  $FeO$ ) является полезным указанием на первоначально осадочный характер породы.

Индийский университет,  
Блумингтон, Индиана.  
23 января 1948 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Allgeier R. J., Hafford B. C. and Juday C. Oxidation-reduction potentials and pH of lake waters and of lake sediments, *Wisconsin Acad. Sci. Trans.*, **33**, 115—132, 1941.
2. Chapman C. A. and Schweitzer G. K., Electrode potentials and free energy changes in Geology, *J. Geol.*, **55**, 43—47, 1947.
3. Cissarz A. and Moritz H. Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten und ihre geochemische Bedeutung, *Metallwirtschaft*, **12**, 134—136, 1933.
4. Goldschmidt V. M. Geochemie, *Naturwiss. Handwörterbuchs*, H, 4—19 (1933).  
— Rare elements in coal ashes, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1100—1102, 1935.
5. Hutchinson G. E., Deevey E. S. and Wollack A. The oxidation-reduction potentials of lake waters and their geological significance, *Nat. Acad. Proc.*, **25**, 87—90, 1939.
6. Leith C. K. and Mead W. J. Additional data on origin of lateritic iron ores of easter Cuba, *Am. Inst. Min. Met. Eng. Trans.*, **58**, 75—78, 1916.
7. Mason B. Some iron-manganese phosphate minerals and their alteration products with special reference to material from Varuträsk, *Geol. Fören Stockholm Förh.*, **63**, 117—175 (1941).
8. Щербина В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов. Докл. АН, **22**, 8, 508—511, 1939.
9. Z o B e l l C. E. Studies on redox potential of marine sediments, *Am. Ass. Petroleum Geol. Bull.*, **30**, 477—513, 1946.

БАТЛЕР Б. С.

## ВОЗМОЖНОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ВЫСОКОГО СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОГО ЖЕЛЕЗА В ИЗВЕСТНЯКОВЫХ КОНТАКТНЫХ ЗОНАХ\*

### Введение

Материалом для настоящей статьи послужило исследование рудных месторождений в районе Коттонвуд (штат Юта), отчет о котором подготавливается Геологической службой США. Профессор Адольф Кнопф прислал автору неопубликованные заметки о контактном метаморфизме, составленные им несколько лет назад. Он указывает на возможность окисления двувалентного железа углекислотой, освобождающейся из известняка, совершенно так же, как это было предположено автором. Он приводит одновременно и другие свои наблюдения, включенные частично в настоящую статью.

### Содержание окиси железа в известняковых контактных зонах

Не раз сообщалось о том, что многие контактово-метаморфические зоны известняков богаты железом. Эти соображения приобрели особенное значение после указания докторов Кемпа и Линдгрена на то, что этим зонам свойственен обычно андрадит — разновидность граната, содержащая большое количество железа. Несмотря на это, почти никто не обращал внимания на сравнительно большую величину отношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$  во многих контактных известняковых зонах, хотя это также совершенно очевидно, если судить по обилию в них минералов, содержащих окись железа, вроде андрадита, эпидота, гематита и магнетита. Окись железа содержится в контактных зонах известняков в отношении к большому количеству против закиси, чем это имеет место с одной стороны, в тех интрузивах, из которых, как предполагают, выделяются минерализующие растворы, и с другой стороны, в тех менее сильно метаморфизованных известняках, которые расположены дальше от контакта. Другими словами, зона, прилегающая к интрузиву, заметно обогащена окисью железа.

\* Butler B. S. A suggested explanation of the high ferric oxide content of limestone contact zones, *Econ. Geol.*, 18, 398—404, 1923.

### Источник и состав минерализующих растворов

Считается общепризнанным, что растворы, вызывающие контактный метаморфизм, происходят из той же магмы, что и породы, образующие интрузивы.

Состав растворов известен очень мало. В большинстве интрузивных пород преобладает закись железа, и только иногда количество окиси железа слегка превосходит количество закиси (1). Это наблюдается как на ранней, так и на поздней стадии магматической дифференциации интрузивов, и можно думать, что такое же отношение окислов железа сохраняется и в растворах, выделяющихся при кристаллизации интрузивов.

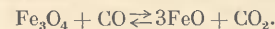
В настоящем исследовании предположено, что растворы, уходя из магмы, содержат закись железа в преобладающем количестве и что валентность окислов железа изменяется в контактной зоне; вместе с тем предложено рациональное объяснение этих изменений.

### Концентрация углекислоты в контактной зоне

Большое количество кальциевых и магниевых силикатов в контактных зонах известняков указывает на то, что минерализующие растворы энергично реагировали с карбонатами, выделяя в больших количествах свободную углекислоту. Присутствие периклаза ( $\text{MgO}$ ) в некоторых контактных зонах (2) заставляет предполагать диссоциацию карбонатов под влиянием одной температуры. По видимому, непосредственно после внедрения интрузива в контактных зонах известняков должна была происходить весьма значительная концентрация свободной углекислоты.

### Окисляющее действие высоких концентраций $\text{CO}_2$ на железо

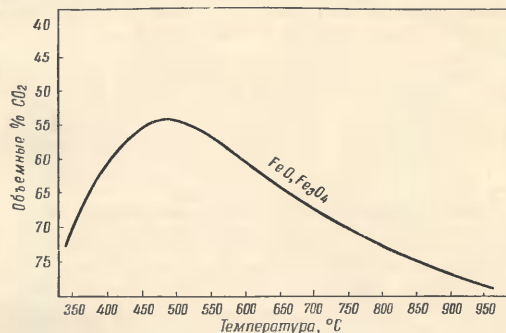
Система углерод — кислород — железо довольно хорошо изучена вследствие ее чрезвычайно большого значения для производства металлического железа. Детально разобрал ее Финдлей (3). Нам интересуют здесь равновесные отношения  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Фиг. 1 изображает равновесие между этими четырьмя окислами для случая реакции



Наиболее благоприятная температура для смещения равновесия влево равна  $490^\circ$ . Так как объем газов в обеих частях уравнения одинаков, то приведенная только что реакция не зависит от давления, и, следовательно, значение температуры ( $490^\circ$ ), при которой сдвигается равновесие в левую сторону, тоже не изменяется с изменением давления. Если концентрация  $\text{CO}_2$  достаточно

пелика, FeO будет окисляться в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При достаточно высокой концентрации и при подходящей температуре  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  будет восстановливаться до FeO.

Раствор, поступающий из магмы в известняк, должен пройти через зону, содержащую большие количества углекислоты, и при надлежащих температурных условиях закись железа в растворе будет частично окислена до окиси и выделена в виде минерала, содержащего окись железа.



Фиг. 1. Равновесные условия по Финделю для реакции  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ .

Передвигаясь дальше, раствор поступает в область более низких температур и, вероятно, более высоких концентраций  $\text{CO}_2$ , возникающих в результате восстановления  $\text{CO}_2$  при окислении железа; реакция должна пойти тогда в обратную сторону. В этой области низких температур окисное железо, таким образом, неустойчиво, и железо отсечется здесь в форме силикатов или карбонатов, содержащих закись железа. Любой окисел железа, который входил в состав известняка, претерпевает описанный здесь цикл превращений.

Кнопф указывает, что при контактном метаморфизме известняков только часть CaO связывается в виде силиката, большая его часть выносится вместе с  $\text{CO}_2$ . При переходе в области низких температур возникают при этом новообразования кальцита. Калкинс в личной беседе сообщил автору, что в районе Коттонвуда он замечал частичное замещение темных известковых сланцев белым кальцитом там, где известковый сланец обнаруживал явный метаморфизм. Когда, с другой стороны, в силу окружающих условий кремниевая кислота из раствора не может вступать в соеди-

нение с известняком и образовывать силикаты, то CaO перестает переходить в раствор, а кремниевая кислота, не образуя силикатов, наносится и, возможно, замещает ранее образовавшийся кальцит в виде кварца. Кнопф обращает внимание на многочисленность подобных замещений и на отсутствие каких бы то ни было объяснений этого явления.

### Температура образования контактных месторождений

Собственно говоря, мы не располагаем определенными данными для температуры образования контактных месторождений, но, поимидному, она должна быть ниже температуры инверсии кварца —  $573^\circ$ . В районе Коттонвуд (Юта) дайки, отходящие от главной интрузии, внедряются в известняк и затвердевают прежде завершения метаморфического процесса. И дайки, и известняк испытывают позднее действие растворов, образующих контактную зону. Кнопф наблюдал аналогичные отношения в районе Айрингтона. Такие же сообщения поступают из других районов. На основании сказанного весьма вероятно, что температура образования контактных зон близка к наиболее благоприятной для окисления FeO под действием  $\text{CO}_2$ .

### Восстановление окиси железа сернистыми соединениями

Выше нами показано, что в зоне благоприятной температуры  $\text{CO}_2$  может окислять часть закиси железа магматических эманаций и что по мере удаления от контакта некоторое количество железа восстанавливается под действием CO. Сера и ее соединения также способны восстанавливать окись железа, как это было показано в другой работе (4).

Наиболее благоприятная температура для сдвига реакции  $2\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + 2\text{O}_2$  вправо близка к  $400^\circ$  и, следовательно, значительно ниже температуры, наиболее благоприятной для окисления закиси железа углекислым газом. Мы не знаем значений оптимальной температуры для восстановления серой и ее соединений растворов окисного железа, но известно, что двуокись серы интенсивно восстанавливает их при температурах несколько ниже  $350^\circ$  (5).

Восстанавливающее действие соединений серы прибавляется к действию окиси углерода по мере охлаждения растворов, удаляющихся от периферии интрузива.

Образование  $\text{SO}_3$  и его взаимодействие с основаниями приводит к образованию сульфатов. Барит и ангидрит, встречающиеся в некоторых низкотемпературных месторождениях, образовались, вероятно, в результате подобных реакций (6).

### Взаимоотношения минералов, содержащих окись железа, с сульфидами

В любых контактных месторождениях минералы, содержащие окись железа, образуются, как правило, раньше сульфидов. Там, где сульфиды сильно развиты, соединения окисного железа не образуются, а ранее образовавшиеся оказываются корродированными. На ранних стадиях минерализации минералы, содержащие окись железа, и сульфиды образовывались, вероятно, одновременно, но сульфиды откладывались дальше от контакта и при более низких температурах.

Имеется, повидимому, узкая область условий, в которой устойчивы и сульфиды и минералы с окисью железа, и когда они встречаются вместе, то нормальный порядок выделений будет такой: после силикатов трехвалентного железа окислов и минералов с закисным железом выпадают сульфиды, силикаты и карбонаты закисного железа, а при низких температурах — сульфаты. Этот порядок изменяется на обратный сравнительно редко. В последнем случае вокруг зерен сульфида и в виде жил в нем образуется магнетит (6). Обратный порядок выделения минералов может быть вызван временным повышением температуры. Когда автор прослеживал жилы внутри и за пределами контактной зоны, то он наблюдал, как по мере обогащения минералами с трехвалентным железом быстро убывает количество сульфидов, особенно сульфидов свинца, цинка и меди. Существуют ценные месторождения, в которых сульфиды сопровождаются большими количествами минералов, содержащих окись железа, но в большинстве случаев, по наблюдениям автора, сульфиды выделялись здесь значительно позже, чем минералы окисного железа. Месторождения с одновременным выделением минералов обоих типов образовывались, повидимому, в очень узкой области температур, и они, таким образом, должны резко переходить в более бедные или богатые минералами массы, образовавшиеся соответственно при более высоких или более низких температурах.

Магмы внедряются при очень разнообразных температурах, причем изменяется характер минералообразования. Они могут иногда внедряться при таких низких температурах, что на примыкающих к ним известняках едва можно заметить какие-либо изменения.

В некоторых месторождениях преобладают минералы, содержащие закисное железо. Несмотря, однако, на такие отклонения, большинство контактных месторождений имеет, повидимому, историю, изложенную выше.

Реакции, приводящие к образованию контактных месторождений, представляют по существу чисто химическую проблему.

Мы располагаем целым рядом данных по системе углерод — кислород — железо. Если физико-химик прибавит еще один компонент, серу, и даст нам решение этой задачи, то это будет весьма ценным вкладом в теорию генезиса рудных месторождений.

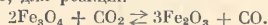
### ЛИТЕРАТУРА

1. Clarke F. W. and Washington H. E. The Average Chemical Composition of Igneous Rocks, *Nat. Acad. Sci.*, 8 (5), 415—468, 1922.
2. Rogers A. F. *Am. J. Sci.* (4), 46, 581—586, 1918. Calkins F. C., *U. S. G. S. Prof. Paper* III, 243, 1920.
3. Findley A. The Phase Rule and Its Applications, 313, Longmans Green and Co.
4. Butler B. C. Primary Sulphate Minerals in Ore Deposits, *Econ. Geol.*, 14, 581, 1919.
5. Tobleman H. A. and Potter J. A. *Amer. Inst. Mon. Eng. Bull.*, 146, 475, 1919.
6. *U. S. G. S. Prof. Paper*, 80, 84 and plate 23.

ХОЛИ ДЖ. Е. и РОБИНСОН С. К.

О ПРЕДПОЛАГАЕМОМ ОКИСЛЕНИИ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  УГЛЕКИСЛОТОЙ\*

*Краткое содержание.* Сопоставлены термодинамические данные, имеющиеся в литературе, для реакции



Проведены вычисления константы равновесия и дана приближенная величина равновесного отношения  $\text{CO}_2 : \text{CO}$ . Из этих данных выведено заключение, что окисление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углекислотой,  $\text{CO}_2$ , при температурах 200 и 500° возможно только тогда, когда отношение  $\text{CO}$  к  $\text{CO}_2$  меньше  $1 : 10^{12}$  и  $1 : 10^7$  соответственно. Эти отношения показывают, что реакция стремится идти необратимо влево и что, следовательно, окисление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  под действием  $\text{CO}_2$  в высшей степени маловероятно и не может быть причиной образования гематита вблизи или на контакте с известняком.

## Введение

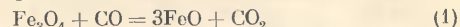
Для объяснения происхождения рудных месторождений геологи часто вынуждены прибегать к рассмотрению химических процессов, наиболее вероятных в любом данном случае и наиболее хорошо согласующихся с результатами полевых наблюдений. Многое можно сказать в пользу развития гипотез и изображений простыми уравнениями химических условий выделения данного минерала. Всегда, однако, следует проверять при этом правильность предполагаемых реакций или, по крайней мере, быть уверенным в том, что эти реакции вероятны или возможны с точки зрения термодинамики.

Необходимость и значение получения более точных данных по физической химии минералов и по термодинамическим характеристикам реакций, протекающих при минералообразовании, особенно наглядно показаны в относительно недавней работе Фауста и Каллехена (6) о происхождении доломита и магнезита. В особенности же очевидно это в отношении того безвредного уравнения, посредством которого некоторые авторы выражают способность углекислоты окислять  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до окиси железа при одновременном образовании  $\text{CO}$ .

Внимание геологов на возможность такого процесса было обращено Б. С. Батлером (4) еще в 1923 г., когда он с помощью этого процесса попытался объяснить высокое содержание окиси железа

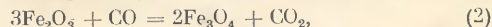
в приконтактных зонах известняков. Хотя Батлер не настаивает на реальном образовании минерала гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в этих зонах и говорит лишь о силикатах, содержащих трехвалентное железо, и о неизвестных «минералах, состоящих из окиси железа», тем не менее это объяснение повторяется в последние годы многими авторами, например Джильбертом (8) и Смитрингелом (13), и позднее приводится Робертсом и Бартли (12) в связи с появлением гематита на контактах с известняками у озера Стирок, Онтарио. Последний случай представляет собой одно из главных оснований этой теории. В работе Батлера воспроизведена часть диаграммы состояния, заимствованная у Финдлея (7), где представлены равновесные отношения окислов  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  при разных температурах. Эта диаграмма была впервые построена Бауром и Глесснером (1).

Хотя уравнение равновесной реакции



не содержит фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Батлер делает вывод, что при обратном ходе этой реакции и при достаточно большой концентрации  $\text{CO}_2$  окисное железо, пройдя через стадию магнетита, окислится полностью в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

С другой стороны, Мезон (10) в своем исследовании системы  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , рассматривая реакцию:



утверждает, что «по имеющимся экспериментальным данным равновесное состояние для этой реакции лежит очень далеко вправо, вследствие чего ее можно считать *практически необратимой*» (курсив авторов).

Что же, можно спросить, должен делать геолог, стремящийся разобраться в огромном количестве новых литературных данных с такими противоположными взглядами? Какой из них прав? Или следует прибегнуть опять к известной отговорке и успокоиться на том, что опыт не может воспроизвести природных условий и что почти любое явление может произойти в «геологической химии»?

Отвечать на этот вопрос нелегко, но целесообразное изучение соответствующей литературы может дать интересные результаты. Прежде всего следует ответливо представлять себе разницу в процессах, описываемых уравнениями (1) и (2). Условия равновесия для одного из них вовсе не обязательны для другого, хотя  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и содержит некоторое количество трехвалентного железа. Затем следует иметь в виду, что результаты физико-химического исследования систем, содержащих твердую и газовую фазы, применимы именно к этим системам и не могут быть непосредственно перенесены на системы, содержащие те же вещества в жидком и газообразном состоянии.

\* Hawley J. E. and Robinson C. The supposed oxidation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by carbon dioxide, *Econ. Geol.*, **43**, 7, 603—609. 1948.

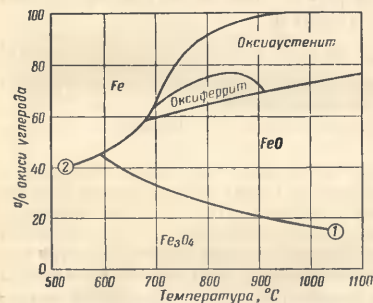
### Равновесие $\text{Fe}_3\text{O}_4$ — $\text{FeO}$

В своем исследовании равновесных состояний при восстановлении окиси железа Рэлстон (11) довольно неожиданно, имея в виду позднейшие геологические работы, обращает внимание на старую работу Баура и Глесснера и на их «знаменитую неверную диаграмму, вошедшую в большое число руководств по металлургии...» и, мы можем добавить, по геологии. По поводу этой диаграммы Рэлстон говорит следующее:

«В пределах температур от 700 до 950° равновесные составы газов по этой диаграмме удовлетворительно согласуются с результатами более поздних работ. При низких же температурах Баур и Глесснер при составлении диаграммы допустили грубые ошибки, и в обоих случаях их кривые  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  :  $\text{FeO}$  и  $\text{FeO}$  :  $\text{Fe}$  имеют неправильный ход».

Именно на низкотемпературную область, около 490°, Батлер и указывал, как на наиболее благоприятную для смещения равновесия влево по уравнению (1), причем требуется только определенная величина отношения  $\text{CO}_2$  :  $\text{CO}$ , а абсолютное давление газов не имеет значения.

Более правильная диаграмма равновесия между окислами углерода и железа, полученная Рэлстоном, частично приведена на



Фиг. 1. Диаграмма равновесия для окислов железа и углерода.

Выше 600° (фиг. 1)  $\text{FeO}$  устойчиво в смеси газов из 40%  $\text{CO}$  и 60%  $\text{CO}_2$ , но при более высоких температурах для восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{FeO}$  требуется меньшее количество  $\text{CO}$  или, следовательно, необходимо большее количество  $\text{CO}_2$  для окисления  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Ошибки, замеченные Рэлстоном в диаграмме Баура — Глесснера, не изменяют, однако, общего вывода, использованного Бат-

лером, о том, что при надлежащем отношении количеств  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  вместо  $\text{Fe}$  или  $\text{FeO}$  устойчивую фазу в области температур от 400 до 600° представляет магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Правильность этого вывода широко подтверждается многочисленными месторождениями магнетита на контактах или вблизи контактов с известняками.

### Равновесие $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$ с окислами углерода

Основная ошибка была сделана Батлером на следующем этапе его рассуждений: она заключается в предположении, что если  $\text{CO}_2$  даже в присутствии значительных количеств  $\text{CO}$  окисляет железо и его закись до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , то при больших количествах  $\text{CO}_2$  окисление должно идти дальше и заканчиваться образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

По этому поводу Рэлстон (11, стр. 305) пишет:

«На одной из диаграмм... не нанесено поле устойчивости  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для практических целей процесс восстановления окиси железа до магнетита окисью углерода или водородом (уравнение 2) можно считать необратимым, так как равновесная смесь газов содержит примерно только одну часть окиси углерода или водорода на миллион. Линия, отделяющая поле окиси железа, практически, таким образом, совпадает с горизонтальной осью координат (фиг. 1.) и так близко к ней расположена, что не может быть представлена на чертеже».

Такое же заключение о необратимости этой реакции было сделано Девисом (5) при обсуждении вопроса о восстановлении гематита до магнетита водородом или окисью углерода. Девис замечает по этому поводу:

«Реакция, приводящая к образованию магнетита из гематита, практически необратима, т. е. ни  $\text{CO}_2$ , ни вода не могут заметно окислять магнетит при температурах обжига руды, т. е. при 400—650°».

Более поздняя работа Мезона подтверждает этот вывод, хотя ни один из вышеупомянутых авторов не пытался обосновать его никакими бы то ни было расчетами или сопоставлением термодинамических данных. Авторы настоящей работы решили восполнить этот пробел.

Просмотр соответствующей литературы в поисках необходимых данных показал, что опубликованные значения для таких величин, как, например, теплота образования ( $\Delta H$ )  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , настолько сильно расходятся, что вычисленные по ним константы равновесия могут представлять даже величины разного порядка. Значения этих расхождений обсуждений будут ниже.

Брей (2) опубликовал вычисленные им значения свободной энергии ( $\Delta F$ ) и константы равновесия ( $K$ ) для реакции (2), идущей при температурах 25 и 700°. Его данные,  $\Delta F_{25^\circ}^\circ = -9010 \text{ кал}$  и  $\Delta F_{700^\circ}^\circ = -5840 \text{ кал}$ , будучи подставлены в уравнение:

$\Delta F_{700^\circ} = -RT \ln K$  (где  $R$  — газовая постоянная  $= 1,985 \text{ кал/град}$  и  $T$  — абсолютная температура реакции), дают для констант равновесия следующие значения:  $K_{25^\circ} = 10^{6,55}$  и  $K_{700^\circ} = 20$ . Отрицательные значения  $\Delta F$  должны дать значения  $K$  больше единицы и, следовательно, реакция должна протекать справа налево (в сторону  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) при обеих температурах.

Если произведение активностей компонентов, стоящих в левой части уравнения, разделить на произведение активностей компонентов в правой его части, принять это частное за

$$K, \left[ K = \frac{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 \cdot a_{\text{CO}_2}}{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^3 \cdot a_{\text{CO}}} \right].$$

и далее, если приравнять активности твердых кристаллических компонентов к 1, то  $K$  становится равным  $\frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}}}$ . Следующее приближение — допущение эквивалентности активностей обоих газов и их парциальных давлений — позволяет определить приближенные значения концентрации газов в состоянии равновесия.

Таким образом, если при  $25^\circ$

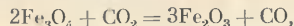
$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 10^{6,55},$$

то это значит, что отношение  $\text{CO}_2$  к  $\text{CO}$ , необходимое для того, чтобы реакция шла вправо (т. е. в сторону окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), должно быть больше, чем миллион к одному. При  $700^\circ \text{C}$  это отношение падает до 20 : 1 — исключительно низкого по сравнению с вычислениями, приводимыми ниже. Однако, даже при таком низком отношении  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  как 20 : 1, окисление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  углекислым газом термодинамически невероятно.

В природных условиях температура реакции (2) может колебаться от 0 до  $500^\circ$ . Для термохимического расчета ее в этой области были использованы значения  $\Delta F$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , приведенные Рэлстоном (11), и значения  $\Delta F$  для  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , полученные из других источников.

Величина  $\Delta F$  для реакции, идущей влево, равна сумме  $\Delta F$  для компонентов левой части уравнения минус сумма  $\Delta F$  для компонентов его правой части.

При  $25^\circ \Delta F$  для реакции, идущей влево по уравнению



равна:

$$\Delta F = [2(-241550) + (-94260)] - \\ - [3(-173050) + (-32510)] = -25700.$$

Эта величина используется, как было сказано выше, для вычисления  $K$  реакции и отношения  $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ . Исходные данные и результаты вычислений приведены в табл. 1.

Таблица 1

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\Delta F \text{ CO}$ | $\Delta F \text{ CO}_2$ | $\Delta F \text{ Fe}_2\text{O}_3$ | $\Delta F \text{ Fe}_3\text{O}_4$ | $\Delta F$ реакции влево | $K$         | $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ |
|---------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------------------|
| 25                  | -32510                | -94260                  | -173050                           | -241550                           | -25700                   | $10^{18,9}$ | $10^{-18,9}$                            |
| 100                 | -34004                | -94400                  | -168380                           | -235415                           | -26050                   | $10^{15,3}$ | $10^{-15,3}$                            |
| 200                 | -36170                | -94590                  | -162192                           | -227800                           | -27440                   | $10^{12,7}$ | $10^{-12,7}$                            |
| 300                 | -38280                | -94750                  | -156230                           | -220100                           | -27980                   | $10^{10,7}$ | $10^{-10,7}$                            |
| 400                 | -40440                | -94900                  | -150688                           | -212980                           | -28360                   | $10^{9,2}$  | $10^{-9,2}$                             |
| 500                 | -42870                | -95060                  | -145450                           | -205640                           | -27060                   | $10^{7,7}$  | $10^{-7,7}$                             |

Величина  $\Delta F$  реакции при  $25^\circ$ , приведенная в таблице (25700), сильно отличается от значения, даваемого Бреем, 9010. Эта разница почти целиком обусловлена разницей в значениях  $\Delta H_{25^\circ}$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взятых для расчета в обоих случаях\*.

\* Приводим некоторые значения  $\Delta H_{25^\circ}$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

- 198500 кал/моль (Рот, цитировано Быховским и России);

- 192200 кал/моль (Рэлстон, 11);

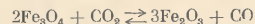
- 190700 кал/моль (Handbook of Physics and Chemistry, 1947).

Значения  $\Delta H_{25^\circ}$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , приведенные в Handbook of Physics and Chemistry, хорошо совпадают с опубликованными в других изданиях. Пользуясь этими величинами и двумя значениями  $\Delta H_{25^\circ}$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , получаем следующие результаты для  $\Delta H$  реакции:

$$\Delta H = 2(-206910) + (-94385) - 3(-198500) + (-26428) = -6277 \dots (1)$$

$$\Delta H = 2(-206910) + (-94385) - 3(-192200) + (-26428) = -25177 \dots (2)$$

Используя данные Келли (9) для энтропии четырех окислов, участвующих в реакции, вычисляем  $\Delta S$  для реакции, направленной влево:



$$S(2)(35,0) + 51,08 - 3(21,5) + (47,31) = 9,3.$$

Подставляя эти данные в уравнение  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ , получаем следующие значения:

$$\Delta F = -6277 - (9,3) \cdot 2,98 = 9050 \quad (1)$$

$$\Delta F = -25177 - (9,3) \cdot 2,98 = 27950. \quad (2)$$

Несмотря на большое расхождение, влияние этих результатов практически не сказывается на возможности окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  под действием  $\text{CO}_2$  при температурах от 25 до  $500^\circ$ . По данным Брея, равновесное отношение  $\text{CO}$  к  $\text{CO}_2$  при  $25^\circ$  равно  $1 : 10^{6.55}$ , а по данным табл. 1 оно равно  $1 : 10^{18.9}$ .

Далее, очевидно, что хотя в табл. 1 это отношение падает от  $1 : 10^{-7.7}$  при  $500^\circ$ , а по Брею оно равно  $1 : 20$  при  $700^\circ$ , окисление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  углекислотой при температурах, мыслимых в естественных условиях, термодинамически невероятно\*.

Разъясним смысл этих числовых данных на примере минимального значения отношения  $P_{\text{CO}_2} : P_{\text{CO}}$ , полученного Бреем для равновесия при  $700^\circ$ . Результат Брея показывает, что при равновесии на каждую часть  $\text{CO}$  приходится 20 частей  $\text{CO}_2$ . Следовательно, для того чтобы реакция шла вправо (в сторону окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), необходимо, чтобы на каждую часть  $\text{CO}$  приходилось более 20 частей  $\text{CO}_2$ . Если имеется меньше, чем 20 частей  $\text{CO}_2$  на одну часть  $\text{CO}$ , то реакция пойдет влево и в результате ее получится восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_3$  под действием  $\text{CO}$ .

Так как, далее, из каждого моля  $\text{CO}_2$  при окислении 2 молей  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (в предположении возможности этого процесса) получается один моль  $\text{CO}$ , то ясно, что для того, чтобы реакция окисления шла как угодно долго, необходимо иметь неограниченный приток  $\text{CO}$  и вместе с тем постоянно удалять образующийся  $\text{CO}$ . Геологически это значит, что система должна быть открытой и запас  $\text{CO}$  безграничным. Где бы структурные условия ни противодействовали возникновению открытых систем, почти всегда можно с уверенностью сказать, что равновесие будет достигаться по мере увеличения концентрации  $\text{CO}$  и последующего восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_3$ . В самом деле, трудно представить себе естественные условия, в которых равновесное отношение  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , раз достигнутое, могло бы поддерживаться неопределенно долго.

Влияние давления на равновесие, вероятно, незначительно, так как уравнение реакции содержит в каждой части по одному моль газа.

Заканчивая, мы должны сказать, что приведенные выше данные могут быть приложимы к природным месторождениям только

\* Очевидно, что две параллельные серии значений  $\Delta F$  реакции соответственно и  $K$  при разных температурах зависят главным образом от исходных данных для теплот образования  $\Delta H$  окиси железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Более полный список  $\Delta F$  реакции в табл. 1 показывает, что максимальные отрицательные значения этой величины получаются около  $400^\circ \text{C}$  и что они уменьшаются с повышением температуры. Можно, следовательно, полагать, что данные Брея для  $\Delta F_{700^\circ}$  и для  $K_{700^\circ}$  представляют наиболее низкие значения этих величин от 0 до  $700^\circ$ . Другими словами, окисление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  под действием  $\text{CO}_2$ , маловероятное при  $700^\circ$ , еще менее вероятно при более низких температурах.

в том случае, когда мы имеем твердые магнетит и гематит в газовой среде. При этом не было сделано попытки для оценки влияния  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  на окислы железа в жидком состоянии или на железо в виде летучих хлоридов или других газообразных соединений.

## Закключение

Изучение реакции окисления двувалентного железа в смесях  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и предполагаемой дальнейшей реакции окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  углекислотой показало, что, хотя данные Баура и Глесснера для первой реакции не вполне правильны, все же магнетит является устойчивой фазой при подлежащих концентрациях окислов углерода в области температур между  $400$  и  $600^\circ$ .

Предположение о том, что вторая реакция  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}$  протекает вправо, оказалось совершенно невероятным как по данным диаграмм равновесия для соответствующих систем, так и по результатам вычислений термодинамических характеристик реакции; все это справедливо даже и для наиболее низкого значения константы равновесия при  $700^\circ$ . Имеющиеся в настоящее время данные по теплоте образования  $\text{Fe}_3\text{O}_2$  заставляют предполагать, что константа равновесия реакции должна быть значительно выше и что в области температур от  $200$  до  $500^\circ$  равновесное отношение  $\text{CO} : \text{CO}_2$  представляет величину порядка  $1 : 10^{12}$  и  $1 : 10^7$ .

Образование гематита вместо магнетита на контактах с известняками путем окисления магнетита углекислотой, выделяющейся из известняков, представляется, таким образом, совершенно невероятным.

Кингстонский университет, Онтарио.

27 мая 1948 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Baur and Glaessner. *Zeit. phys. Chemie*, **43**, 354—368, 1903.
2. Bray J. L. *Ferrous Production Metallurgy*, 146, J. Wiley and Sons, N. Y., 1942.
3. Bichowski F. R. and Rossini F. D. *Thermo-Chemistry of Chemical Substances*, N. Y., 1936.
4. Butler B. S. A suggested explanation of the high ferric oxide content of limestone zones, *Econ. Geol.*, **18**, 398—404, 1923.
5. Davis E. W. Magnetic roasting of iron ore, *Univ. Minnesota Inst. of Techn. Mines Exp. Sta., Bull.*, **13**, 40, 42, 1937.
6. Faust G. T. and Callaghane Eg. *Mineralogy and Petrology of magnesite deposits and associated rocks of Currant Creek magnesite area, White Pine and Nye counties, Nevada*, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **54**, 11—74, 1948.

7. Findlay A. The Phase Rule and Its Application. 313, Longmans Green and Co, 1923.
8. Gilbert G. Significance of hematite in certain ore deposits, *Econ. Geol.*, **21**, 562, 1926.
9. Kelley K. K. Contributions to the data on theoretical Metallurgy. IX. The entropies of inorganic substances. Revision (1940) of data and methods of calculation, *U. S. Bur. Mines Bull.*, 434, 1941.
10. Mason B. Mineralogical aspects of the system  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{Mn}_2\text{O}_3$ , *Geol. Fören i Stockholm. Förh.*, **65**, 97—180, 1943.
11. Ralston O. C. Iron Oxide reduction equilibria, *U. S. Bur. Mines Bull.*, **296**, 326, 1929.
12. Roberts H. M. and Bartley M. W. Replacement hematite deposits, Steep Rock Lake, Ontario, *Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Pub.*, 1543 (1942), with Discussion in *Tech. Pub.*, 1632, 1943.
13. Smitheringale W. V. Mineral association at the George Gold copper mine, *Econ. Geol.*, **24**, 204, 1928.

### III. ПОСТМАГМАТИЧЕСКОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

СМИТ Ф. Г.

#### ПЕРЕНОС И ОТЛОЖЕНИЕ НЕСУЛЬФИДНЫХ ЖИЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ\*

##### I. ВВЕДЕНИЕ

*Краткое содержание.* Дается сводка результатов экспериментов, необходимых для решения вопроса о возможности, с химической точки зрения, применения щелочной теории к образованию жил. Ставится вопрос, насколько устойчивы несulfидные жильные минералы в щелочных растворах при высоких температурах. Предлагается теории переноса в щелочных растворах элементов, входящих в состав жил; в дальнейшем она проверяется экспериментально.

Хотя существует много теорий относительно образования жил и химического характера переноса и отложения слагающих их минералов, но в настоящее время можно, повидимому, считать общепринятым, что жилы образуются при отложении из водных растворов, так или иначе происходящих из тех интрузивных пород. На этом положении были построены две первичные теории и, как выводы из них, две последующие теории. По одной теории, растворы были кислыми, а большая часть металлических ионов — простыми. По другой — растворы были щелочными, а металлические ионы — большей частью сложными. В дальнейшем предполагалось, что материал, из которого образовались жилы, переносился в кислых или в щелочных растворах в коллоидальной форме.

Главное внимание при обсуждении механизма образования жил уделялось переносу и отложению сульфидов металлов в связи с очень низкой растворимостью их в нейтральных водных растворах. Гарретс (17) дал количественный подсчет результатов опытов, приведенных за последние годы. Очевидно, что растворимость сульфидов металлов в нейтральных, слабо кислых и слабо щелочных растворах слишком мала, чтобы иметь геологическое значение; в сильно же кислых и сильно щелочных растворах, особенно при высоких температурах, растворимости достигают порядка требуемой величины. Это ведет к следующим двум решениям вопроса о механизме переноса: либо он совершается в виде истинных растворов, сильно кислых или сильно щелочных, либо же в виде коллоидальных растворов, слабо кислых или слабо щелоч-

\* Smith F. G. Transport and deposition of the non-sulphide vein minerals. I. Introduction, *Ec. Geol.*, **41**, 1, 57—63, 1946; II. Cassiterite, *Ec. Geol.*, **42**, 3, 251—264, 1947; III. Phase relation at the pegmatic stage, *Ec. Geol.*, **44**, 7, 535—546, 1948; IV. Tourmaline, *Ec. Geol.*, **44**, 3, 186—192, 1949.

ных, или нейтральных. Здесь нетрудно привести примеры жильных месторождений минералов, физические формы которых получились, повидимому, при коагуляции в коллоидной фазе, но труднее представить, что все процессы при образовании жил, включая и дифференциацию родоначальной магмы, имели коллоидный характер. Правильнее будет думать, что коллоидальное состояние лишь повышает истинную растворимость минералов и возникает или во время осаждения минералов, или после него. В дальнейших рассуждениях это положение будет считаться принятым. Теперь остается решить, были ли растворы кислыми или щелочными, с достаточным содержанием свободных кислот и щелочей для того, чтобы в них могли переноситься в виде истинных растворов металлические компоненты в присутствии серы, находившейся также в истинном растворе.

Как показали количественные подсчеты Гаррелса (17), кислая и щелочная теории переноса сульфидных минералов взаимно исключают друг друга. Грейтон также показал (18), что геологически невероятно, чтобы эти два способа переноса следовали один за другим в продолжение образования жил. Химические доказательства того, какая из двух теорий явится более правильной, будут зависеть от большого числа лабораторных опытов, которые исключают одну из теорий, как химически невозможную. Если условия опыта будут соответствовать условиям, предполагаемым одной из теорий, и если при этих условиях минералы какой-либо группы окажутся неустойчивыми, то, конечно, это будут не те условия, при которых происходит отложение этих минералов. Обратно, если будет найдено, что все роды минералов, находящиеся в жилах, устойчивы при условиях, предполагаемых одной из теорий, то эта теория будет химически правдоподобной; в геологическом отношении эта теория еще не будет доказана, но она и в этом отношении будет правдоподобной, если правдоподобна и химическом.

Можно надеяться, что большое разнообразие минералов, находящихся в жилах, с различными границами их устойчивости, позволит проверить различные теории их образования, и из этих теорий одна — только одна — окажется удовлетворяющей требованиям по отношению к устойчивости минералов.

В настоящее время в Торонтском университете проверяется щелочная сульфидная теория, построенная в применении к золотым рудам. Прежде чем будет установлена применимость или неприменимость щелочной сульфидной теории, возникают следующие вопросы, на которые надлежит получить ответы путем опытного исследования.

1. Устойчивы ли все простые сульфиды, двойные сульфиды и минералы сульфосолой в щелочных растворах и могут ли они кристаллизироваться из этих растворов?

Простые сульфиды легко кристаллизуются из щелочных растворов; сюда же относятся и полисульфиды, например пирит ( $\text{FeS}_2$ ), и субсульфиды, как реальгар ( $\text{AsS}$ ) (Добре, 5; Сепармон, 34; Смит, 33 и 34). Двойные сульфиды, как халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), образовывались в щелочных растворах (Сепармон, 34; Каниа, 24; Смит, 33). Минералы сульфосолой, например прустит ( $3\text{Ag}_2\text{SAs}_2\text{S}_8$ ), также получались в щелочных растворах (Сепармон, 34; Смит, 33), но в настоящее время процесс их образования исследуется Р. Бэндингом в нашем отделении более подробно, причем получают интересные результаты, о которых сообщено будет позже.

2. Могут ли кристаллизироваться из щелочных растворов арсениды, антимониды, теллуриды и металлы щелочных растворов?

Нет никаких данных о синтезе арсенидов или антимонидов металлов из щелочных растворов. Калаверит — характерный теллурид — недавно был получен из щелочного раствора сульфидов. Медь, серебро и золото кристаллизуются из щелочно-сульфидных растворов с низким содержанием серы (Смит, 33 и 35; Лилднер и Грюнер, 23).

3. Соответствует ли порядок растворимости металлических сульфидов в щелочных растворах наблюдающемуся порядку отложения их в природе?

Этот вопрос был отчасти решен в статье об отложении золота (35); отдельные этапы отложения по своей последовательности оказались похожими на природные (33, 34). Желательно, чтобы было проведено больше опытов над относительной растворимостью сульфидов металлов, особенно с количественными определениями.

4. Достаточно ли велика растворимость сульфидов металлов в щелочных растворах, чтобы объяснить перенос их в природе?

Вследствие экспериментальных затруднений, соответственных измерений было сделано очень мало. Опыты, произведенные автором, показали, что в щелочных растворах растворимость сульфидов значительно выше при высокой, чем при обыкновенной температуре, однако количественные определения очень затруднены большой коррозионной способностью растворов и высокими давлениями. Подсчеты Гаррелса (17) показывают, что в разбавленных щелочных сульфидных растворах растворимость сульфидов металлов слишком низка, чтобы даже при умеренно высоких температурах иметь геологическое значение. Но растворы, в которых концентрируются рудные металлы из магмы, не должны быть непременно слабыми, а температура может быть выше, чем принята при расчетах. Требуется еще много поработать над этой важной частью проблемы.

5. Все ли несulfидные минералы устойчивы в щелочных растворах и могут ли эти минералы кристаллизироваться из них?

Некоторые несulfидные минералы были получены из щелочных растворов, особенно кварц (Девилье, 6; Машке, 24; Фридель

и Саразеп, 10, и многие другие, как видно из сводки Мори и Ингерсона, 25), ортоклаз (Фридель и Саразеп, 10; 11, 13; 14; К. и Г. Фридель, 8; Бауер, 2; Мюллер и Кенигсбергер, 26; Ниггли, 27; Дж. У. Грюнер, 20; Шлеппер и Ниггли, 30), альбит (Фридель, и Саразеп, 12), мусковит (Бауер, 2; Е. Грюнер, 19; Полл, 28; О'Нил, 19), доломит (Стерри-Хунт, 36), хлорит (Фридель и Гранжан, 16), барит (Сепармон, 31), флюорит (Сепармон, 31). По этой проблеме производились текущие работы в нашем отделении.

Мы пытаемся синтезировать главные типы несulfидных минералов пегматитов и жил из щелочных растворов, и если окажется возможным, то получить и количественные результаты.

6. Устойчивы ли сульфидные и несulfидные минералы, находясь совместно в щелочных растворах, и могут ли они кристаллизоваться одновременно из этих растворов?

Эта задача пока еще не решалась опытным путем.

7. Могут ли наблюдаемые изменения боковых пород происходить вследствие действия щелочных растворов?

Некоторые изменения минералов были получены в щелочных растворах К. и Г. Фриделями (8,9), Фриделем и Гранжаном (16), Е. Грюнером (19), Лиднером и Грюнером (23) и О'Нилом (29), но все же в этой области предстоит еще много экспериментальной работы.

Проблемы сложного соотношения  $\frac{Na}{K}$  в растворах и выщелачивания или привноса глинозема имеют большое значение для многих работ по генезису руд.

Данные, которые еще остается получить экспериментальным путем, относятся к возможности синтеза арсенидов и антимонидов в щелочных сульфидных растворах к количественным определениям растворимости металлов в щелочных растворах, особенно при высоких температурах, к определению устойчивости несulfидных минералов, особенно в присутствии сульфидов, и к изменениям минералов в щелочных сульфидных растворах, параллельным изменениям боковых пород.

При изучении несulfидных пегматитовых и жильных минералов должны быть приняты во внимание следующие минералы: ортоклаз и микроклин ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), кварц ( $SiO_2$ ), альбит ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), корунд ( $Al_2O_3$ ), мусковит ( $2H_2O \cdot K_2O \cdot 3Al_2O_3 \times 6SiO_2$ ), апатит ( $Ca(F,Cl)_2 \cdot 9CaO \cdot 3P_2O_5$ ), берилл ( $3BeO \cdot Al_2O_3 \times 6SiO_2$ ), сподумен ( $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ), шеелит ( $CaO \cdot WO_3$ ), циркон ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ), турмалин (сложный боросиликат), касситерит ( $SnO_2$ ), рутил ( $TiO_2$ ), колумбит ( $FeO \cdot Nb_2O_5$ ), танталит ( $FeO \cdot Ta_2O_5$ ), вольфрамит  $[(Fe,Mn)O \cdot WO_3]$ , монацит ( $Ca_2O_3 \cdot P_2O_5$ ), магнетит ( $FeO \times Fe_2O_3$ ), ильменит ( $FeO \cdot TiO_2$ ), титанит ( $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ ), гематит ( $Fe_2O_3$ ), барит ( $BaO \cdot SO_3$ ), витерит ( $BaO \cdot CO_2$ ), стронцианит ( $SrO \times CO_2$ ), флюорит ( $CaF_2$ ), анкерит  $[CaO(Mg, Fe, Mn)O \cdot 2CO_2]$ , доломит

( $CaO \cdot MgO \cdot CO_2$ ), кальцит ( $CaO \cdot CO_2$ ), ангидрит ( $CaO \cdot SO_3$ ), гипс ( $CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$ ).

Принимая во внимание главные элементы в указанных минералах и располагая их в порядке основности, получим следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1

ОБЫЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ НЕСУЛЬФИДНЫЕ ПЕГМАТИТОВЫЕ И ЖИЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ

| K, Na, Li, Ba<br>Sr, Ca, Mg, Be, Ce, Fe <sup>2+</sup> , Sn, Ta, Nb, W | Fe <sup>2+</sup> , Mn, Al, Zr, Ti<br>Ce, Fe <sup>3+</sup> , Sn, Ta, Nb, W | P, Si, C, B, S                                      | F, Cl |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------|
| основные окислы                                                       | амфотерные окислы<br>(более основные) (более кислые)                      | кислые окислы                                       |       |
| (переносится как простые ионы в щелочных растворах)                   | (переносится как сложные кислородные ионы в щелочных растворах)           | (переносится как простые ионы в щелочных растворах) |       |
| (переносится как простые ионы в кислых растворах)                     | (переносится как сложные кислородные ионы в кислых растворах)             | (переносится как простые ионы в кислых растворах)   |       |

В ранее указанной статье о приложимости щелочной сульфидной теории к отложениям золота (Смит, 35) было принято, что во время образования пегматитов остаточная магма была горячей, водоудерживающей и щелочной. В случае гранитной магмы растворы в пегматитовую стадию должны быть насыщены кварцем и полевыми шпатами; при дальнейшем охлаждении оба эти минерала выпадают, но раствор еще не насыщен редкими компонентами, например фосфором и литием. Теперь можно предположить, что эти растворы были достаточно щелочными для того, чтобы элементы, указанные в табл. 1, которые могут образовывать комплексные кислородные ионы, переносились бы как таковые в ассоциации с простыми ионами (например, Na и K). Так, например, бор, фосфор, тантал, цирконий, церий и бериллий могут быть переносимы в виде щелочных боратов, фосфатов, танталатов, цирконатов, церонатов и бериллиатов. Как предположено ранее, тяжелые металлы переносились бы как сложные тиононы, например медь в виде щелочного тиокуприта. Как описано выше, растворы могут быть только щелочными, но нормально происходит по крайней мере

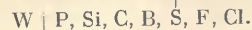
одна имеющая большое значение реакция, при которой растворы становятся менее щелочными, — это сложная реакция с серой и водой (реакция Аллена). Нормально в растворах имеется много серы в форме полисульфидов (так как образуются такие полисульфиды, как пирит), что ведет к установлению равновесия между сероводородом, сульфидным, гидросульфидным и сульфатным ионами. При действии сульфидных растворов на боксовые породы получается сульфидизация. Эта потеря сульфидов сопровождается повышением концентрации сульфатного иона. Потеря слабо-кислого иона сопровождается образованием сильно кислого иона, что понижает щелочность. Если отношение серы к щелочам достаточно высоко, то раствор может даже сделаться кислым, но перед этим выпадает большая часть минералов, находившихся в растворе. Другими изменениями пород, ведущими к понижению щелочности, являются альбитизация и серицитизация.

Теперь мы считаем, что пегматитовые растворы были горячими, водными и щелочными и что они становятся более холодными и менее щелочными, когда вступают в реакцию с боксовыми породами, поднимаясь из магмы. На этом основании можно полагать, что когда растворы охлаждаются, то с достижением пределов растворимости таких компонентов, как литиевые алюмосиликаты, более основные амфотерные окислы будут постепенно переходить из комплексных кислородных ионов в простые ионы, и что если в это время может существовать нерастворимое соединение с кислыми ионами, то оно и будет осаждаться. Если основной окисел не растворим в данном растворе, то он будет осаждаться во время перехода его из состояния комплексного иона. Таким образом, получаются по крайней мере три процесса осаждения минералов по мере охлаждения и понижения щелочности раствора.

Можно было бы ожидать, что первыми выпадут те минералы, для которых будет достигнут предел растворимости при понижении температуры после ухода из магмы, но до этого происходит энергичная химическая реакция с боксовыми породами. Получается более нерастворимая комбинация простых положительных ионов со сложными отрицательными кислородными ионами или с простыми отрицательными ионами. Несколько позже более основные амфотерные окислы будут переходить из отрицательных кислородных ионов в положительные простые ионы и осаждаться или в виде простых окислов, или соединяясь с оставшимися комбинациями простых положительных ионов и отрицательных кислородных ионов. Значительно позже будут осаждаться более растворимые комбинации простых положительных ионов и отрицательных кислородных ионов или же простые ионы.

Если высказанные соображения применить к элементам, указанным в табл. 1, то сразу становится ясной последовательность отложения несulfидных жильных минералов. Первые пегматитовые минералы, кварц и полевые шпаты, в изобилии осаждаются

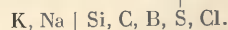
после того, как растворы уйдут из магмы, причем в растворе понижается содержание кремнезема и, возможно, уходит большая часть глинозема. Если присутствуют другие металлические ионы, образующие алюмосиликаты более нерастворимые, чем алюмосиликаты калия и натрия, то они возьмут из раствора некоторую часть глинозема; это получается, например, при образовании сподумена и берилла. После этой начальной стадии охлаждения в растворе остаются:



Вторая мыслимая стадия наступает тогда, когда вследствие охлаждения достигаются пределы растворимости редких и отчасти менее растворимых соединений и когда понижение щелочности приводит к превращению более основных кислородных ионов в простые ионы. Появляются фосфаты кальция и другие сравнительно нерастворимые фосфаты, как апатит, амблигонит и монацит, а также такие боросиликаты, как турмалин. Соединения закисных железа и марганца с титанатами, ферратами, танталатами, ниобатами и вольфраматами осаждаются в виде ильменита, магнетита, танталита, колумбита и вольфрамита. Несколько позже, когда ионы цирконатов, титанатов и стайнатов становятся нерастворимыми, осаждаются бадделит, рутил и касситерит. Так как перед этой стадией растворы были насыщены кремнеземом, то кварц осаждается в течение всего времени. После второй стадии в растворе остаются главные элементы:



Можно считать, что в третью стадию осаждаются простые положительные ионы вместе со все менее и менее нерастворимыми соединениями с отрицательными кислородными ионами. Так, ион бария соединяется с сульфатным ионом, образуя барит; аналогично этому осаждается витерит, целестин, стронцианит, кальцит, доломит, флюорит, ангидрит и гипс. Кварц продолжает осаждаться в продолжение всей этой стадии. После третьей стадии в растворе остаются:



Потом растворы смешиваются с грунтовыми водами или выходят на поверхность в виде щелочных горячих источников.

В настоящее время производится ряд опытов, проверяющих высказанные выше положения относительно устойчивости или неустойчивости данных минералов в щелочных растворах. Результаты опытов будут сообщаться по мере их получения.

Отделение геологических наук, Торонтоский университет,  
Торонто, Канада,  
22 ноября 1945 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Allen E. T., Crenshaw J. L. and Merwin H. E. The sulphides of zinc, cadmium and mercury; their crystalline forms and genetic conditions, *Am. Jour. Sci.*, (4) **34**, 341—396, 1912.
- Bauer E. Ueber hydrothermale Silicate, *Z. An. Chem.*, **72**, 119—161, 1911.
- Becker G. F. Natural solution of cinnabar, gold and associated sulphides, *Am. Journ. Sci.*, (3) **33**, 199—210, 1887.
- Becquerel A. C. Mémoire sur la reproduction de plusieurs composés minéraux, *Compt. Rend.*, **34**, 29—33, 1852.
- Daubrée A. Géologie Expérimentale, 1879.
- Deville St. C. Reproduction de la Lévyne, *Compt. Rend.*, **54**, 324—327, 1862.
- Ditte A. Recherches sur les sulphures et les sulphures doubles, *Ann. Chim. Phys.*, (8) **12**, 229—276, 1907.
- Friedel C. et Friedel G. Action des alcalis et des silicates alcalins sur le mica: production de la néphéline, de l'amphigène, de l'ortoclase, *Bull. Soc. Min.*, **13**, 129—139, 1890.
- Action du sulfate de sodium et du carbonate de sodium sur le mica en présence de la soude, *Bull. Soc. Min.*, **14**, 69—75, 1891.
- Friedel C. et Sarasin E. Sur la production d'une matière feldspathique, *Bull. Soc. Min.*, **2**, 158—161, 1879.
- Reproduction artificielle du quartz cristallisé, *Bull. Soc. Min.*, **2**, 113—117, 1879.
- Sur la reproduction de l'albite par voie aqueuse, *Comp. Rend.*, **97**, 290—294, 1883.
- Friedel C. et Sarasin E. Sur la reproduction par voie humide de l'ortoclase, *Bull. Soc. Min.*, **4**, 171—175, 1881.
- Sur un silicate ressemblant à l'ortoclase, *Bull. Soc. Min.*, **3**, 25—26, 1880.
- Friedel G. Production du corindon et du diaspre par voie humide en liqueur alcaline, *Bull. Soc. Min.*, **14**, 7—10, 1891.
- Friedel G. et Grandjean. Synthèse de chlorites par action des solutions alcalines sur le pyroxène, *Bull. Soc. Min.*, **32**, 150—154, 1909.
- Garrells R. M., Solubility of metal sulphides in dilute vein forming solutions, *Econ. Geol.*, **39**, 472—483, 1944.
- Graton L. C. Nature of ore-forming fluid, *Econ. Geol.*, **35**, 197—358, 1940.
- Gruner E. Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silicaten. I. Synthetische Studien am Nephelin, *Z. An. Chem.*, **188**, 319—331, 1929.
- Gruner J. W. Hydrothermal alteration of montmorillonite to feldspar at temperatures from 245 to 300° C, *Am. Min.*, **21**, 511—515, 1936.
- Kania J. E. A. Some notes on the origin of pyritic copper deposits of the mesothermal type, *Econ. Geol.*, **31**, 557—618, 1883.
- Lemberg J. Zur Kenntniss der Bildung und Umwandlung von Silikaten, *Z. Deut. Geol. Ges.*, **35**, 557—618, 1883.
- Lindner J. L. and Gruner J. W. Action of alkali sulphide solutions on minerals at elevated temperature, *Econ. Geol.*, **34**, 537—560, 1939.
- Maschke O. Ueber Abscheidung krystallisirter Kieselsäure aus wässrigen Lösungen, *Ann. Phys. Chem.*, (Pogg) (5), **25**, 549—578, 1872.
- Morey G. W. and Ingerson E. The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates, *Econ. Geol.*, **32**, 607—749, 1937.
- Müller W. J. and Königsberger J. Ueber die Bildung von Silikatmineralien aus wässriger Lösung bei höherer Temperatur, *Z. Ang. Chem.*, **25**, 1273—1277, 1912.
- Niggli P. Einige vorläufige hydrothermale Synthesen, *Z. An. Chem.*, **84**, 31—35, 1914.
- Noil W. Hydrothermale Synthese des Muskovits. Ein Beitrag zur Frage Serizitbildung in Tonschifern, *Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, 122—134, 1932.
- O'Neill T. F. Unpublished Thesis. Univ. of Minnesota.
- Schläpfer M. und Niggli P. Neue Beiträge zur hydrothermalen Silikatbildung, *Z. Anorg. Chem.*, **87**, 52—80, 1914.
- Sénarmont H. de. Sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés, *Ann. Chim. Phys.*, (3) **82**, 129—175, 1851.
- Expériences sur formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés, *Compt. Rend.*, **32**, 409—413, 1851.
- Smith F. G. Experiments on the transportation and deposition of sulphides in alkaline sulphide solutions. M. Sc. Thesis, University of Manitoba, 1939.
- Solution and precipitation of lead and zinc sulphides in sodium sulphide solutions, *Econ. Geol.*, **35**, 646—658, 1940.
- Smith F. G. The alkali sulphide theory of gold deposition, *Econ. Geol.*, **38**, 561—590, 1943.
- Sterry-Hunt J. Sur quelques réactions des sels de chaux et de magnésie, *Compt. Rend.*, **48**, 1003—1005, 1859.

## II. КАССИТЕРИТ

*Краткое содержание.* Касситерит (квадратный,  $\text{SnO}_2\text{Sn}$ ) тогичив в водных растворах стааната натрия при температурах от обыкновенной по меньшей мере до  $450^\circ$  и может кристаллизоваться из этих растворов. Касситерит устойчив в горячих щелочных растворах, содержащих большие количества растворенных силикатов, карбонатов, сульфидов, полисульфидов и фторидов. Кристаллизуется совместно с магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), пирротинном ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), флюоритом ( $\text{CaF}_2$ ) и силикатами щелочей.

Наблюдения Добре (8) над ассоциацией касситерита с фторсодержащими минералами в некоторых европейских месторождениях олова вместе с произведенным им синтезом касситерита путем гидролиза  $\text{SnCl}_4$  в водных парах при высокой температуре (9), послужили основанием для первой общепринятой теории образования подобных жил. По этой теории, олово выносятся из кристаллизующихся интрузивов в газовой фазе в виде  $\text{SnCl}_4$  или  $\text{SnF}_4$  (или  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{SnF}_4$  вместе), которые вследствие реакции с газообразной или жидкой водой в трещинах более холодных вмещающих пород гидролизуются, образуя  $\text{SnO}_2$ , кристаллизующуюся в формах касситерита.  $\text{HCl}$  или  $\text{HF}$ , или оба вместе, получающиеся при этом, изменяют вмещающую породу, образуя минералы, содержащие галоиды.

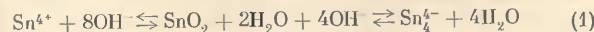
Довольно частая ассоциация касситерита и минералов, содержащих галоиды, замечена была с тех пор многими исследователями. Вскоре, однакоже, было показано, что существует много оловянных месторождений, в которых олово не ассоциируется с грейзеном, топазом и флюоритом, как, например, во многих гранитных пегматитах (6, 14, 14, 23, 24, 25). Боливийские оловянные месторождения также очень мало похожи минералогически на европейские, богатые флюоритом (10, 17, 18, 20, 16, 5, 1, 2, 3, 19, 22). Тем не менее простота теории летучих галоидов делает ее очень привлекательной, и относительно этой теории нет серьезных возражений. Первоначальные положения этой теории в особенности были расширены Фогтом (29, 30).

Во введении к настоящей серии статей было высказано предположение, что если нормальные растворы, содержащие рудные элементы, происходят из глубинных магм путем фракционной кристаллизации, то они будут горячими, водными и щелочными в те

время, когда они выделяются из магмы, потом охлаждаются и становятся менее щелочными по мере того, как удаляются от своего источника и вступают в реакцию с окружающими породами. Впрочем, по отношению к переносу касситерита эти положения могут оказаться неправильными, если общепринятая теория переноса олова верна во всех случаях. И наоборот, если можно было бы показать, что оловосодержащие минералы устойчивы в горячих щелочных растворах и если они могут растворяться в этих растворах и кристаллизоваться из них, то это означало бы, что высказанное положение может быть правильным в отношении оловосодержащих минералов. Это также означало бы, что теория летучих галоидов может быть неверной по отношению к некоторым типам месторождений.

Хорошо известно, что окись олова амфотерна и образует растворимые стаанаты щелочей так же легко, как и галоиды олова. Поэтому можно согласиться с тем, что окись олова может переноситься щелочными растворами, если они существуют в природе. Еще в 1866 г. Бишоф предположил, что олово может переноситься и щелочных карбонатных растворах. Но до сих пор еще не было показано опытным путем, что касситерит стоек в горячих растворах щелочного стааната и может кристаллизоваться из них. Это обстоятельство и было первоначальным поводом для постановки опытов, описываемых ниже.

Олово растворимо в водных растворах, в виде простого положительного иона в сильно кислых растворах и в виде сложного отрицательного кислородного иона в сильно щелочных растворах, но окись олова очень слабо растворима в почти нейтральных растворах. Это может быть выражено следующим образом:



(в кислых растворах)

(в щелочных растворах)

Подобное же равновесие может существовать в водных растворах с высокой концентрацией сульфидного иона:



(в кислых растворах)

(в щелочных растворах)

Это означает, что сульфид олова растворим в сильно кислых и в сильно щелочных растворах, но не растворим в почти нейтральных. В водных растворах, содержащих сульфидный ион, термодинамическое равновесие с нейтральными или слабо кислыми или щелочными растворами является скорее окись, чем сульфид. Таким образом, если кипятить разбавленный раствор тиостанната натрия, то вместо сульфида выпадает окись олова.



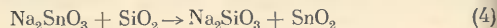
При опытах употреблялись следующие химически чистые реактивы: окись олова в порошок; гидроксид калия в шариках; сульфид натрия в кристаллах; сера в растолченных кусках; кроме того, кварц; группа кристаллов неизвестного месторождения; гематит из района озера Стипрок, Онтарио.

Составы шихт, помещавшихся в бомбу, показаны для каждого опыта, вместе с данными опытов, в табл. 1. При каждом опыте производились следующие процедуры: 1) готовился раствор растворимых компонентов в объеме, приблизительно равном  $\frac{2}{3}$  внутреннего объема бомбы без объемов нерастворимых компонентов; 2) прибавлялись нерастворимые компоненты; 3) бомба закрывалась; 4) нагревалась приблизительно до  $450^\circ$  в продолжение 1—3 часов; 5) выдерживалась при температуре, близкой к  $450^\circ$  в течение различных промежутков времени; 6) охлаждалась до комнатной температуры в продолжение 18 часов; 7) исследовались полученные твердые фазы.

Не было никакой возможности при каждом опыте определять прямым путем максимальное давление внутри бомбы при максимальной температуре. Но если растворы имели коэффициент расширения чистой воды и наполнялось  $\frac{2}{3}$  бомбы при комнатной температуре, то при  $450^\circ$  должно было получаться внутреннее давление в 2000 атм (Горансон, 1942), равнозначное давлению на глубине около 8 км (Дэли, 1933). При  $320^\circ$  растворы должны были полностью заполнить внутреннее пространство бомбы, так что не было нарушения непрерывности в состоянии растворов при переходе через критическую температуру, если она получалась в промежутке между комнатной температурой и  $450^\circ$ .

*Опыты 1—4.* Вначале имели место предварительные опыты, для того чтобы убедиться, будут ли растворы едкого натрия и карбоната натрия растворять при высоких температурах окись олова и давать осадок его при охлаждении. Было найдено, что некоторое количество окиси олова, помещенное в бомбу, растворялось во время нагревания; оно было открыто в растворе по окончании каждого опыта, но не было видно кристаллов касситерита. Было замечено, что чистая кристаллическая окись олова (касситерит) медленно растворяется в водных растворах едкого натрия и карбоната натрия.

*Опыты 5 и 23.* Были сделаны попытки медленно уменьшать щелочность растворов натриевого стannата, заставляя его реагировать с кварцем, с образованием силиката натрия и касситерита:

ТАБЛИЦА 1  
ДАННЫЕ ОПЫТОВ

| № опыта | SnO <sub>2</sub> | стандарт Na | щелочи NaOH | щелочи KOH | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | NaF | Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O | S | пути реагенты | объем раствора, % | степень на-<br>полнения, % | ман. тем-<br>пература, °C | Время, часы |            | Результаты и примечания                                                                                                                               |
|---------|------------------|-------------|-------------|------------|---------------------------------|-----|---------------------------------------|---|---------------|-------------------|----------------------------|---------------------------|-------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         |                  |             |             |            |                                 |     |                                       |   |               |                   |                            |                           | нагревания  | охлаждения |                                                                                                                                                       |
| 1       | 10               | —           | 10          | —          | —                               | —   | —                                     | — | —             | 44                | 56                         | 410                       | 4,5         | 18         | SnO <sub>2</sub> на дне, не кристаллизова-<br>лось; в растворе после охлаж-<br>дения ион стannата                                                     |
| 2       | 5                | —           | —           | —          | 10                              | —   | —                                     | — | —             | 47                | 58                         | 416                       | 4,5         | 18         | SnO <sub>2</sub> на дне, не кристаллизова-<br>лось; в охлажденном растворе<br>ион стannата                                                            |
| 3       | 5                | —           | 10          | —          | —                               | —   | —                                     | — | Кварц<br>10,3 | 42                | 58                         | 425                       | 4,6         | 18         | SnO <sub>2</sub> на дне, не кристаллизова-<br>лось; кварц превратился в сло-<br>ликат натрия; в охлажденном<br>растворе ионы стannата и сили-<br>ката |
| 4       | 5                | —           | —           | —          | —                               | 10  | —                                     | — | —             | 45                | 56                         | 442                       | 1,6         | 18         | SnO <sub>2</sub> на дне, не кристаллизова-<br>лось                                                                                                    |
| 5       | 6,5              | —           | —           | —          | —                               | —   | —                                     | — | Кварц 2,5     | 38                | 59                         | 450                       | 1,6         | —          | Прозрачные утолщ-<br>на стенках и на дне белые колло-<br>идные группы касситерита;                                                                    |
| 6       | 20               | —           | —           | —          | —                               | —   | —                                     | — | —             | 58                | 59                         | 452                       | 1,6         | 18         | в охлажденном растворе не-<br>большое количество иона стан-<br>ната                                                                                   |

Таблица 1 (продолжение)

| № опыта | С о с т а в   в   г   и   см <sup>3</sup> |             |              |             |                                 |     |                                       |    |                                        |                | Время, часы             |                         |            |    | Результаты и примечания |                                                                                                                   |
|---------|-------------------------------------------|-------------|--------------|-------------|---------------------------------|-----|---------------------------------------|----|----------------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|------------|----|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | SnO <sub>2</sub>                          | стандарт Na | шаринит NaOH | шаринит KOH | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | NaF | Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O | Zn | другие реагенты                        | объем раствора | степень на понижение, % | кавит. тем-пература, °C | нагревания |    |                         | охлаждения                                                                                                        |
|         |                                           |             |              |             |                                 |     |                                       |    |                                        |                |                         |                         | 14         | 15 |                         |                                                                                                                   |
| 1       | 2                                         | 3           | 4            | 5           | 6                               | 7   | 8                                     | 9  | 10                                     | 11             | 12                      | 13                      | 14         | 15 | 16                      |                                                                                                                   |
| 7       | —                                         | 20          | —            | —           | —                               | 5   | —                                     | —  | —                                      | 58             | 59                      | 462                     | 1,6        | 18 | 18                      | На стенках и на дне белые коллоидные группы касситерита; подобно № 6                                              |
| 8       | —                                         | 20          | —            | 5           | —                               | —   | —                                     | —  | —                                      | 61             | 68                      | 436                     | 1,5        | 18 | 18                      | На стенках и на дне более крупные кристаллы касситерита; их меньше, чем в № 7; в охлажденном растворе ион станина |
| 9       | —                                         | 15          | —            | 7           | —                               | 2   | —                                     | —  | —                                      | 60             | 67                      | 452                     | 1,6        | 18 | 18                      | На стенках и на дне касситерит, в меньшем количестве, чем в № 8; в охлажденном растворе ион станина               |
| 10      | —                                         | 20          | —            | 6           | —                               | 0,5 | —                                     | —  | —                                      | 60             | 67                      | 452                     | 1,6        | 18 | 18                      | На стенках и на дне касситерит, подобно № 8; в охлажденном растворе ион станина                                   |
| 11      | —                                         | 20          | —            | 6,2         | —                               | 0,5 | —                                     | —  | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,05 | 60             | 67                      | 408                     | 18         | 18 | 18                      | На стенках и на дне касситерит, подобно № 10; в охлажденном растворе ион станина                                  |

Таблица 2 (продолжение)

| № опыта | С о с т а в в г и см <sup>3</sup> |             |              |             |                                 |     |                                       |   |                 |                | Время, часы                |                      |            | Результаты и примечания |            |                                                                                                                                                                                                                       |
|---------|-----------------------------------|-------------|--------------|-------------|---------------------------------|-----|---------------------------------------|---|-----------------|----------------|----------------------------|----------------------|------------|-------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | SnO <sub>2</sub>                  | стандарт Na | шаринит NaOH | шаринит KOH | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | NaF | Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O | S | другие реагенты | Объем раствора | степень на-<br>пожнения, % | тем-<br>пература, °C | нагревания |                         | охлаждения |                                                                                                                                                                                                                       |
|         |                                   |             |              |             |                                 |     |                                       |   |                 |                |                            |                      | 11         |                         |            | 12                                                                                                                                                                                                                    |
| 1       | —                                 | —           | —            | —           | —                               | —   | —                                     | — | —               | —              | —                          | —                    | —          | —                       | —          | 16                                                                                                                                                                                                                    |
| 12      | —                                 | 15          | —            | 10          | —                               | 0,5 | —                                     | — | —               | 60             | 67                         | 453                  | 17         | 18                      | 18         | Подобно № 10, но кристаллы осе-<br>тались на стенках бомбы и впе-<br>ред зародившей для дальнейшего<br>роста. В предыдущих случаях<br>кристаллы касситерита не явля-<br>лись зародышами для дальней-<br>шего их роста |
| 13      | —                                 | 15          | —            | 10          | —                               | 0,5 | —                                     | — | —               | 60             | 67                         | 478                  | 3          | 18                      | 18         |                                                                                                                                                                                                                       |
| 14      | —                                 | 15          | —            | 10          | —                               | 0,5 | —                                     | — | —               | 60             | 67                         | 460                  | 2          | 18                      | 18         |                                                                                                                                                                                                                       |
| 15      | —                                 | 15          | —            | 5           | —                               | 0,5 | 5                                     | — | —               | 60             | 67                         | 419                  | 2          | 18                      | 18         | Кристаллов нет. раствор тепло-<br>жесткий, положительная реак-<br>ция на ионы тиостанина, суль-<br>фида и сульфата                                                                                                    |
| 16      | —                                 | 15          | —            | —           | —                               | 0,5 | 5                                     | — | —               | 60             | 67                         | 442                  | 3          | 18                      | 18         |                                                                                                                                                                                                                       |
|         |                                   |             |              |             |                                 |     |                                       |   |                 |                |                            |                      |            |                         |            | На стенках и на дне бледножелтый<br>касситерит вместе с пирооти-<br>ном; раствор бесцветный, по-<br>ложительная реакция на ионы<br>тиостанина, сульфата и суль-<br>фида                                               |

Таблица 1 (продолжение)

| № опыта | С о с т а в и е м          |   |               |   |              |   |                                 |   |     |                                   | Время, часы                           |    |                 |                | Результаты и примечания |                                                                                                                                    |                      |            |            |
|---------|----------------------------|---|---------------|---|--------------|---|---------------------------------|---|-----|-----------------------------------|---------------------------------------|----|-----------------|----------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------|------------|
|         | стандарт Na <sub>2</sub> O |   | карбонат NaOH |   | карбонат KOH |   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |   | NaF |                                   | Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O |    | другие реагенты | объем раствора |                         | степень на-<br>полнения, %                                                                                                         | тем-<br>пература, °C | нагревания | охлаждения |
|         | 1                          | 2 | 3             | 4 | 5            | 6 | 7                               | 8 | 9   | 10                                | 11                                    | 12 |                 |                |                         |                                                                                                                                    |                      |            |            |
| 17      | —                          | — | 15            | — | 2            | — | 1                               | 5 | —   | Гематит 6,7                       | 38                                    | 67 | 454             | 3              | 18                      | Произшла усадка: гематит превратился в магнетит                                                                                    |                      |            |            |
| 18      | —                          | — | 15            | — | 10           | — | 0,5                             | — | —   | Магнетит 3,2                      | 59                                    | 67 | 453             | 3              | 18                      | На измененном образце белый касситерит, флюорит, гипроксид кальция: раствор бекзетный; следы извести. много растворимого карбоната |                      |            |            |
| 19      | —                          | — | 15            | — | —            | — | —                               | 5 | —   | Гематит 15,6                      | 57                                    | 67 | 454             | 12             | 18                      | Кристаллы бледножелтого касситерита и пирротина на гематите, слегка растворившиеся: в растворе FeS и ионы станина и тиостанина     |                      |            |            |
| 20      | —                          | — | 15            | — | —            | — | 1                               | — | —   | Раствор ашамма 25 см <sup>3</sup> | 65                                    | 72 | 450             | —              | —                       | Произшла усадка                                                                                                                    |                      |            |            |
| 21      | —                          | — | 15            | — | —            | — | 1                               | — | —   | То же                             | 60                                    | 67 | 454             | 3,5            | 18                      | Белый касситерит, много весьма мелких кристаллов, бо́льшей частью на дне: после охлаждения раствор содержал ионы станина           |                      |            |            |

Состав и см.

| № опыта | Состав и см.     |         |            |           |                                 |     |                                       |                 |                                   |                            | Время, часы          |            |            |    | Результаты и примечания                                                                                                                                                      |
|---------|------------------|---------|------------|-----------|---------------------------------|-----|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------|------------|------------|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | SnO <sub>2</sub> | станина | шарик NaOH | шарик KOH | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | NaF | Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O | другие реагенты | объем раствора                    | степень, на-<br>понения, % | тем-<br>пература, °C | нагревания | охлаждения |    |                                                                                                                                                                              |
| 1       | 2                | 3       | 4          | 5         | 6                               | 7   | 8                                     | 9               | 10                                | 11                         | 12                   | 13         | 14         | 15 |                                                                                                                                                                              |
| 22      | —                | 15      | —          | 10        | —                               | 1   | —                                     | —               | —                                 | 60                         | 67                   | 452        | 16,5       | 18 | На стенках и дне белые кристал-<br>лы касситерита: в охлажден-<br>ном растворе много иона стан-<br>ната                                                                      |
| 23      | —                | 15      | —          | 15        | —                               | 1   | —                                     | —               | Кварц<br>10,1                     | 56                         | 67                   | 452        | 59         | 18 | Касситерит и кристаллы щелоч-<br>ного силиката на щелочно-си-<br>ликатном стекле; кварц в боль-<br>шей части изменен; в охлаж-<br>денном растворе ионы станина<br>и силиката |
| 24      | —                | 15      | —          | —         | —                               | 1   | —                                     | —               | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10 | 60                         | 67                   | 440        | —          | —  | Произшла усадка                                                                                                                                                              |
| 25      | —                | 5       | —          | —         | 20                              | 0,5 | —                                     | —               | —                                 | 50                         | 56                   | 450        | 3          | 18 | На дне касситерит и кристаллы<br>карбоната натрия; ион станина<br>в небольшом количестве и<br>много ионов карбоната в охлаж-<br>денном растворе                              |
| 26      | —                | 5       | —          | —         | 20                              | 0,5 | —                                     | —               | —                                 | 40                         | 44                   | 465        | 4          | 18 | На дне кристаллы касситерита и<br>карбоната натрия подобно № 25                                                                                                              |

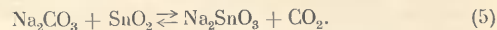
*Опыт 5* был неудачным, так как прокладка бомбы оказалась плохой; в опыте 23 обломок кварца изменился с превращением  $\frac{2}{3}$  его массы в мягкое пузырчатое стекло, покрытое тонким слоем кристалликов силикатов щелочей и лучистыми группами кристаллов, которые были определены как касситерит (фиг. 2 и 3). На стенках бомбы были найдены в небольшом числе кристаллы силикатов щелочей и касситерита, но большая часть этих кристаллов была на поверхности измененного кварца.

*Опыты 6—14 и 20—22.* Целью этих опытов было получение кристаллов касситерита путем гидролиза (уравнение 3), возрастающего при повышении температуры. Шихта содержала стannат натрия и воду, во многих опытах совместно с едким калием, фтористым натром и аммиаком. Было найдено, что при повышении концентрации едких щелочей уменьшалось количество окиси олова, осаждавшегося при высокой температуре, но кристаллы получались при этом больших размеров и менее коллоидного вида, хотя они и осаждались постоянно в лучистых группах на стенках бомбы (фиг. 2). Эти кристаллы были определены как касситерит (фиг. 3). Аммиак не действует как сильная щелочь, даже если его много, и не уменьшает действия гидролиза, как производят едкие калий и натрий. Было найдено, что равновесие достигается скорее, когда касситерит осаждается, чем когда он растворяется. Во время охлаждения бомбы кристаллы касситерита лишь слегка снова растворяются при очень сильно щелочных шихтах. Кристаллы касситерита, полученные при этих опытах, флуоресцируют при облучении электронами светлозеленым цветом, за исключением полученных в опыте 11, когда в смеси было небольшое количество тантала.

*Опыты 15—17 и 19.* Эти опыты были посвящены гидролизу стannата натрия в присутствии сернистого натрия. Получились янтарно-желтые кристаллы касситерита, в то время как в опытах без сульфидов они были белыми. Совершенно не было получено сульфидов олова. В некоторых опытах на лучистых кристаллах касситерита оказались кристаллы пирротина. Кристаллы касситерита, полученные в этих опытах, не давали заметной флуоресценции при облучении их электронами.

*Опыт 18.* Это была проверка действия раствора стannата натрия, содержавшего едкий калий и фтористый натрий, на кристаллический известняк при высокой температуре. На измененном известняке получались кристаллы касситерита вместе с гидратом кальция и кристаллами флюорита ( $\text{CaF}_2$ ). При облучении электронами касситерит флуоресцировал светлозеленым, а флюорит — яркорозелтым.

*Опыты 24—26.* Эти опыты были посвящены решению вопроса: смещается ли следующее равновесие вправо при повышении температуры и влево при понижении:



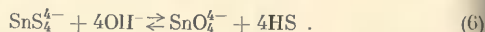
(низкая температура) (высокая температура) !

К раствору натриевого стannата прибавлялся карбонат натрия как весьма щелочной компонент, вместо гидроокиси щелочи или сульфида. Это было сделано потому, что если вышеуказанное равновесие перемещается вправо при повышении температуры, то это должно обусловить частичный или полный обратный гидролиз щелочного стannата при повышении температуры. Результаты опытов показали, что при высоких температурах карбонат натрия менее растворим в воде даже и тогда, когда его концентрация достаточно низка, чтобы реакция по уравнению (5) шла бы направо благодаря потере углекислоты в газовой фазе. Образовались мельчайшие лучистые агрегаты кристаллов касситерита, но они были на дне бомбы вместе с кристаллами карбоната натрия; эти агрегаты могут представлять кристаллизовавшуюся окись олова, образовавшуюся раньше при нагревании. Если уравнение (5) указывает на изменение действующей щелочности растворов карбоната натрия, то равновесие ниже  $450^\circ$  перемещается немного вправо. Сводка данных у Меллора (21) показывает, что карбонат натрия дает заметное давление  $\text{CO}_2$  лишь около  $650^\circ$ ; выше этой температуры давление быстро возрастает. Тонкозернистый кристаллический касситерит, полученный при этих опытах, флуоресцирует при облучении электронами бледнозеленым светом.

Результаты опытов показывают, что окись олова растворима в щелочных растворах при температурах от обыкновенной до, по крайней мере,  $450^\circ$ . Растворимость уменьшается при повышении температуры, но скорость растворения кристаллической окиси олова значительно меньше, чем скорость осаждения олова. Другими словами, щелочные растворы стannатов могут давать осадок окиси олова по мере того, как температура повышается, и во время понижения температуры осадок может некоторое время оставаться в контакте с растворами. Окись олова кристаллизуется из водных растворов натриевого и калиевого стannатов в пределах температур от комнатной до  $450^\circ$  в виде касситерита (квадратный). Касситерит же кристаллизуется из водных растворов щелочных стannатов, содержащих добавочно силикаты щелочей, сульфиды, полисульфиды и карбонаты. Предположительно бурый цвет естественного касситерита может зависеть от твердого раствора серы, становящейся на место кислорода: синтетический касситерит, полученный из растворов, свободных от сульфидного иона, белый и флуоресцирует, а кристаллизующийся из растворов, со-

державших сульфидный ион, янтарно-желтый и не флюоресцирует. Касситерит устойчив в контакте с растворами, в которых находятся кристаллы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), пирротина ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) и силикатов щелочей. Гидроксид аммония не обладает свойствами сильных щелочей даже и при высоких температурах.

В водных щелочных растворах, содержащих сульфидный ион олово удерживается в растворе, повидимому, в виде иона станината и частью тиостанината; условия равновесия могут быть выражены уравнением:



Другими словами, похоже, что повышение концентрации сульфидного иона повышает концентрацию тиостанинатного иона за счет концентрации станинатного иона, и подобно этому, понижение концентрации сульфидного иона ведет к понижению концентрации тиостанинатного иона. Так как сульфид олова значительно легче образует комплексный тию-ион, чем окись — комплексный кислородный ион, то можно представить себе природные условия, при которых олово может удерживаться в растворе главным образом как тию-ион и когда концентрация сульфидного иона постепенно понижается благодаря реакции с вмещающими породами. Может быть достигнуто такое положение, когда дальнейшая потеря сульфидного иона поведет к осаждению окиси олова. Следующие реакции понижают концентрацию сульфидного иона: пиритизация в стенках жил железосодержащих минералов; восстановление таких минералов, как гематит; выделение сероводорода; алунитизация. Понижение щелочности также уменьшает концентрацию сульфидного иона, и такие реакции с боковыми породами, как альбитизация и серицитизация, будут направлены к осаждению окиси олова из сложных щелочных растворов.

Размеры кристаллов касситерита при произведенных опытах были невелики, но и время, в которое они образовывались, было коротким по сравнению с тем, в которое, вероятно, происходит образование касситерита в природе. Длина синтетических кристаллов касситерита порядка 0,25 мм, время, в которое они образовались, — порядка 10 часов. При продолжении роста с такой же скоростью понадобится один год, чтобы выросли кристаллы длиной 2,5 мм, и 1000 лет, чтобы выросли кристаллы длиной 25,0 мм\*.

\* Смит приравнивает год к 10 000 часам (вместо 8776 часов) и удлинение считает пропорциональным кубическому корню из времени (или из увеличения объема). (Прим. перев.)

Результаты опытов и выводы из них не исключают возможности переноса олова в природе для некоторых месторождений в виде фторида или фторида. Мы показали только, что касситерит может переноситься и другим способом, и именно, в щелочных растворах. Возможно, что при переносе олова действуют два различных процесса: касситерит может осаждываться из кислых газовых растворов в близповерхностных условиях и из водных щелочных растворов в глубинных условиях. Во всяком случае, присутствие минералов, содержащих тот или другой гаптоид, не может само по себе означать, что растворы, отложившие их, были сильно кислыми.

**Выводы.** 1. Касситерит растворим в водных растворах натрия и калиевого станината и может кристаллизоваться из них.

2. Растворимость касситерита в водных растворах понижается с понижением их щелочности в пределах температур от обыкновенной до 450°.

3. Растворимость касситерита в водных растворах натриевого и калиевого станинатов понижается при повышении температуры от обыкновенной до 450°, если наполнение тигля при обыкновенной температуре равно  $\frac{2}{3}$ .

4. Скорость кристаллизации касситерита из водных растворов щелочного станината при достижении равновесия может быть сравнима со скоростью растворимости касситерита в этих же растворах.

5. Если в природе олово переносится из магм в виде станината щелочного, растворенного в воде, то понижение щелочности раствора может вызвать осаждение касситерита.

6. Если олово в природе переносится из магм в виде щелочного тиостанината в водных растворах, то понижение щелочности и концентрации сульфидного иона, благодаря реакции с боковыми породами, благоприятствует осаждению касситерита.

7. Так как растворимость сульфидов олова в водных щелочных растворах значительно больше, чем окиси олова, то сульфид олова может иметь тенденцию выделяться позже (в виде минералов тиостанинатов), а окись олова — раньше (в виде касситерита); но последний ли в природе та или другая форма — будет зависеть от изменений температуры, давления и состава, по мере того как растворы удаляются от своего источника.

8. Вместе с касситеритом случайно получены следующие минералы, также устойчивые в контакте с горячими водными растворами станинатов натрия и калия: магнетит, пирротин и флюорит.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hillebrand F. The ore deposits of the tertiary volcanics of the central Andes, *N. Jahrb. Min. Geol.*, B. B. **65A**, 285—446, 1932.
2. — The Bolivian tin belt, *Econ. Geol.*, **31**, 48—72, 1936.

3. Ahlfield F. Zoning in the Bolivian tin belt, *Econ. Geol.*, **36**, 569—588, 1941.
4. Bischof G. Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, **3**, 1866.
5. Buerger M. J. and Maury J. L. Tin ores of Chocaya, Bolivia, *Econ. Geol.*, **22**, 1—13, 1927.
6. Coombe A. D. and Groves A. W. The geology of South-West Ankole, *Mem. Geol. Surv. Uganda*, **11**, 1932.
7. Daly R. A. Igneous rocks and the depths of the earth, 1933.
8. Daubrée A. Sur le gisement, la constitution et l'origine des amas de mineral d'étain, *Ann. des Mines*, (**3**) **20**, 65—112, 1841.
9. — Recherches sur la production artificielle de quelques espèces minérales cristallines, particulièrement de l'oxyde d'étain, de l'oxyde de titane et du quartz; observations sur l'origine des filons titanifères de Alpes, *Compt. Rend.*, **29**, 227—232, 1849.
10. Davy W. M. Tin-silver ores in Bolivia, *Econ. Geol.*, **15**, 463—496, 1920.
11. Derry D. R. Tin-bearing pegmatites in eastern Manitoba, *Econ. Geol.*, **25**, 145—159, 1930.
12. Forster R. Struktur von kolloidalem  $\text{SnO}_2$ , *Phys. Zeit.*, **28**, 151—152, 1927.
13. Gevers T. W. A hydrothermal deposition of cassiterite near Arandis, S. W. Africa, *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, **32**, 165—170, 1930.
14. Gevers T. W. and Frommurtz H. F. The tin-bearing pegmatites of the Erongo Area, South-West Africa, *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, **32**, 111—149, 1929.
15. Goranson R. W. Temperature-pressure-volume and phase relations of water. Handbook of physic. constants, *Geol. Soc. Am. Spec. Paper*, **36**, 203—212, 1942.
16. Koerberlin F. R. Geologic features of Bolivia's tin-bearing veins, *Eng. Min. Jour.*, **121**, 636—642, 1926.
17. Lindgren W. Tin deposits of Chacaltaya, Bolivia, *Econ. Geol.*, **21**, 223—228, 1924.
18. — Replacement in the tin-bearing veins of Caracoles, Bolivia, *Econ. Geol.*, **21**, 135—144, 1926.
19. Lindgren W. and Abbott A. C. The silver-tin deposits of Oruro, Bolivia, *Econ. Geol.*, **26**, 453—479, 1931.
20. Lindgren W. and Creveling J. G. Ores of Potosi, Bolivia, *Econ. Geol.*, **23**, 233—262, 1928.
21. Mellor J. W. The properties of the alkali carbonates, *Compreh. Treatise on Inorg. a. Theoret. Chem.*, **2**, 747—772, 1922.
22. Samoyloff V. The Llallagua-Uncia tin deposit, *Econ. Geol.*, **29**, 481—499, 1934.
23. Schaller W. T. Cassiterite in San Diego, *Cal. U. S. G. S. Bull.*, **620-P**, 351—354, 1916.
24. Simmons W. C. Mode of genesis of the Mwirasando tin ores, *Ann. Rep. Geol. Surv. Dept.*, Uganda, 1932.
25. Singewald J. T. Jr. Some genetic relations of tin deposits, *Econ. Geol.*, **7**, 263—279, 1912.
26. Smith F. G. M. Sc. Thesis, Univ. Manitoba, 1939.
27. Turneure F. S. Tin deposits of Llallagua, Bolivia, *Econ. Geol.*, **30**, 14—60, 1935.
28. Vogt J. T. L. Beiträge zur genetische Classification der durch magmatische Differentiationsprocesse und der durch Pneumatolyse entstanden Erzvorkommen, *Zeits. f. Prakt. Geol.*, **3**, 145—156, 465—484, 1895.
29. — Magmas and igneous ore deposits, *Econ. Geol.*, **21**, 207—223, 309—332, 469—497, 1926.

### III. ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В ПЕГМАТИТОВУЮ СТАДИЮ

**Краткое содержание.** Поставлен вопрос: может ли гранитная магма в условиях высокого давления образовать вздутый раствор, не смешивающийся с остаточным силикатным раствором по времени кристаллизации? Вычислен состав магматического остатка после кристаллизации на 96% магмы, содержащей 2% воды. Опыты показали, что остаточная магма может разделиться на две жидкие фазы при температурах между 290 и 550° при давлении, отвечающем глубине 10 км. По трем приближительная двухкомпонентная диаграмма, основанная на данных Р. У. Горансона и анализах несмешивающихся жидкостей. Сделан вывод, что гранитные магмы образуют в период их кристаллизации два несмешивающихся остаточных раствора.

В первой статье (стр. 163) высказано было предположение, что порядок кристаллизации жильных минералов зависит от уменьшения растворимости одних компонентов и от разложения комплексов ионов других компонентов в водном растворе, причем последовательность считалась непрерывной. Но существует много полезных наблюдений, указывающих на прерывность в ряде типов жил. Пегматитовые жилы резко отличаются от сульфидных кварцевых жил по своей минералогии и времени или месту образования. Некоторые лабораторные опыты также показывают, что при определенной температуре, давлении и составе может иметь место флюидная несмешиваемость силикатов и воды. Поэтому должен быть прежде всего поставлен на обсуждение следующий вопрос: возникает ли несмешиваемость во время охлаждения глубиной магмы, и если этот имеет место, то каковы отношения главных компонентов в этих двух флюидах во время разделения?\*

Проблема последовательности изменения фаз много раз подвергалась анализу с теоретической стороны, но экспериментальных данных имеется чрезвычайно мало. Автор не задается целью дать обзор этих работ; в статьях Фогта (13, 14), Ниггли (11, 12), Мори (10), Фениера (2), Боуэна (1) и Грейтона (5) много говорится о развитии современных представлений и дается их анализ. Для оценки опытных данных имеют специальное значение исследования

\* В последующем рассуждении для флюида высокой плотности вне зависимости от температуры будет употребляться термин *жидкость*, так как у жидкостей, по видимому, не получается разрыва свойств при критической температуре; если и получается разрыв, то при некоторой низкой температуре, являющейся функцией от степени уплотнения при постоянном объеме.

Мори (9) по системе силикат-калия — вода и Горансона по системе гранит — вода (3).

Горансон нашел (3), что жидкость состава типичного гранита может растворять воду, причем количество растворенной воды является функцией от температуры и давления; в качестве верхнего предела растворимости воды в гранитной жидкости он определил приблизительно 10% при очень большом давлении. Таким образом, уже достаточно доказана несмешиваемость воды и магмы в состоянии флюида. Но если мы будем проследивать историю гранитной магмы, содержащей много меньше 10% воды, по мере того, как температура падает и происходит кристаллизация гранита, то убедимся, что состав остаточной жидкости будет меняться и растворимость воды в этой остаточной жидкости будет другая, чем в первоначальной. По мере кристаллизации магмы остаточная жидкость нормально обогащается  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SiO_2$  и из редких компонентов  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Cl$ ,  $F$ , так что можно ожидать, что растворимость воды в остаточной жидкости будет увеличиваться по мере кристаллизации. Это следует также и из результатов опытов Мори (9), который показал, что нет несмешиваемости жидкостей — воды и тальевого силиката, пока давление остается больше 340 бар. Но будет ли растворимость воды в остаточной жидкости возрастать по мере возрастания концентрации воды вследствие кристаллизации силикатных минералов?

Рассмотрим гранитную магму с 2% воды, кристаллизующуюся на глубине 10 км. Когда гранит закристаллизуется на 50%, содержание воды в остаточной жидкости будет 4%, а когда закристаллизуется на 80%, содержание воды будет 10%. После этого содержание воды в жидкости растет быстрее, как показано в табл. 1. Мы знаем, что остаточная жидкость может растворить по крайней мере около 10% воды, и естественно предположить, что последняя часть силикатной жидкости может растворить несколько больше, чем 10% воды; но представляется невероятным, что она может растворить неограниченное количество воды. Впрочем, это может быть проверено на опыте.

Для того чтобы проверить, может или нет остаточная гранитная жидкость растворять неограниченные количества воды, прежде всего необходимо вычислить приблизительный состав жидкости. Если приять, что гранит закристаллизовался на 96%, то остаточная жидкость (или жидкости) будет содержать 50% воды. Все оставшиеся части гранита, не ставшие еще кристаллизоваться, также концентрируются в остаточной жидкости. В табл. 2 дана оценка процентного содержания характерных флюидных составных частей в первоначальной гранитной магме (принимая во внимание, что во время кристаллизации много каждой из них ушло в магматической камере при образовании пегматитов и кварцевосульфидных жил и в горячие источники) и вычислены соответ-

ственные проценты в остаточной жидкости после того, как гранит закристаллизовался на 96%. Количество Na или K, в ассоциации с кислотными радикалами, было подобрано так, чтобы отношение Na : K в остаточной магме в целом было приблизительно равно единице.

Таблица 1

ОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАВШЕЙСЯ ЧАСТЬЮ МАГМЫ И ПРОЦЕНТОМ ВОДЫ, ОСТАЮЩЕЙСЯ В ЖИДКОСТИ (ИЛИ ЖИДКОСТЯХ)

| % закристаллизовавшейся магмы | 0 | 50 | 80 | 90 | 95 | 96 | 97   | 98  |
|-------------------------------|---|----|----|----|----|----|------|-----|
| % воды в остаточной магме     | 2 | 4  | 10 | 20 | 40 | 50 | 66,6 | 100 |

Таблица 2

ПРЕДПОЛОЖЕННОЕ НАЧАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ В ГРАНИТНОЙ МАГМЕ И ВЫЧИСЛЕННОЕ В ОСТАТОЧНОЙ ГРАНИТНОЙ МАГМЕ В %

| Магматические части, хорошо растворившиеся в воде | Предположенное начальное содержание в гранитной магме | Вычисленное содержание в остаточной магме |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| K <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> . . . . .          | 0,5                                                   | 12,5                                      |
| Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .         | 0,3                                                   | 7,5                                       |
| NaCl . . . . .                                    | 0,2                                                   | 5,0                                       |
| NaF . . . . .                                     | 0,1                                                   | 2,5                                       |
| Сумма . . . . .                                   | 1,1                                                   | 27,5                                      |

Общее количество растворимых в воде плавней оценено в 27,5% остаточной жидкости (или жидкостей). Пусть оставшаяся часть жидкости (не воды) будет состава пегматитовых жил плюс добавочный кварц для образования кварцево-сульфидных жил. Состав пегматита взят близким к вычисленному Граутом среднему (7). Содержание SiO<sub>2</sub> возросло от 71,8 до 80%, а содержание других составных частей соответственно уменьшилось. Взята сумма за кислого и окисного железа и не приняты во внимание второстепенные составные части. Результат подсчетов дан в табл. 3.

Если смесь из воды (50%) и составных частей, указанных в табл. 2 (27,5%) и табл. 3 (22,5%), нагреть при высоком давлении до температуры, при которой нет твердой фазы, то полученная жидкость будет или в одной, или в двух фазах, и поставленная задача будет решена.

Таблица 3

ПОДСЧИТАННЫЙ СРЕДНИЙ СОСТАВ ВЕЩЕСТВ ОТЛОЖЕННЫХ В ПЕГМАТИТОВЫХ И КВАРЦЕВЫХ ЖИЛАХ (КРОМЕ СУЛЬФИДОВ)

| Компоненты                               | Содержание вещества в остаточной магме (в %) | Содержание вещества, отложенного в жилах (в %) |
|------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> . . . . .               | 80,0                                         | 18,0                                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 11,0                                         | 2,5                                            |
| K <sub>2</sub> O . . . . .               | 4,3                                          | 0,97                                           |
| Na <sub>2</sub> O . . . . .              | 3,0                                          | 0,67                                           |
| CaO . . . . .                            | 0,9                                          | 0,20                                           |
| FeO . . . . .                            | 0,8                                          | 0,18                                           |
|                                          | 100,0                                        | 22,5                                           |

Была приготовлена смесь, состав которой показан в табл. 4. Объем смеси был таков, что в каждом опыте при температуре 280 атм. развивалось давление приблизительно в 250 атм. Бомба для опыта была подобна описанной во второй статье (стр. 175), с исключением того, что графитовая футеровка была толщиной 6,35 мм.

Таблица 4

| Вычисленный состав остаточной жидкости (жидкостей) после того, как закристаллизовалась 96% гранитной магмы (в %) |        | Количества веществ, введенных в бомбу для получения подобного состава в граммах (пример—опыт P-8) |                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| H <sub>2</sub> O                                                                                                 | 50,0   | H <sub>2</sub> O                                                                                  | 49,62                          |
| K <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>                                                                                   | 12,7   | H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>                                                                    | 5,475                          |
| Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                                                                  | 7,5    | NaH(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                                | 3,18                           |
| NaCl                                                                                                             | 5,0    | NaCl                                                                                              | 4,60                           |
| NaF                                                                                                              | 2,5    | NaF                                                                                               | 3,12                           |
| SiO <sub>2</sub>                                                                                                 | 18,0   | SiO <sub>2</sub> (с 22% воды)                                                                     | 28,82                          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                   | 2,5    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (чистый прокаленный)                                               | 3,12                           |
| K <sub>2</sub> O                                                                                                 | 0,97   | KOH                                                                                               | 16,37                          |
| Na <sub>2</sub> O                                                                                                | 0,67   | NaOH                                                                                              | 7,43                           |
| CaO                                                                                                              | 0,20   | CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O                                                              | 0,655                          |
| FeO                                                                                                              | 0,18   | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                                                              | 0,606                          |
|                                                                                                                  | 100,00 |                                                                                                   | 125,00 (86,5 см <sup>3</sup> ) |

Таблица 5

| № опыта | Температура<br>в °С | Общий вес<br>шхты в г | Степень на-<br>полнения в % | Вес кристал-<br>лов в продук-<br>тах в % | Вода в жидких<br>фазах в %           |                 | Твердые<br>фазы |
|---------|---------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|
|         |                     |                       |                             |                                          | растворы                             |                 |                 |
|         |                     |                       |                             |                                          | водный                               | сили-<br>катный |                 |
| P-8     | 449±2               | 125                   | 75,8                        | 6,4                                      | Выте-<br>кает при<br>охлаж-<br>дении | 26,6            | Не опр.         |
| P-10    | 464±2               | 125                   | 75,8                        | 9,8                                      | 81,4                                 | 33,3            | Ортоклаз        |
| P-11    | 449±2               | 125                   | 75,8                        | 10,0                                     | 79,0                                 | 34,0            | Не опр.         |
| P-12    | 402±5               | 138                   | 83,8                        | 11,9                                     | 75,0                                 | 34,8            | Не опр.         |
| P-13    | 304±3               | 142                   | 86,2                        | 14,0                                     | 60,1                                 | Не опр.         | Не опр.         |
| P-15    | 277±4               | 142                   | 86,2                        | Не опр.                                  | 59,0                                 | —               | Не опр.         |
| P-15    | 25                  | —                     | —                           | Не опр.                                  | 61,4                                 | —               | Не опр.         |

После закрытия бомбы она нагревалась до желаемой равнове-  
сной температуры и при этой температуре выдерживалась в про-  
должение 40 часов. Затем она охлаждалась на воздухе до комнат-  
ной температуры в течение 1—3 часов. Когда бомба открывалась,  
обычно из нее выходило немного газа, частично, повидимому, по-  
дороде. В некоторых опытах можно было видеть в бомбе три  
фазы: водянистый раствор (в дальнейшем он называется водным  
раствором), находившийся над зеленоватой вязкой жидкостью  
(в дальнейшем называемой силикатным раствором), где рассеяны  
были кристаллы в большом количестве на дне, чем вверх. Для  
исследования эти три продукта были разделены сливанием водного  
раствора и отмывкой силикатного раствора от кристаллов горя-  
чей водой. В табл. 5 приведены температуры и время нагревания  
и некоторые данные о составе трех фаз. В случае опыта 10 были  
определены концентрации компонентов в обеих жидких фазах,  
вместе с вычисленными коэффициентами распределения они при-  
ведены в табл. 6.

Несмешиваемость жидкостей — силикатного и водного раство-  
ров — наблюдалась также в некоторых опытах, проведенных в  
нашей лаборатории для определения условий устойчивости тур-  
малина. Одна шхта, содержавшая составные части турмалина с  
относительно большим количеством  $B_2O_3$ , была выдержана при  
 $452 \pm 1^\circ$  в продолжение 3 дней. В результате получились две  
жидкие фазы. Силикатное стекло содержало 25,6% воды, а в во-  
дном растворе было 9,5% растворенных веществ.

Таблица 6

АНАЛИЗЫ ВОДНОГО И СИЛИКАТНОГО  
РАСТВОРОВ, ОПЫТ P-10

| Компоненты          | Концентрации в раство-<br>рах, г/100 г раствора |                       | Отношение кон-<br>центрации в<br>водном растворе<br>к концентрации<br>в силикатном<br>растворе |
|---------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     | водный<br>раствор                               | силикатный<br>раствор |                                                                                                |
| $SiO_2$ . . . . .   | 7,47                                            | 24,8                  | 0,30                                                                                           |
| $Al_2O_3$ . . . . . | 0,0268                                          | 2,32                  | 0,011                                                                                          |
| $B_2O_3$ . . . . .  | 1,44                                            | 14,1                  | 0,10                                                                                           |
| $P_2O_5$ . . . . .  |                                                 |                       |                                                                                                |
| $CaO$ . . . . .     | 0,150                                           | 0,215                 | 0,70                                                                                           |
| $FeO$ . . . . .     | 0,011                                           | 1,06                  | 0,040                                                                                          |
| $Cl$ . . . . .      | 3,40                                            | 1,73                  | 2,0                                                                                            |
| $F$ . . . . .       | 1,17                                            | 1,25                  | 0,94                                                                                           |
| $Na_2O$ . . . . .   | 20,0                                            | 22,1                  | 0,95                                                                                           |
| $K_2O$ . . . . .    |                                                 |                       |                                                                                                |
| $H_2O$ . . . . .    | 81,4                                            | 33,3                  | 2,4                                                                                            |

По данным табл. 5 и по результатам работ Горансона (3, 4)  
была построена двухфазная диаграмма, качественно изображаю-  
щая выведенные отношения фаз в продолжение охлаждения гра-  
нита (фиг. 1). В группе «силикатов» объединены все компоненты,  
образующие соединения гомополярного типа \*, а именно:  $SiO_2$   
и  $Al_2O_3$  вместе с  $FeO$ ,  $MgO$  и  $CaO$ . В группе «солей» объединены ком-  
поненты ионно-гомополярных соединений, как-то:  $K_2O$ ,  $Na_2O$   
и  $Li_2O$  вместе с  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$  и ионные соеди-  
нения типа  $NaCl$ ,  $NaF$  и  $Na_2S$ . В группе «вода» объединены, кроме  
собственной воды и растворяющейся в ней  $CO_2$ ,  $CO$  и  
 $H_2$ . Диаграмма носит, конечно, лишь полуквантитативный ха-  
рактер, поскольку такую сложную систему нельзя представить на  
простой диаграмме.

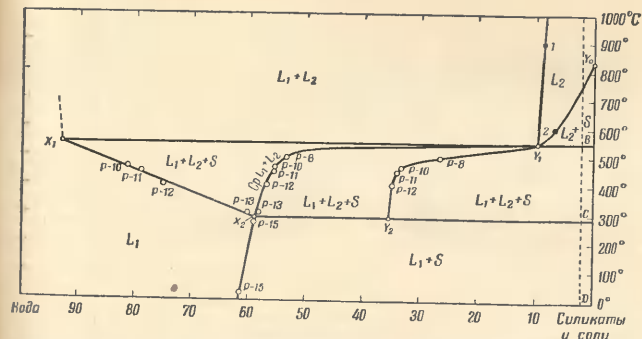
Рассмотрим теперь фазовые изменения в гранитной магне при-  
веденного выше состава, интродуцировавшей в совершенно жидком

\* Термин «гомополярный» (ковалентный) применен здесь для обозна-  
чения типа связи более гомополярной, чем ионной, и подобно этому, термин  
«ионный» — для обозначения типа связи более ионной, чем гомополярной,  
причем предполагается, что все определенные соединения (кроме молекуляр-  
ных кристаллов со слабыми связями) могут быть помещены между этими двумя  
типами. Критерием типа связи можно считать, в первом приближении,  
растворимость соединения в ионной жидкости, например в воде или распла-  
вленном  $NaCl$ .

состоянии, но без перегрева, и вполне кристаллизовавшейся на глубине 10 км. Исходное положение изображается на диаграмме точкой, соответствующей температуре 750°. По мере того как магма охлаждается, кристаллизуются безводные силикаты и остающаяся магма обогащается водой и другими плавнями. В точке *B* содержание воды в оставшейся магме достигает предельного значения, около 10% и при температуре около 550°. Дальнейшая кристаллизация силикатов приводит к появлению новой фазы, состоящей из водного раствора силикатов и других составных частей магмы, главным образом тех, которые более растворимы в воде, чем в силикатной жидкости. Эти две жидкости не смешиваются и остаются таковыми, пока силикатная жидкость не будет вполне использована при образовании кристаллов вместе с большей частью водного раствора. Таким образом, ниже точки *C*, приблизительно при 290°, останется только одна флюидная фаза.

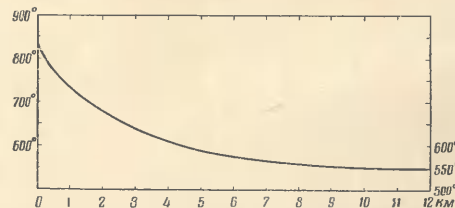
При дальнейшем охлаждении этого водного раствора кристаллизуются силикаты и другие соединения, как-то: кварц и металлические сульфиды, вплоть до очень низкой температуры *D*. Надо принять во внимание, что трехфазное состояние, показанное на фиг. 1 при 550°, не будет соответствовать инвариантной точке для составов, лежащих на диаграмме между содержаниями воды в 10 и 93%, так как состав компонентов в растворе меняется по мере кристаллизации соединений. Другими словами, образуется система, которая не является настоящей бинарной. Обстоятельство это должно быть учтено и для более позднего этапа, когда начнут кристаллизоваться редкие элементы. Итак, трехфазное состояние передвигается в область более низких температур, вместе с чем меняются и границы несмешиваемости жидкостей. Это можно представить как изменение диаграммы в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа, но проектированное обратно на эту плоскость. Опыты, описанные выше, проделаны для того, чтобы воспроизвести состав после того, как исчезнет большая часть гомополярной жидкости вследствие кристаллизации обычных силикатов. Верхний предел трехфазового состояния дан при 550° согласно с экстраполяцией из данных Горансона. Предел этот является функцией от давления; количественные отношения пока даны на фиг. 2. Точного определения нижнего предела не было, так как он зависит от подсчета содержания в магме таких окислов, как  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , и трудно поэтому вывести общее среднее содержание. Предположительно нижний предел был взят около 290°, как показано на фиг. 1.

Могут сказать, что состав, избранный для проверки несмешиваемости жидких фаз, представляется в некотором роде исключение. Так как выбор плавней был самым произвольным в отношении состава, то была проведена серия опытов, с вариацией плавней от кислых до щелочных, но не было получено никаких изменений



Фиг. 1. Приблизительная фазовая диаграмма, показывающая порядок кристаллизации гранитной магмы, содержащей 2% воды и 4% солей — плавней, под давлением 2500 атм (давление 10 км горных пород).

Точка 1 найдена интерполяцией от изотермических данных Горансона при 900°, в наклон фазовой границы, проходящей через точку 2, взят по изобразительным данным при 980 барах из той же работы. Значение точки 2 получено Горансоном (3). Кривая, проходящая через точку 2, дана похолой на кривую для точки плавления льда, определенную Горансоном (4). Точки  $X_1$  и  $Y_0$ , 1, 2 представляют собой экстраполированных кривых. Точка  $Y_0$  (точка плавления сухого гранита) согласуется с данными Грейга, Шеффера и Мервина (6). Другие точки были определены опытами, номера которых помечены около точек. Кроме линии, представляющей границы состав остаточной гранитной магмы в негматитовую стадию, другие сплошные линии представляют границы фаз или в плоскости рисунка, или же в проекции на нее.



Фиг. 2. Приблизительная верхняя температура границы негматитовой стадии (две жидкости + кристаллы), являющаяся функцией от глубины образования, в предположении, что давление магмы равно давлению пород. Эта кривая основана на данных, опубликованных Горансоном (3, 4).

в общих отношениях фаз. В табл. 7 показаны плавни, применявшиеся в ряде опытов, температуры при установлении равновесия и фазы, наблюдавшиеся после охлаждения. Степень заполнения бомбы была в каждом опыте почти одинаковой. Из этой серии опытов было выведено заключение, что при прочих равных условиях отношение твердой фазы к жидкой уменьшается по мере того, как растворы становятся более щелочными, и получается только слабое различие растворимости гомополярных соединений в гомополярных жидкостях, когда в системе происходит изменение, эквивалентное изменению реакции жидкости ионного характера от кислой до щелочной.

Таблица 7

| Опыты                                                         | P-4                             | P-6                                  | P-11                              |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Бораты                                                        | $B_2O_3$                        | $K_2O \cdot 2B_2O_3$ (тетра-)        | $3K_2O \cdot B_2O_3$ (орто-)      |
| Фосфаты                                                       | $P_2O_5$                        | $Na_2O \cdot P_2O_5$ (мета-)         | $3Na_2O \cdot P_2O_5$ (орто-)     |
| Хлориды                                                       | NaCl                            | NaCl                                 | NaCl                              |
| Фториды                                                       | NaF                             | NaF                                  | NaF                               |
| Температура                                                   | $450 \pm 2^\circ$               | $452 \pm 3^\circ$                    | $449 \pm 2^\circ$                 |
| Фазы                                                          | 2 жидких<br>+ твердые<br>кислый | 2 жидких<br>+ твердые<br>нейтральный | 2 жидких<br>+ твердые<br>щелочной |
| Кислотность—<br>щелочность—<br>гидротермально-<br>го раствора |                                 |                                      |                                   |

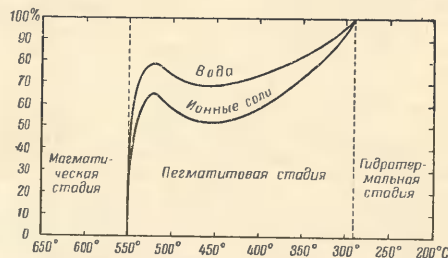
Из какой же остаточной жидкости образуются пегматитовые жилы, если в глубинных магмах имеет место указанная выше последовательность изменения фаз? Если предположить, что последний остаточная силикатная жидкость идет на образование пегматитовых жил, а несмешивающийся с нею водный раствор — на образование кварцево-сульфидных жил, то тогда необходимо доказать, что такие компоненты, как  $Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , присутствие которых в заметных количествах характерно для пегматитовых жил и которые почти отсутствуют в кварцево-сульфидных жилах, должны почти нацело перейти в силикатную жидкость, а другие компоненты, как S и  $CO_2$ , характерные для кварцево-сульфидных жил, должны почти нацело перейти в водный раствор. Некоторые же компоненты, как  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$ , присутствующие в минералах жил обоих типов, должны находиться в заметных количествах в обеих типах жидкостей. В некоторых опытах наблюдались характерные типы таких разделений. Хороший

пример представляет элемент цирконий. В предварительном первоочном опыте (P-2) несмешиваемости жидкостей, который с начальной стороны был подобен описанным выше, но отличался содержанием плавней, к шихте было прибавлено 0,62%  $ZrO_2$ . Бомба была выдержана при  $440 \pm 5^\circ$  12 часов и потом охлаждена. В водном растворе, находившемся над стеклом, не было найдено и следов циркония. Табл. 6 показывает, что алюминий также значительно более растворим в силикатной жидкости, чем в водном растворе. Поэтому если несмешиваемость жидкостей получается на поздней стадии охлаждения магмы, содержащей воду, то очевидно, что пегматитовые жилы образованы при отложении из остаточной силикатной жидкости, а не из получившегося водного раствора. Следствием этого является значительная разница в химическом составе пегматитовых и кварцево-сульфидных жил.

Существует интересное соотношение между коэффициентами распределения воды и настоящей ионной соли NaCl. Вряд ли эти коэффициенты почти равны вследствие случайного совпадения; скорее можно думать, что распределение всех ионных компонентов между более ионным водным раствором и более гомополярным силикатным раствором подобны друг другу при одинаковых условиях. Это обобщение имеет большое значение, так как если мы знаем растворимость воды в силикатной остаточной магме, то мы можем приблизительно вычислить и распределение ионных компонентов между силикатной и гидротермальной остаточными магмами. В подсчеты мы должны ввести и ионные соли с некоторыми гомополярными свойствами, вроде фторидов, которые могут образовывать фторосиликатные и фтороалюминатные группы, и сульфаты и карбонаты, в состав которых входит гомополярная группа. Поэтому отношение между коэффициентами распределения солей и воды должно быть меньше 1 и, возможно, близко к 0,5. Приняв, что это отношение действительно для порядка температур, когда присутствуют две несмешивающихся жидкости, мы можем вычислить часть всех ионных солей, находящихся в водном растворе как функцию температуры, применив при этом интерполяцию и экстраполяцию до содержания воды в двух жидкостях, показанные на фиг. 1. Результаты вычислений изображены графически на фиг. 3. Очевидно, что значительно больше половины всех ионных солей переходит в водный раствор вскоре после его появления, а основная часть выносится более медленно из силикатной жидкости по мере ее исчезновения. Отношение такого фракционирования будет в большей или меньшей мере зависеть от свойств связанных в различных элементах, образующих ионные соли в магмах, и должно быть близко к нулю для амфотерных окислов, таких, как  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ .

В составе двух несмешивающихся жидкостей имеет большое значение различие между отношениями: щелочные окислы — кислые

окислы\*. Весовое отношение  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : (\text{Cl} + \text{F} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$  в водном растворе опыта Р-10 равно 3,41 : 1, а в силикатной жидкости — только 1,28 : 1. Выходит, таким образом, что фракция водного раствора более щелочная, чем силикатная жидкость, что находится в прямом противоречии с гипотезами пневматолитиза, предлагаемыми многими теоретиками, по которым водная фракция, выделяемая магмой, не только более кислая, чем первоначальная жидкость, но должна быть и фактически кислой в химическом смысле этого слова.



Фиг. 3. Процент всей воды и ионных солей в магме, взятый во фракции гидротермального раствора как функция от температуры с указанием других условий.

Две несмешивающиеся жидкости весьма различны также по своей вязкости при комнатной температуре, и нет основания предполагать, что это различие должно быть значительно меньшим при высоких температурах. Известно, что вязкость силикатной жидкости изменяется с температурой весьма сходно с изменением вязкости натрово-известкового стекла при его размягчении, т. е. быстро уменьшается с поднятием температуры. Вязкость же водного раствора также должна уменьшаться, так как его плотность умень-

\* В настоящей работе и в подобной же работе с турмалином автор встретился с большим затруднением в отношении обычной химической терминологии. Термины «кислый» и «щелочной» относятся к водным растворам с пониженом раствором веществом, но непригодными в тех случаях, когда растворы насыщены или когда вода находится в малых количествах или отсутствует вовсе. Про гомополярную жидкость нельзя сказать, кислая она или щелочная, потому что в ней нет ионов водорода и гидроксидов. Мы могли бы назвать кислым гомополярный раствор, если бы при разбавлении его водой до стандартной концентрации полученный раствор имел бы больше ионов водорода, чем гидроксидов, но нет такого стандартного метода. Предположено, что при стандартном методе надо разбавить раствор так, чтобы на 1000 г полученного водного раствора при 25° приходился бы 1 г компонентов, не считая воду.

шается с повышением температуры. Во всех 16 опыта, при которых наблюдалась несмешиваемость жидкостей, было найдено, что при комнатной температуре вязкость охлажденной силикатной жидкости изменяется в пределах вязкостей обыкновенного натрово-известкового стекла и мягкой смолы. Повидимому, вязкость имеет наибольшее значение для составов, богатых алюминием, и самое низкое — для составов, богатых ионно-гомополярными катионами, например щелочными боратами, фосфатами и сольфатами, хотя она зависит также и от отношения щелочных окислов к кремнезему и от содержания воды. Отношение вязкостей двух жидкостей определено между  $10^5 : 1$  и  $10^8 : 1$ . Это означает, что при одинаковой движущей силе гидротермальный раствор мог бы продвинуться вверх по трещине на 10 км, а пегматитовый раствор в это же время продвинулся бы только на несколько сантиметров или миллиметров. Это может объяснить разделение пегматитовых и кварцево-сульфидных жил и по месту и по времени их образования.

В случае приемлемости изложенной выше гипотезы об изменении магматических фаз предлагаются следующие обозначения для различных стадий:

- 1) магматическая стадия: кристаллы + одна флюидная фаза;
- 2) пегматитовая стадия: кристаллы + две флюидные фазы;
- 3) гидротермальная стадия: кристаллы + одна флюидная фаза.

Магматическая стадия может быть подразделена на раннюю и позднюю стадии и может быть прибавлена еще одна стадия для обозначения отрезка времени, предшествующего началу образования кристаллов (т. е. стадия перегретости). Вторичные явления, наблюдающиеся в плутоических породах, по происхождению своему могут быть позднематматическими или гидротермальными, и поэтому для них не требуется отдельного обозначения фаз. Пегматитовые жилы, особенно простых типов, представляющие просто грубовершинный гранит, могут образоваться в позднюю магматическую стадию или позже, когда магма находится в трехфазовом состоянии, или в пегматитовую стадию; поэтому они могут начать кристаллизоваться значительно выше верхнего предела для пегматитовой стадии.

На основании фазовой диаграммы (фиг. 1) выясняется имеющее важное значение последовательность процессов, возможная в природе. Так, когда температура гранита была немного ниже, чем в точке В, большая часть водного раствора состава, близкого к  $X_1$ , ушла из гранита по трещинам, оставив после себя более вязкую жидкость состава, близкого к  $Y_1$ , в контакте с магматическими кристаллами. Затем при более низкой температуре подный раствор состава, близкого к  $X_2$ , подобным же образом ушел по трещинам. Составы  $X_1$  и  $X_2$  могут быть весьма различными. В составе  $X_1$ , удалявшемся первым, должна быть значительно более

высокая концентрация ионных компонентов, например галоидных щелочей сульфидов, сульфатов и карбонатов; вторая же жидкость  $X_2$  должна была содержать больше частично гомополярных соединений, таких, как щелочные силикаты, бораты и фосфаты. Кроме того, если пегматитовая жила образовалась при инъекции в трещины и кристаллизации в них жидкости  $Y_2$ , то подобное же должно происходить и с гидротермальным раствором, с выделением из него вплоть до низких температур силикатных минералов. Поэтому возможны две линии образования продуктов из остаточной магмы: гидротермальная линия, при которой получается значительное изменение состава, но прерывности может и не быть, и пегматитовая линия, при которой получается заметная прерывность между ранней магматической и поздней гидротермальной стадиями. Вследствие случайной природы трещинного наполнения и сопровождающего его фильтрующего давления магмы обе линии могут быть неразличимы вокруг каждого батолита. Все же эта гипотеза может объяснить часто наблюдаемое двухступенное образование сложных пегматитов, присутствие в некоторых пегматитах таких низкотемпературных минералов, как пеолиты, и низкую температуру образования некоторых пегматитовых минералов, недавно определенную Ингерсоном (8).

**Заключение.** Приблизительно в конце магматической кристаллизации образуется водный раствор, не смешивающийся с остаточным силикатным раствором; растворимые компоненты распределяются между этими двумя жидкостями. Кристаллизация силикатной жидкости в отводящих от магмы каналах образует пегматитовые жилы, а кристаллизация водного раствора в подобных же каналах образует жилы с металлическими сульфидами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bowen N. L. The broader story of magmatic differentiation, briefly told, *Ore Deposits of Western States*, 106—128, 1933.
2. Fennner C. N. Pneumatolytic processes in the formation of minerals and ores, *Ore Deposits of the Western States*, 58—106, 1933.
3. Goranson R. W. The solubility of water in granite magmas, *Amer. Journ. Sci.*, 5th ser., **22**, 481—502, 1931.
4. — Silicate-water systems: phase equilibria in the  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$  systems at high temperatures and pressures, *Amer. Journ. Sci.*, 5th ser., **35A**, 71—91, 1938.
5. Graton L. C. Nature of the ore-forming fluid, *Econ. Geol.*, **35**, 197—358, 1940.
6. Greig J. W., Shepherd E. S. and Merwin H. E. Melting temperatures of granite and basalt, *Carnegie Inst. Washington*, **30**, 7a—78, 1931.

7. Grout F. F. Petrography and Petrology, 127, 1932.
8. Ingerson E. Liquid inclusions in geologic thermometry, *Am. Mineralogist*, **32**, 375—388, 1947.
9. Morey C. W. The ternary system  $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{SiO}_2$ , *Am. Chem. Soc. Journ.*, **39**, 1173—1229, 1917.
10. — Relation of crystallisation to the water content and vapor pressure of water in a cooling magma, *Journ. Geology*, **32**, 291—295, 1924.
11. Niggli P. Die Gasmimeralisatoren im Magma, *Zeit. f. Anorg. Chem.*, **75**, 161—168, 1912.
12. — Ore Deposits of Magmatic Origin, 1929.
13. Vogt J. H. L. Beiträge zur genetische Klassifikation der durch magmatische Differentiationsprozesse und der durch Pneumatolyse entstanden Erzvorkommen, *Zeit. prakt., Geologie*, **3**, 145—156, 465—484, 1895.
14. — Magmas and igneous ore deposits, *Econ. Geol.*, **21**, 207—223, 309—332, 469—497, 1926.

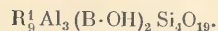
#### IV. ТУРМАЛИН

**Краткое содержание.** Турмалин получен синтетическим путем при нагревании составляющих его оксидов с водой до 400—450° в автоклаве высокого давления. Степень наполнения автоклава при обыкновенной температуре равнялась 60—70%. Были определены пределы устойчивости турмалина при 400—450° как функции от концентраций  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Сделан вывод, что турмалин устойчив в слабо щелочных растворах и при концентрации растворенных веществ от низкой до высокой, но нестойк в сильно кислых и сильно щелочных растворах. Найдено, что альбит стойк вместе с турмалином в щелочных растворах, содержащих по приблизительным определением менее 45% воды.

#### Синтез турмалина

В геологической литературе часто категорически утверждается, что турмалин — «пневматолитический» минерал, откуда следует, что турмалин получается при действии газов, выделяющихся из магмы. Затем к этому часто добавляется, что означенные газы химически сильно кислые. Многие исследователи, однако, сомневаются в том, что нормальные магматические эманации имеют одно временно определенно газовый и сильно кислый характер, но этот вопрос может быть решен только тогда, когда будут определены пределы устойчивости турмалина и сопровождающих его минералов.

Турмалин — минерал очень сложного состава, для которого дано много обобщенных формул; из них часто приводится формула Пенфильда (6):



Указывается, что в состав турмалина входят в значительных количествах многие элементы: Na, Li, Ca, Mg, Fe, Mn, Cr, F. Повидимому, в решетку его входят элементы, имеющие существенное значение, но взаимно заменяющие друг друга: одновалентные — H, Na, Li, двувалентные — Ca, Mg, Fe, Mn и трехвалентные — Al, Fe, Cr, равно как и элементы, имеющие существенное значение, но незамещаемые — B и Si. Все они координируются кислородом и небольшим количеством фтора. Очевидно, что условия, при которых в такую сложную структуру могли бы войти все существенные компоненты, должны быть более исключитель-

ными, чем условия образования такого простого минерала, как кварц.

Турмалин встречается как минерал последних магматических стадий, как пегматитовый минерал и как минерал высокотемпературных жил. Обыкновенно он ассоциируется с такими силикатами, как полевошпат, слюда, кварц, топаз, а также с касситеритом, шеелитом, вольфрамитом и другими высокотемпературными окисными минералами. Встречается во многих высокотемпературных кварцевых золотоносных жилах, ассоциируясь по времени образования с пиритом и халькопиритом. В литературе можно найти много компилятивных работ о встречаемости турмалина, но обзор их был бы мало полезен для настоящего исследования.

Старые попытки синтеза турмалина были неудачными. По Фуке и Леви (1), до 1882 г. не было получено несомненного турмалина; несмотря на это, полагали, что турмалин образуется в природе при участии летучих галоидов. Первый удачный синтез турмалина был сделан Фронделем и его сотрудниками (2) нагреванием стекла из расплавленного турмалина с водным раствором магnezальных и щелочных боратов при температуре 400—500°. Предварительное сообщение Фронделя об удачной кристаллизации турмалина появилось в печати через несколько дней после определения турмалина в продуктах одного опыта, произведенного в нашей лаборатории; с тех пор мы пересписываемся друг с другом и нельзя опастись дублирования наших попыток.

Весной 1947 г. была начата серия опытов для определения возможности получить лабораторным путем кристаллы турмалина, и если можно, то и для определения предельных условий его устойчивости. Было подсчитано, что для исследования всей системы ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{LiF} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  и пр.) потребуется много лет; поэтому был применен метод «поисковых» опытов. При первых опытах брались различные вариации, пока не был получен турмалин. Потом вариации брались систематически в некоторых направлениях для определения полей устойчивости минерала. Турмалин был получен в четырнадцатом опыте.

Мы не собираемся оправдывать более или менее произвольный характер опытов. Они были только предварительными и качественными. Если бы геологи стали ожидать, когда физико-химики от простых систем дойдут до сложных, включающих такие минералы, как турмалин, то понадобились бы десятилетия, пока не получились бы практически важные результаты. Но требуется получить ответ хотя бы на некоторые главные вопросы для того, чтобы направить усилия экспериментаторов в практическое русло.

Техника опытов состояла в том, чтобы нагревать существенные составные части турмалина в контакте с водой и после быстрого охлаждения определять полученные кристаллические продукты. Шлаги помещались в бомбу, описанную ранее в статье о касситерите

| № опыта | Компоненты в шихте бомбы (в граммах) |      |      |                                |                    |                                   |        |     |                                     | сумма |
|---------|--------------------------------------|------|------|--------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------|-----|-------------------------------------|-------|
|         | H <sub>2</sub> O                     | NaOH | Бура | H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> * | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ** | MgO*** | LiF | другие                              |       |
| T1      | 67,0                                 | 10,0 | —    | 5,0                            | 4,0                | 1,0                               | 0,1    | 2,0 | —                                   | 89,0  |
| T2      | 67,0                                 | 10,0 | —    | 5,0                            | 4,0                | 1,0                               | 0,1    | 2,0 | —                                   | 89,0  |
| T4      | 61,5                                 | 10,0 | —    | 10,0                           | 8,0                | 0,5                               | 0,05   | 2,0 | —                                   | 92,0  |
| T5      | 56,5                                 | 10,0 | —    | 15,0                           | 13,0               | 0,5                               | 0,05   | 3,0 | —                                   | 98,0  |
| T7      | 55,5                                 | 3,0  | —    | 5,0                            | 4,0                | 0,5                               | 0,05   | —   | NaF=1, LiCl=1                       | 70,0  |
| T8      | 55,5                                 | —    | 10,0 | —                              | 4,0                | 0,5                               | 0,05   | 0,5 | —                                   | 70,5  |
| T9      | 58,7                                 | —    | 5,0  | —                              | 4,0                | 0,3                               | 0,03   | 0,5 | —                                   | 68,5  |
| T10     | 58,2                                 | —    | 10,0 | 5,0                            | 2,5                | 0,3                               | 0,03   | 1,0 | —                                   | 77,0  |
| T11     | 60,5                                 | —    | 8,0  | —                              | 4,0                | 0,5                               | 0,05   | 0,5 | —                                   | 73,5  |
| T12     | 55,5                                 | —    | 8,0  | 10,0                           | 4,0                | 0,5                               | 0,05   | 1,0 | —                                   | 79,0  |
| T13     | 55,5                                 | —    | 8,0  | 20,0                           | 3,0                | 0,5                               | 0,05   | 2,0 | —                                   | 89,0  |
| T14     | 54,0                                 | —    | 12,0 | 20,0                           | 2,5                | 0,5                               | 0,05   | 3,0 | Сульфат FeO<br>и NH <sub>4</sub> =1 | 93,0  |
| T15     | 49,5                                 | —    | 20,0 | 15,0                           | 3,0                | 0,5                               | 0,05   | 3,0 | То же                               | 92,0  |
| T16     | 41,0                                 | —    | 25,0 | 40,0                           | 2,5                | 0,5                               | 0,05   | 3,0 | »                                   | 113,0 |
| T17     | 54,0                                 | —    | 9,0  | 25,0                           | 2,5                | 0,5                               | 0,05   | 3,0 | »                                   | 95,0  |
| T22     | 34,0                                 | —    | 24,0 | 47,5                           | 2,5                | 0,5                               | 0,05   | 3,0 | »                                   | 112,5 |
| T23     | 35,0                                 | —    | 25,0 | 50,0                           | 2,5                | 0,5                               | 0,05   | 0,3 | »                                   | 114,3 |
| T24     | 41,5                                 | —    | 35,0 | 50,0                           | 3,0                | 0,5                               | 0,05   | 1,0 | »                                   | 132,0 |
| T25     | 40,5                                 | —    | 40,0 | 50,0                           | 3,0                | 0,5                               | 0,05   | 1,0 | »                                   | 136,0 |
| T26     | 28,5                                 | —    | 45,0 | 50,0                           | 3,0                | 0,5                               | 0,05   | 1,0 | »                                   | 129,0 |
| T27     | 5,5                                  | —    | 63,9 | 66,1                           | 5,0                | 0,5                               | 0,05   | 1,0 | »                                   | 143,0 |
| T29     | (-23,0)****                          | —    | 80,2 | 63,8                           | 6,0                | 0,4                               | 0,05   | 1,7 | То же и<br>NaF=1,7                  | 130,5 |
| T30     | (-19,5)                              | —    | 80,2 | 63,8                           | 9,5                | 0,4                               | 0,05   | 1,7 | Сульфат FeO<br>NH <sub>4</sub> =0,5 | 136,5 |
| T31     | (-40,0)                              | —    | 86,1 | 80,9                           | 9,5                | 0,4                               | 0,05   | 2,0 | Лимонит=1                           | 140,0 |
| T32     | (-44,0)                              | —    | 86,1 | 80,9                           | 9,5                | 0,4                               | 0,05   | 2,0 | Сульфат FeO<br>NH <sub>4</sub> =10  | 145,0 |
| T33     | (-31,0)                              | —    | 71,4 | 82,4                           | 9,5                | 0,4                               | 0,05   | 2,0 | То же                               | 145,0 |
| T34     | (-34,0)                              | —    | 80,3 | 76,6                           | 9,5                | 0,4                               | 0,05   | 2,0 | »                                   | 145,0 |
| T35     | 54,0                                 | —    | 12,3 | 27,5                           | 9,5                | 0,5                               | 0,25   | 1,0 | Сульфат FeO<br>и NH <sub>4</sub> =2 | 100,0 |
| T36     | 56,1                                 | —    | 6,15 | 31,5                           | 2,5                | 0,5                               | 0,25   | 1,0 | То же                               | 100,0 |
| T37     | 47,2                                 | —    | 6,15 | 40,4                           | 2,5                | 0,5                               | 0,25   | 1,0 | »                                   | 100,0 |
| T38     | 55,4                                 | —    | 12,3 | 27,5                           | 2,5                | 0,5                               | 0,25   | 1,0 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0,5 | 100,0 |

\* SiO<sub>2</sub> была прибавлена в виде сухого геля, содержащего 22% воды по весу.

\*\* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в опытах T1—T27 был прибавлен в форме мягкого геля, а в опытах T28—T37 — в форме прокаленного порошка.

\*\*\* MgO в опытах T1—T27 была прибавлена в форме мягкого геля, а в опытах T28—T37 — в виде порошка MgCO<sub>3</sub>.

| Другие условия      |                                 |                                                 |           | Время, дни | Определенные кристаллические продукты                                                      |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|-----------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| % Na <sub>2</sub> O | % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | t° ± 10°C |            |                                                                                            |
| 8,71                | 3,16                            | 2,75                                            | 450       | 1,0        | Хлорит, слюда                                                                              |
| 8,71                | 3,16                            | 2,75                                            | 450       | 2,5        | Слюда, апатит                                                                              |
| 8,42                | 6,12                            | 1,38                                            | 455       | 2,5        | Альбит                                                                                     |
| 7,91                | 8,62                            | 0,917                                           | 451       | 2,5        | (Все — стекло)                                                                             |
| 8,32                | 4,02                            | 0,827                                           | 402       | 3,5        | Альбит                                                                                     |
| 2,31                | 5,19                            | 0,445                                           | 402       | 3,5        | Альбит (и стекло)                                                                          |
| 1,19                | 2,67                            | 0,445                                           | 400       | 3,5        | Кварц, глина                                                                               |
| 2,11                | 8,41                            | 0,251                                           | 425       | 2,5        | Кварц                                                                                      |
| 1,76                | 3,98                            | 0,445                                           | 460       | 1,5        | Альбит, рибекит (разъединенный кристалл — зародыш турмалина)                               |
| 1,64                | 9,45                            | 0,174                                           | 460       | 1,5        | Кварц, глина (разъединенный кристалл — зародыш турмалина)                                  |
| 1,46                | 14,70                           | 0,099                                           | 413       | 1,0        | То же                                                                                      |
| 2,10                | 16,83                           | 0,125                                           | 401       | 3,0        | Кварц, рибекит, гематит, турмалин (кристалл — зародыш турмалина не изменен)                |
| 3,54                | 17,14                           | 0,207                                           | 422       | 3,5        | Кварц, глина, рибекит                                                                      |
| 3,60                | 28,03                           | 0,128                                           | 405       | 1,5        | Кварц, рибекит                                                                             |
| 1,54                | 18,30                           | 0,080                                           | 405       | 1,5        | Кварц, глина, турмалин                                                                     |
| 3,47                | 31,59                           | 0,110                                           | 420       | 2,5        | Глина, турмалин                                                                            |
| 3,56                | 32,61                           | 0,109                                           | 412       | 2,5        | Кварц, глина, пирит                                                                        |
| 4,31                | 31,04                           | 0,139                                           | 405       | 2,5        | Глина, турмалин                                                                            |
| 4,79                | 31,48                           | 0,152                                           | 450       | 1,0****    | Кварц, глина, гематит, пирит, турмалин (зародыш — кристалл турмалина вырос на одном конце) |
| 5,68                | 34,60                           | 0,164                                           | 415       | 1,5        | Глина, турмалин                                                                            |
| 7,28                | 42,90                           | 0,169                                           | 415       | 3,5        | Кварц, глина, пирит, турмалин (зародыш — кристалл турмалина вырос на одном конце)          |
| 10,00               | 50,00                           | 0,200                                           | 415       | 2,5        | Альбит, рибекит                                                                            |
| 0,56                | 47,8                            | 0,200                                           | 434       | 1,5        | Альбит, глина, рибекит                                                                     |
| 10,00               | 55,0                            | 0,182                                           | 440       | 3,5        | Альбит, глина, гематит                                                                     |
| 0,65                | 53,1                            | 0,182                                           | 415       | 2,5        | Альбит, глина, пирит, турмалин                                                             |
| 8,0                 | 50,0                            | 0,160                                           | 449       | 2,5        | Кварц, глина, пирит                                                                        |
| 0,0                 | 50,0                            | 0,180                                           | 425       | 2,5        | Кварц, гематит, турмалин                                                                   |
| 2,00                | 20,0                            | 0,100                                           | 411       | 2,5        | Кварц, турмалин                                                                            |
| 1,00                | 20,0                            | 0,050                                           | 409       | 2,5        | Кварц, пирит, турмалин                                                                     |
| 1,00                | 25,0                            | 0,040                                           | 420       | 2,5        | Глина, гематит, пирит                                                                      |
| 2,00                | 20,0                            | 0,100                                           | 405       | 2,5        | Турмалин                                                                                   |

\*\*\*\* Обозначает, что некоторая часть воды, введенной в кристаллизационной форме, вышла из шихты прежде введения ее в бомбу.

\*\*\*\*\* Шихта медленно охлаждалась (в продолжение 18 часов) с целью посмотреть, не разлагается ли турмалин, образовавшийся при высокой температуре, при понижении температуры. По видимому, такого разложения не получалось.

(стр. 172). Внутренний объем равнялся  $143 \text{ см}^3$ . Степень наполнения бомбы шихтой составляла 60–70%. Различия в содержании воды в отдельных опытах определяли различия в степени наполнения; в итоге давление во время нагревания менялось не так сильно, как в том случае, если бы не было этой зависимости. Давления, получавшиеся при нагревании, непосредственно не определялись; они были, вероятно, выше 1000 атм при максимальной температуре каждого опыта. Желательная температура достигалась примерно через 6 часов, а для охлаждения до обыкновенной температуры требовалось около часа. После того как были найдены условия, при которых хорошо росли кристаллы турмалина, предельные концентрации различных компонентов были определены близко к  $400^\circ$ . В табл. 1 указаны количества компонентов в каждом опыте и определенные кристаллические продукты. Синтетические кристаллы турмалина идентифицировались оптическим путем и посредством сравнения дебаграмм синтетических и естественных материалов. Фотографии синтетических кристаллов воспроизведены на фиг. 1, а дебаграммы — на фиг. 2.

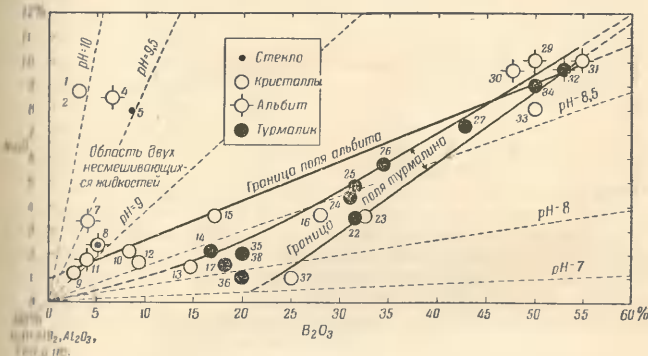
На фиг. 3 суммированы некоторые пределы устойчивости турмалина при  $400\text{--}450^\circ$  при одновременных изменениях концентрации щелочи ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) и борного ангидрида ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) при большом их содержании. Здесь даны также измерения щелочности смесей  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ , определенные по pH смеси при разбавлении водой до такой степени, чтобы 1 г безводного вещества приходился бы на 1 л раствора при  $25^\circ$  (5). Можно видеть, что из всех очень разбавленных растворов турмалин устойчив только в слабых щелочных и неустойчив в нейтральных, кислых и сильно щелочных растворах. Фроудель нашел, что в разбавленных водных растворах турмалин стоек в нейтральных и слабо кислых\*.

На фиг. 3 приблизительно показано также поле устойчивости альбита. Альбит и турмалин исключают друг друга при высоких водных концентрациях, но границы их устойчивости сближены, и поля устойчивости их перекрывают друг друга при малых водных концентрациях, как показано на фиг. 3. Глиноземистый минерал, устойчивый с турмалином, в слабых растворах представляет собой неопределенный пока глинистый минерал, похожий на слюду, но с низкой кристаллизационной способностью. Весьма возможно, что такие слюды, как мусковит, будут стойкими значительно выше области устойчивости нашего слюдоподобного минерала, если в растворе будет много калия.

Соединение железа, стойкое на щелочной стороне границы устойчивости турмалина, представлено темносерым асбестовидным образованием, похожим на рибекит. Оптические его свойства таковы:  $\text{Ng} = 1,683 \pm 0,001$ ,  $\text{Nm} = 1,681 \pm 0,001$ ,  $\text{Nr} = 1,679 \pm$

\* Личное сообщение профессора Фроуделя.

0,004;  $\text{Ng} - \text{Nr} = 0,004 \pm 0,002$ ; удлинение отрицательное,  $\text{Nr} : \text{C} = 3 \pm 1^\circ$ ; плеохроизм сильный, X — темный индиго-синий; Y — средний серый; Z — бледный желтовато-зеленый, поглощения  $X > Y > Z$ . Эти оптические свойства похожи на указанные для различных щелочных амфиболов и почти одинаковы с приводимыми некоторыми авторами для рибекита.



Фиг. 3. Отношения между концентрациями  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  и устойчивостью турмалина и альбита при  $400\text{--}450^\circ$  и  $60\text{--}70\%$  наполнения системы при обыкновенной температуре.

Значения величин pH указаны в тексте. Пределы полей устойчивости показаны штриховыми линиями. Числа внутри диаграммы соответствуют номерам опытов (табл. 1). Значки относятся к твердым фазам, определенным в полученных продуктах с прибавлением водного раствора.

На основании приведенных данных можно заключить, что турмалин неустойчив в сильно кислых растворах. Во второй статье изотопной серии было указано (стр. 173), что олово может переноситься в гидротермальных растворах двумя путями: как ион стиволита в щелочных растворах или как простой ион в кислых растворах. Если касситерит и турмалин в природе отлагаются одновременно на одних и тех же растворах, то эти растворы должны быть щелочными, а не кислыми. Турмалин сопровождает касситерит во многих месторождениях олова; это значительно уменьшает число месторождений олова, которые могли образоваться при кислом метаморфизме. То же самое можно сказать и о месторождениях олова, содержащих альбит.

Перекрытие полей устойчивости турмалина и альбита на графиках с нанесенными изотермами, изопизмами и содержаниями воды, щелочи и кислоты может иметь некоторое значение. Турмалин

находится в природе с полевыми шпатами (включая альбит) в батолитах и пегматитовых жилах. Если турмалин, как указывают опыты, устойчив вместе с альбитом в контакте с растворами, содержащими менее 45% воды, то эти минералы должны кристаллизоваться в природе совместно из силикатной магмы в ее последние стадии, а не из происшедших из нее гидротермальных растворов. Если даже в наступающей пегматитовой стадии находятся две несмешивающиеся жидкости, как теперь доказывається на опыте (стр. 192), то все же альбит и турмалин не могут быть одновременно устойчивыми в контакте с силикатной жидкой фракцией в пегматитовую стадию. Это вытекает из отношений фаз равновесия следующего типа: кристаллы *A* и *B* находятся в равновесии с раствором *B*; раствор *B* — в равновесии с раствором *G*; следовательно, и кристаллы *A* и *B* находятся также в равновесии с раствором *G*. В вышеприведенном рассуждении раствор *G* — гидротермальный и вода в нем является господствующим компонентом. Поэтому альбит и турмалин не могут образовываться в одно и то же время из гидротермального раствора или из последних фракций силикатного раствора, если он находится в равновесии с гидротермальным раствором. Но это не ограничивает возможности отложения из подобных растворов одного из этих минералов. Например, гидротермальный раствор может отложить турмалин и слюду при одних условиях или альбит без турмалина при других.

Относительно узкие пределы устойчивости турмалина в отношении состава растворов, с которыми он находится в равновесии, могут быть использованы при дальнейших синтетических исследованиях. Многие пегматитовые минералы должны иметь поля устойчивости, перекрывающиеся, по крайней мере отчасти, поля устойчивости турмалина, так как они, по видимому, отлагаются из тех же растворов, что и турмалин.

В процессе работы наблюдалось явление, интересное в минералогическом отношении. В некоторых опытах к шихте перед нагреванием был прибавлен маленький обломок кристалла светло-розового турмалина из Бразилии. Оказалось, что только на одном конце кристалла получились приросты зеленовато-черного турмалина с ромбоэдрическими гранями. В этих опытах из взятых компонентов образовалось также много мелких кристаллов турмалина. В тех опытах, где турмалин не получался, кристаллы зародыш оказывался разъемным и разложенным, но опять таки только на одном конце. Полярный рост кристаллов турмалина наблюдался и на естественных кристаллах. Крайний описанный много случаев аутигенных приростов турмалина, получавшихся только на одном конце зерна (3).

**Заключение.** 1. Турмалин кристаллизовался из составляющих его окислов при 400—450°.

2. Наблюдаются узкие пределы устойчивости его в отношении щелочности, причем оба предела лежат в щелочном поле, за исключением того случая, когда водная концентрация весьма высока; тогда один предел находится в кислом поле.

3. Турмалин неустойчив в сильно кислых и сильно щелочных водных растворах.

4. В щелочных растворах турмалин устойчив совместно с альбитом, кварцем, гематитом и шпритом.

Отделение геологических наук

Торонтского университета

Торонто, Канада

8 ноября 1948 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fonqué F. et Lévy M. Synthèse des minéraux et des roches, 120—124, 1882.
2. Prondel C., Hurlbult C. S. et Collette R. C. Synthesis of tourmaline, *Am. Miner.*, **32**, 680—684, 1947.
3. Luysine P. D. The tourmaline group in sediments, *Journ. Geol.* **54**, 65—87, 1946.
4. Smith F. G. Transport and deposition of non-sulphide vein minerals. 11. Cassiterite, *Econ. Geol.*, **42**, 251—263, 1947.
5. — *Econ. Geol.*, **43**, 535—546, 1948.
6. Penfield S. L. and Foote H. W. On the chemical composition of tourmaline. *Am. Journ. Sci.*, 4 ser., **7**, 97—125, 1899.

МОРИ ДЖ. У.

**ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ Ф. Г. СМИТА «ПЕРЕНОС И ОТЛОЖЕНИЕ  
НЕСУЛЬФИДНЫХ ЖИДКИХ МИНЕРАЛОВ. III. ФАЗОВЫЕ  
ОТНОШЕНИЯ В ПЕГМАТИТОВУЮ СТАДИЮ»\***

Речь идет о статье приведенного названия, появившейся в ноябрьском номере *Economic Geology*, стр. 535—546, 1948.

Результаты работ Горансона над системой вода — альбит были неправильно истолкованы, как указывающие на образование двух несмешивающихся жидких слоев. Это произошло, возможно, вследствие употребления Горансоном термина «флюидная фаза» для обозначения газа при особых условиях. Например, он писал: «Тогда здесь получается сосуществование двух флюидных фаз — одной преимущественно силикатной, другой водной. Давление, необходимое для удержания такого количества воды в растворе при 700°, будет эквивалентно гидростатическому на этой глубине, и, таким образом, дальнейшая кристаллизация стала бы сопровождаться вскипанием вод с образованием двух сосуществующих флюидных фаз» (1). В другом месте он писал: «В обоих случаях будет иметь место разделение на две флюидные фазы... Это ограничивало смешиваемость воды» (2).

Тем не менее ясно, что под двумя флюидными фазами он подразумевает газ и жидкость. Например, в первой серии статей об этой системе он писал: «Продолжительность опытов была от 2 до 4 часов, что оказалось достаточным для достижения равновесия между фазами газ — жидкость» (3). В последней из той же серии статей он писал: «При этих исследованиях гомогенные части представляли:

1) фазу пара, представленную главным образом водой, 2) жидкую фазу — насыщенный раствор воды в силикатном расплаве, и 3) твердую фазу или фазы, состоящие из одного или более силикатов» (4).

Повидимому, именно употребление термина «флюидная фаза» оказалось причиной путаницы. Мы имеем дело с тремя состояниями вещества: твердым (кристаллическим), жидкостью и газом. Жидкость есть некристаллическая фаза, не имеющая тенденции безгранично расширяться и заполнять все имеющееся пространство;

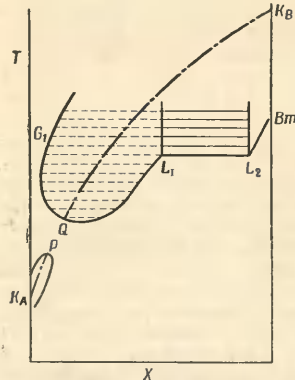
газ есть некристаллическая фаза, заполняющая все имеющееся пространство. Существование чистой жидкости обыкновенно ограничивается критической точкой, в которой свойства жидкости и газа становятся одинаковыми; выше критической температуры жидкость не может больше существовать. Если давление на воду ниже надкритического, то при температуре выше критической вода будет неограниченно расширяться; она будет газом, как бы сильно ее ни сжимать. Если температура ниже критической, то при понижении давления до давления паров воды при этой температуре произойдет разделение на две фазы: газ или пар и жидкость.

Термин «пар» употребляется для обозначения газа при температуре, при которой он может быть сжат в жидкость; обыкновенно, но не обязательно, он мыслится сосуществующим с жидкостью. Это некое определение, если иметь дело с чистым веществом, но в случае бинарных систем оно становится неопределенным или двусмысленным. Представим кривую растворимости в такой системе, как  $H_2O$  —  $K_2SiO_3$  или  $H_2O$  —  $KCl$ . Кривая растворимости непрерывна; трехфазное равновесие газ + раствор + твердое непрерывно, и в нем нет особой точки для критической температуры воды; есть только точка кипения воды. В этом случае газовая фаза, состоящая главным образом из воды, может быть сжата в жидкость при незначительной температуре, находящейся на кривой. Если это пар, то определение пара должно включать особенности системы, а прежний определение пара становится почти не имеющим смысла. Если определение относится только к чистым веществам, то совершенно произвольным является различение равновесий ниже критической температуры воды: пар + жидкость + твердое, и выше этой точки: газ + жидкость + твердое. Пар есть частный случай газа; лучше принимать во внимание общий случай и говорить о трехфазном равновесии газ + жидкость + твердое и не держаться неопределенно определения пара.

Под степенью заполнения обыкновенно подразумевается отношение объема воды к незаполненному объему вмещающего сосуда. Если летучий компонент остается твердым, т.е. если не имеет места водно-огненное плавление, то по данной степени заполнения однозначно определяется давление при данной температуре. Если степень заполнения меньше, чем при критическом объеме, вся вода ниже критической температуры будет газообразной. Если степень заполнения больше, чем при критическом объеме, то сосуд будет полностью жидкостью ниже критической температуры, а выше критической температуры жидкость, согласно определению, будет газообразной. Эти простые соотношения зависят от свойств чистой воды, а когда жидкость образуется в более сложной системе, то они оказываются уже неверными. Давление есть давление пара жидкости, и оно может быть гораздо меньше, чем вычисленное по

\* Morey, G. W. Transport and deposition of the non-sulphide vein minerals. III. Phase relations of the pegmatitic Stage, *Econ. Geol.*, **44**, 2, 151—154, 1949 (Discussion and communications).

степени выполнения. Чем больше воды, тем больше жидкости, остальное будет газом, газовым раствором. Если система настоящая бинарная, то сосуществование газа + жидкости + твердого при данной температуре возможно только при одном давлении, т. е. при одной степени наполнения. Если будет меньше воды, получится газ + твердое; если больше воды — газ + жидкость. В более сложных системах для сосуществования газа + жидкости + твердого имеется больше степеней свободы и сосуществование этих трех фаз возможно при ряде давлений.



Фиг. 1\*. Схематическая  $T$ - $X$ -диаграмма, иллюстрирующая простой случай образования двух жидких слоев в системе с критическими конечными точками ( $G = L$ ) +  $S$ .  $K_A$  и  $K_B$  — критические точки компонентов; они соединены критической кривой  $K_A K_B$ , прерванной в критических конечных точках  $P$  и  $Q$ . От четвертой точки  $G_1 + L_1 + L_2 + Bm$  начинается:

1) моновариантное равновесие  $G + L_1 + B$  (кривая  $L_1 Bm$ ); состав газа не показан; 2) моновариантное равновесие  $G + L_1 + L_2$ ; сосуществующие жидкости соединены сплошными линиями, газ — пунктирными; 3) равновесие  $G + L_1 + B$ , кривая  $G_1 - Q$ ; сосуществующие газовая и жидкая фазы соединены пунктирными линиями и у  $Q$  ( $G = L_1$ ). Четвертое моновариантное равновесие,  $L_1 + L_2 + B$ , не показано. Термин «флюид» употреблялся для обозначения газа между  $P$  и  $Q$ .

положение о двух несмешивающихся жидкостях в таких систе-

мах, как вода — альбит или вода — кремнезем. Имется перелом критическая конечная точка в таких системах; она находится на критической точке воды, так как в этой точке растворимость в воде очень мала. Где же может быть вторая критическая конечная точка? Так как в конечной точке составы газа и жидкости одинаковы, то ни газ должен содержать только очень мало растворенной кремниевой кислоты — в этом случае критическая температура не может оказаться очень высокой, или он должен содержать много кремниевой кислоты. Соблазнительно предположить, что после начала понижения точки плавления по кривой  $BmL_2$  (фиг. 1) образуется вторая жидкость, богатая водой, и что это есть жидкость  $L_1$ , которая достигает критической конечной точки  $Q$ . Но это не поможет. Мы все же должны иметь критическую конечную точку  $Q$ , в которой  $G = L_1$ , и мы вводим дополнительное усложнение (для которого нет оснований) в область двух жидкостей с простиранием выше инвариантной точки  $G + L_1 + L_2 + B$ , для которой это уже не справедливо. Насколько мне известно, нет никакого экспериментального доказательства возможности образования двух несмешивающихся жидкостей в системах вода — силикаты.

Геофизическая лаборатория  
Национального института Карнеги,  
Вашингтон, 2 декабря 1948 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Brown, R. W. Some notes on the melting of granite, *Am. Journ. Sci.*, 5th ser., **23**, 227—236, 1932.  
— Silicate-water systems; «osmotic-pressure» phenomena and their bearing in some problems of igneous activity, *Am. Geoph. Union Trans.* 18th Ann. Mtg., **1**, 246—247, 1937.  
— The solubility of water in granite magmas, *Am. Journ. Sci.*, 5th ser., **23**, 481—502, 1931.  
— Silicate-water systems. Phase equilibria in the  $NaAlSi_3O_8 - H_2O$  and  $KAlSi_3O_8 - H_2O$  systems at high temperatures and pressures, *Am. Journ. Sci.*, 5th ser., **35A**, 71—91, 1938.

С

первого взгляда кажется весьма соблазнительным пред-

\* Буква  $G_1$  на фигуре относится к пересечению кривой с той пунктирной линией, которая лежит на продолжении линии  $L_2 - L_1$ . (Прим. ред.)

ФОЛК Р. Л.

# ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И ПОЛУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ЭТОМ ПРОДУКТОВ\*

**Краткое содержание.** Было произведено много лабораторных исследований над изменениями полевых шпатов и над получающимися при этом вторичными минералами. Результаты этой работы, продолжавшейся около 20 лет, представлены в нескольких фазовых диаграммах, показывающих, как влияют кислотность, температура и концентрация алюминия и калия на дифференцированное образование серицита (мусковита), каолина и пиррофиллита. Параллельно с этим пересмотрен вопрос о механизме образования.

## Введение

В последние годы производилось много исследований над различными минералами, встречающимися в виде продуктов изменения полевых шпатов, и ощущается потребность представить графически результаты этих работ, для того чтобы получить общую картину. Соответствующие данные сведены в прилагаемых диаграммах.

При исследовании изменений полевых шпатов возникает ряд вопросов. Что служит причиной образования данного минерала, физико-химическая обстановка (изменяющаяся ход процесса) или первоначальный минерал (первоисточник)?\*\* Являются ли минералы конечными членами непрерывных серий, или же они образуются непосредственно и отдельно? И каков, наконец, процесс образования продуктов изменения: ионный или коллоидный?

Формулы и отношения  $K : Al : Si$  главных минералов показаны в следующей таблице:

| Минерал          | Формула                 | Отношения<br>$K : Al : Si$ |
|------------------|-------------------------|----------------------------|
| Ортоклаз . . . . | $KAlSi_3O_8$            | 2 : 2 : 6                  |
| Каолин . . . .   | $(OH)_2Al_2Si_4O_{10}$  | 0 : 6 : 6                  |
| Серицит . . . .  | $(OH)_2KAl_3Si_3O_{10}$ | 2 : 6 : 6                  |
| Пиррофиллит . .  | $(OH)_2Al_2Si_4O_{10}$  | 0 : 3 : 6                  |

\* Folk R. L. The alteration of feldspar and its products as studied in the laboratory, *Am. Journ. Sci.*, **245**, 6, 388—394, 1947.

\*\* Пороцпан, метафизическая постановка вопроса: искусственно разлагается явление на объект и среду. (Прим. ред.)

Рассматриваются также лейцит  $KAlSi_2O_6$ , бемит  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  и корунд  $Al_2O_3$ .

Очень часто бывает трудно определить продукты лабораторной кристаллизации, так как при лабораторных условиях времени для нее слишком мало, отчего получаются очень тонкозернистые продукты. Вследствие несовершенной кристаллизации данные определений не совсем согласуются с дебаграммами и термическими кривыми естественных минералов.

## Механизмы образования

Нет определенных доказательств ионного или коллоидного образования в природе указанных вторичных минералов. Могут встречаться оба типа образования.

В 1935 г. Шварц и Трагезер (43) установили, что полевой шпат распадается на коллоидальные глинозем и кремнезем, которые соединяются и образуют различные водные алюмосиликаты в зависимости от температуры, давления и pH. Каолин был получен Юелом и Инсли в 1935 г. при  $340^\circ$  из одновременно осажденных гелей глинозема и кремнезема с прибавкой глинозема и кремнезема (3).

С другой стороны, Армстронг (4) растривал в воде полевые шпаты в тонкий порошок и подвергал суспензию электродиализу. Он нашел, что все компоненты переходили при этом в истинный ионный раствор, и заключил отсюда, что глины могут образоваться по такому именно способу. Он утверждал, что порядок растворимости в минералах таков:  $Ca > Na > K > Si > Al$ . Грюнер установил (5), что превращение полевых шпатов в серицит в природе состоит из выщелачивания кремнезема с одновременной прибавкой Al и K.

Нортон нашел (9), что различие в конечных продуктах зависит от первоначальных минералов, если прочие условия не измеряются. Он представлял себе, что катион минерала определяет собой конечный продукт и что более устойчивы минералы с низким общим содержанием щелочи. Позднее он определил также, что распад совершается энергичнее в слабых кислотах ( $CO_2$ ), чем в сильных. Скорость реакции убывает далее с повышением после определенной точки.

Нортон (9) не нашел очевидности промежуточных ступеней в реакции, при которых из ортоклаза образовались бы серицит-каолин и гиббсит в приведенном порядке. Превращение идет, повидимому, прямо к образованию конечного устойчивого продукта. Но если обстановка меняется, то при некоторых условиях минерал может и превратиться в другой, более устойчивый.

### Объяснение диаграмм

Диаграммы показывают варьирующие условия, при которых могут получаться различные минералы. Вопрос осложняется тем, что необходимо представить четыре типа условий на одной двухмерной поверхности. Трудно устанавливать границы вследствие отсутствия полных данных; поэтому пришлось проводить их более или менее приблизительно. Многие части полей неизвестны. В сущности, диаграммы имеют качественный характер, но они могут послужить для объединения довольно большого количества разрозненных сведений относительно изменения полевых шпатов в условиях лаборатории.

В каждой диаграмме по вертикальной и горизонтальной координатам нанесены два главных условия. Влияние пары условий, не выражаемых взятыми координатами, изображено стрелками на границах полей. При наличии условия, отмеченного рядом со стрелкой, граница фаз смещается в направлении, указанном стрелкой. Например, на границе каолин — пиррофиллит избыток Al благоприятствует образованию каолина.

### Условия устойчивости полевого шпата

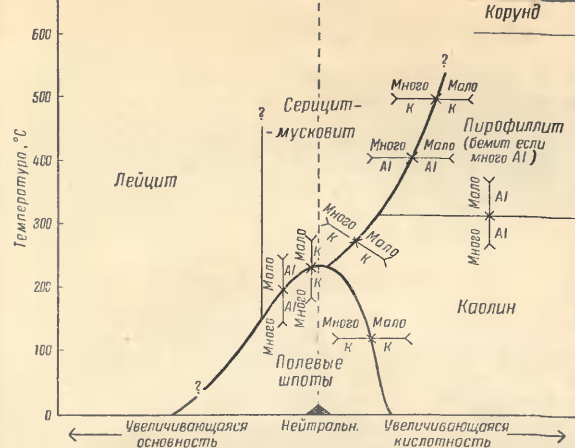
Условия устойчивости полевых шпатов почти не известны. Во многих местах диаграмм, не входящих в полевошпатовое поле, они могут быть метастабильными. Эти области расположены в полях продуктов изменения, так как найдено, что при данных условиях могут образовываться определенные вторичные минералы.

Грюнер нашел (5), что в HCl-растворах при температурах 300—400° полевые шпаты не образовывались, но могли быть метастабильными, когда содержание K было достаточно высоко и была исключена добавка Al. Другое положение получалось, если концентрация K была слишком низка. Впрочем, Грюнер разлагал полевые шпаты выше 350°, когда K и Al было достаточно много.

Полевой шпат может быть устойчивым и в нейтральной и в слабо основной среде. При долгом растирании в холодной воде компоненты полевых шпатов выщелачиваются различно, но, по данным Армстронга (4), новых минералов не образуется. На основании опытов с высокими температурами и давлениями в присутствии воды, насыщенной CO<sub>2</sub>, Нортон пришел к заключению (9), что при этих специальных условиях полевые шпаты устойчивы при температурах ниже 250° и выше 350°.

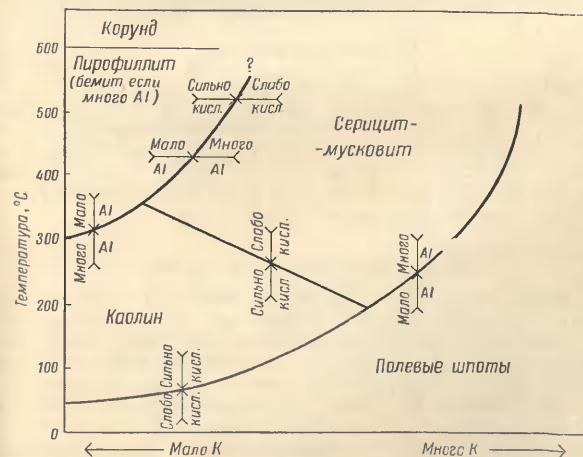
### Поле каолина

Грюнер сообщает (5), что каолин образуется в HCl-растворе ниже 350° и устойчив ниже этой температуры, независимо от концентрации K, при отношении Al : Si приблизительно равном 1 : 4.



Фиг. 1. Зависимость изменений полевых шпатов от температуры и кислотности.

Минералы образуются в указанных полях. Внутри этих больших полей изменения в концентрации K и Al смещают границы полей в направлениях, указанных стрелками.



Фиг. 2. Зависимость изменений полевых шпатов от температуры и концентрации K.

Минералы образуются в указанных полях. Внутри этих полей изменения в концентрации Al и кислотности смещают границы полей в направлениях, указанных стрелками.

Если  $Al$  меньше, то каолин при более высоких температурах не образуется. Избыток  $K$  препятствует изменению мусковита в каолин (4). Однако при  $300^\circ$  каолин не изменяется в мусковит даже и при большом содержании  $KCl$ . Линдгрэн утверждает (6, 7), что каолин образуется в горячих и холодных кислых водах и песчаниках в щелочных растворах. Юел и Инсли показали (3), что каолин может образовываться в нейтральных растворах при  $340^\circ$  из гелей кремнезема и глинозема.

### Поле мусковита — серицита

Грюнер нашел (4), что мусковит образуется в  $HCl$ -растворах при температурах от  $350$  до превышающих  $525^\circ$ , если  $K$  и  $Al$  находятся в избытке. Когда содержание  $KCl$  понизится до определенного предела, то мусковит превращается в каолин. Граница каолин — мусковит лежит приблизительно между  $350$  и  $360^\circ$  при нормальной концентрации  $HCl$ ; по мере того как кислотность понижается, мусковит, повидимому, возникает и при более низких температурах, но не ниже  $300^\circ$  при концентрации  $0,05 N$ . В нейтральных растворах мусковит образуется при температурах более низких, до  $200^\circ$ , а в более или менее основных — при относительно низких температурах. Бэтман (2) и Линдгрэн (6, 7) согласны с тем, что в нагретых щелочных растворах получается серицит.

### Поле пиррофиллита

Грюнер утверждает (5), что пиррофиллит образуется в кислых растворах, при температурах приблизительно от  $300$  до выше чем  $525^\circ$ . Каолин должен возникнуть при температурах от  $300$  до  $350^\circ$ , при условии, что отношение  $Al:Si$  не будет значительно меньше, чем  $1:1$ . Если  $K$  мало, то пиррофиллит будет образовываться из полевого шпата при  $400^\circ$ ; когда же содержание  $K$  возрастает, то такого превращения не наступает.

### Поля бемита, корунда и лейцита

В  $HCl$ -растворах бемит образуется, повидимому, в том же температурном интервале, как и пиррофиллит, т. е. от  $300$  до  $550^\circ$ . Выделение того или другого из этих двух минералов зависит от концентрации  $Al$  (5). При  $300^\circ$ , если имеется много  $Al$ , будет образовываться каолин, а избыток  $Al$  пойдет на образование бемита. По Шварцу и Трагезеру (13), корунд образуется выше  $600^\circ$  в кислых растворах, если имеется высокая концентрация  $Al$ . В основных растворах, если имеется высокая концентрация  $Al$ , при температурах от  $300$  до  $400^\circ$  образуются лейцит или калиофилит (5).

### Выводы

Можно считать, что каолин образуется в кислых растворах примерно до  $350^\circ$ , если  $Al$  много и  $K$  мало; мусковит образуется в промежуточных температур  $200—525^\circ$ , в слабо основных и скорее даже в кислых растворах, если содержание  $K$  и  $Al$  высокое; пиррофиллит образуется от  $300$  до  $550^\circ$ , если  $Al$  и  $K$  мало. Поэтому можно считать, что отношение  $Al:Si$  и концентрация  $K$  имеет весьма большое значение для решения вопроса, какой минерал будет образовываться. И если температура и кислотность подходящие, то будет устойчивым тот минерал, состав которого близок к составу окружающего его раствора.

Серицит образуется при наиболее разнообразных условиях гидротермальных изменений вокруг рудных месторождений, поскольку металлогенные растворы большей частью бывают щелочными. Каолин, однако, образуется близ поверхности в кислых водах (7) и может замещать серицит при выщелачивании карбонатными и сульфатными водами. Пиррофиллит редко образуется в природе, возможно, потому, что в растворах часто бывает много  $Al$ . Впрочем под микроскопом он легко может быть принят за серицит (5).

Ни один исследователь не пытался установить различия в образовании серицита и иллита. Иллит может образовываться при разнообразных условиях, включая, возможно, и кислые воды близ поверхности (устное сообщение П. Д. Крайнина). А в этом отношении проблема изменений полевых шпатов требует основательного дополнительного изучения.

Отделение минералогии  
Пенсильванского государственного колледжа,  
Пенсильвания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Armstrong L. C. Decomposition and alteration of feldspar and spodumen by water, *Am. Miner.*, **25**, 810—820, 1940.
2. Bateman Alan M. Economic minerals deposits. N. Y., John Wiley and Sons, 1942.
3. Ewell R. H. and Insley H. Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite, *Journ. of Research of the U. S. Bureau of Standards*, **15**, 173—186, 1935.
4. Gruner John W. Formation and stability of muscovite in acid solutions at elevated temperatures, *Am. Min.*, **21**, 624—628, 1939.
5. — The hydrothermal alteration of feldspar in acid solutions between  $390$  and  $400^\circ$  centigrade, *Econ. Geol.*, **39**, 578—589, 1944.
6. Lindgren W. The origin of kaolin, *Econ. Geol.*, **10**, 89—93, 1915.

7. Lindgren W. Mineral deposits, N. Y., McGraw-Hill Book Co, 182—183, 347, 353—354, 457, 1933.
8. Morey George W. and Ingerson Earl. The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates, *Econ. Geol.*, **32**, 630—631, 725—728, 737—738, 1937.
9. Norton F. H. Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory, *Am. Min.*, **24**, 1—17, 1939.
10. — Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory, *Am. Min.*, **26**, 1—17, 1941.
11. Pirsson L. V. and Knopf A., Rocks and rock minerals, N. Y., John Wiley and Sons, 1926.
12. Schwartz R. Künstliche Umwandlung von Feldspat in Kaolin, *Naturwissenschaft.*, **21**, 252, 1933. Цитируется по (8), 725—726, 1937.
13. Schwartz R. and Trageser G. Ueber die künstliche Umwandlung von Feldspat in Kaolin, *Z. Ang. Chem.*, **215**, 190—200, 1933. Цитируется по (8), 726—727, 1937.

О'НИЛ Т. Ф.

# ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 250 — 400°С \*

*Краткое содержание.* Автором было проделано около 40 опытов с полевыми шпатами в растворах  $K_2S$  и в основных, нейтральных и кислых концентрированных растворах  $NaCl$  или  $KCl$  при температурах 250—400°. В некоторых опытах добавлялась  $Al_2O_3$  или  $SiO_2$ . Было найдено, что в присутствии избытков ионов  $K$  калиевые и натриевые полевые шпаты превращаются в пидрофилит в растворах, более основных, чем около 0,40  $N$   $K_2S$  и 0,08  $N$   $KOH$ . В менее основных растворах и в растворах кислотности 0,001  $N$  натриевый полевой шпат превращается в натриевый полевой шпат в присутствии избытка ионов  $Na$ . Реакция может быть обратной в присутствии избытка ионов  $K$ . Для небольшого интервала концентраций более кислых, чем 0,001  $N$ , натриевый полевой шпат в продолжение опытов является устойчивым, но при 0,020  $N$   $HCl$  он превращается в пидрофилит. В присутствии  $Al_2O_3$  и при избытке ионов  $K$  натриевый полевой шпат превращается в аускоинит в растворах с основностью 0,010  $N$ . В присутствии кремнекислоты изменение  $Na$  в лабрадоре было заметным в растворах 0,050  $N$   $NaOH$  и почти полным при 0,450  $N$   $NaOH$ . В менее основных и кислых растворах замещения  $Na$  не было получено. Автор делает попытку объяснить некоторые из этих реакций.

## Введение

Сульфиды щелочей издавна считались одной из важных составных частей гидротермальных растворов, отлагающих руды. Уже в 1886 г. С. Ф. Эммонс утверждал (5), что сульфиды металлов растворимы в сульфиде щелочей, и предполагал, что, возможно, таким путем переносятся в рудных месторождениях сульфиды, по крайней мере пирит и галенит. С тех пор многочисленные исследователи подчеркивали большое значение сульфидов или гидросульфидов щелочей в минерализующих растворах. Фернер утверждал (8), что для бесчисленных месторождений, образовавшихся при умеренных температурах, средой для переноса и отложения скорее всего был разбавленный водный раствор и что присутствие сульфидов щелочей можно считать, вероятно, существенным фактором для повышения растворимости сульфидов тяжелых металлов до степени, достаточной для получения значительных результатов в переносе и отложении из гидротермальных растворов. Ньюхауз, однако, нашел (11), что включения в образцах галенита

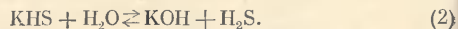
\* O'Neil T. F. The hydrothermal alteration of feldspars at 250° to 400° C, *Econ. Geol.*, **43**, 3, 167—180, 1948.

и сфалерита содержат только хлористый кальций или натрий, причем последнюю соль — в растворах концентрации до 4,5 мол./л.

Так как полевые шпаты обыкновенно подвергаются сильным изменениям под действием естественных гидротермальных условий, то микроклин, альбит и лабрадор были подвергнуты и в лаборатории действию искусственных гидротермальных условий. Грюнер сообщал (3) о многочисленных опытах, проведенных в кислой среде. В настоящем исследовании опыты производились в нейтральных и основных растворах. Вторая мировая война прервала эти исследования, и не были закончены опыты, которые представляли бы логическое продолжение предыдущих. Самые первые из современных опытов производились с растворами моносulfидов калия. Этот реагент в водных растворах гидролизует согласно уравнению:



и далее в меньшей степени согласно уравнению:



Следовательно, если концентрированный раствор сульфидов калия разбавляется, то концентрация гидроксильного иона (определяемая при помощи реактивной бумаги при употреблении для сравнения буферного раствора) повышается, пока не получится раствор приблизительно 0,05 M; после этого дальнейшее разбавление даст раствор с пониженными концентрациями гидроксильного иона. Опыты с едким калием показали, что результаты, полученные с применением моносulfидов калия, повторимы, но необходим одновременно строгий контроль над основностью раствора. За исключением опытов, в которых употреблялся моносulfид калия, большая часть опытов проводилась в концентрированных растворах хлористого калия или натрия.

Мори и Ингерсон упоминают (10) девятнадцать статей, имеющих отношение к нашим экспериментам. Ссылки сделаны только на те из них, которые непосредственно касаются поставленной нами задачи.

### Оборудование и реактивы

В наших опытах употреблялись вызолоченные внутри бомбы, описанные Грюнером (2), вместимостью 51—53 см<sup>3</sup>. Во всех опытах они наполнялись 20 см<sup>3</sup> раствора. Принимая во внимание удельный объем воды ниже критической температуры, бомбы никогда не были вполне наполнены жидкостью при температурах опытов. Воздух над растворами был замещен азотом перед закрытием емкостного сосуда. Бомбы нагревались в печах, описанных Нортропом (13). Температуры определялись хромель-алюмельными

термопарами, расположенными в контакте с бомбами около середины печи. Потенциалы термопар измерялись потенциометром Гидеса и Нортропа. Печи находились в комнате, где температура оставалась в точности постоянной. Максимальные колебания температуры в печах достигали  $\pm 3^\circ$ . Значительная масса бомб должна была свести к минимуму колебания температуры в растворах.

Таблица 1

АНАЛИЗЫ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

|                                          | Альбит  | Микроклин | Лабрадор |
|------------------------------------------|---------|-----------|----------|
| SiO <sub>2</sub> . . . . .               | 66,01   | 65,46     | 50,68    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 21,40   | 19,12     | 30,67    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | Не опр. | Не опр.   | 0,21     |
| FeO . . . . .                            | Не опр. | Не опр.   | 0,29     |
| MgO . . . . .                            | Не опр. | Не опр.   | 0,42     |
| CaO . . . . .                            | 1,74    | Нег       | 13,79    |
| Na <sub>2</sub> O . . . . .              | 10,27   | 3,51      | 3,40     |
| K <sub>2</sub> O . . . . .               | 0,56    | 11,93     | 0,09     |
| Потеря после прока-<br>ливания . . . . . | 0,27    | 0,18      | 0,50     |
| Сумма . . . . .                          | 100,25  | 100,20    | 100,05   |

**Альбит.** Месторождение неизвестно. Серовато-белые обломки по спайности лунного камня. Нормативный состав: альбита 86,8%, апортита 8,6%, ортоклаза 3,4%. Измельчен меньше 100 меш. Аналитик Л. К. Армстронг.

**Микроклин.** Месторождение неизвестно. Серовато-белые обломки по спайности. Перитовые прорастания альбитом. Нормативный состав: ортоклаза 70,6%, альбита 29,4%. Измельчен меньше 100 меш. Аналитик Л. К. Армстронг.

**Лабрадор.** Авортзит из каменоломни Сплит Рок, разрез 5, координаты: 47° с. ш., 8° з. д., Миннесота. Нормативный состав: альбита 28,8%, апортита 68,4%. Измельчен меньше 100 меш. Аналитик Р. Б. Эллерсгед.

Для опытов были взяты три полевых шпата: микроклин, альбит и лабрадор. Микроклин и альбит были те же, которые исследовал Армстронг (1), а лабрадор был описан Шварцем (15). Состав их приведен в табл. 1.

Первый опыт был проведен с раствором сульфидов калия, приготовленного из «Potassa sulfurated Merck — U. S. P.»\*. Никакого

\* U. S. P. — американский патент. (Шрим. ред.)

другого сульфида калия нельзя было достать. Этот реактив не был удовлетворительным, так как он активно корродировал золотую обкладку бомбы.

Для остальных опытов применялся раствор сульфида калия, свежеприготовленный из едкого кали перед самым наполнением каждой бомбы. Для получения более устойчивых растворов сульфида калия применялась следующая процедура: изготовлялся на дистиллированной воде раствор едкого калия немного более чем 4,0 N; его сильно кипятили в течение 15 минут. К литру этого раствора прибавлялось 50—80 см<sup>3</sup> концентрированного раствора известкового молока, как указано Колтовым (9). Раствор сильно встряхивался в течение часа, а затем сосуд тщательно закупоривался и оставлялся для образования осадка на 72 часа. Прозрачный раствор сливался сифоном и приводился к стандарту. Раствор содержал самое большее 1—2 мг калия на литр. Периодически приготавливался новый раствор для того, чтобы свести к минимуму загрязнение от стекла сосуда. Когда нужен был сульфид калия \*, то при помощи бюретки отмеривался в стакан определенный объем раствора едкого калия; через этот раствор пропускался в течение часа промытый сероводород, после чего прибавлялся раствор едкого калия в объеме, равном первоначально взятому. Полученный раствор немедленно помещался в бомбу.

Кроме химически чистых хлористого калия, хлористого натрия, едкого калия и едкого натрия, иногда употреблялись два других реактива. Одним из них была гидроокись алюминия (Мерка), содержавшая 37% воды и дававшая добавочную байерита. Другим была «кремневая кислота» (С. П. Мазлишкрофт), содержавшая 40,36% воды, аморфная по ее добавочной грамме.

### Процедура опытов

В каждом опыте в бомбу помещалось 200 мг полевого шпата. Хлориды калия или натрия, если они брались для опыта, помещались в бомбу в твердом виде в количестве 0,06 грамм-эквивалента. При прибавлении точно 20 см раствора едкого калия или натрия, соляной кислоты или дистиллированной воды получался раствор, приблизительно трехмолярный по отношению к хлориду калия или натрия. По окончании опыта твердый материал выщелачивался из бомбы, пока не оставалось следов хлоридов, и затем выпаривался на воздухе. В некоторых случаях определялось в растворе содержание кремнезема. Высушенные на воздухе порошки подвергались рентгеновскому анализу в прецизионной камере с радиусом

\* Сульфид калия в растворах, содержащих CO<sub>2</sub>, разлагается на карбонат калия и сероводород. Кислород, выделившийся из CO<sub>2</sub>, окисляет сульфид калия в сульфат калия. В присутствии CO<sub>2</sub> и кислорода сульфид калия превращается в тиосульфат калия.

3 мм. Применялась радиация Fe без фильтра. Во всех без исключения случаях получались отчетливо различимые линии на дифрактограммах.

Каждый порошок, кроме того, исследовался под микроскопом для определения степени раскристаллизации или вторичного роста. Каждый продукт, определенный рентгеном, проверялся оптически, а три продукта, которые нельзя было определить рентгеном, исследовались под микроскопом. Это были, повидимому, искусственные силикаты.

### Опыты с альбитом в растворах сульфида калия

Десять опытов, произведенных с альбитом и сульфидом калия, дали результаты, приведенные в табл. 2. В опыте 1 альбит

Таблица 2  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ОПЫТЫ С АЛЬБИТОМ И РАСТВОРАМИ СУЛЬФИДА КАЛИЯ

| № опыта | Температура в °C | Время в часах | Молальность раствора K <sub>2</sub> S | Продукты                   | Примечания                                                                           |
|---------|------------------|---------------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1       | 300              | 216           | 0,500                                 | Альбит                     | K <sub>2</sub> S (Мерк—U. S. P.). Золота в растворе 0,4010%                          |
| 11      | 250              | 440           | 0,430                                 | Ортоклаз, калиофилит и «А» | Калиофилит в гексагональных призмах. SiO <sub>2</sub> в растворе 0,2285%             |
| 12      | 300              | 216           | 0,450                                 | Ортоклаз и калиофилит      | Калиофилит в гексагональных пластинках и призмах. SiO <sub>2</sub> в растворе 0,491% |
| 13      | 300              | 216           | 0,450                                 | Калиофилит, ортоклаз и «А» | Калиофилит в гексагональных пластинках                                               |
| 14      | 350              | 166           | 0,430                                 | Калиофилит и микроклин     | Вместо альбита был применен микроклин                                                |
| 15      | 400              | 162           | 0,430                                 | Калиофилит, ортоклаз и «А» | Калиофилит в гексагональных пластинках. В растворе SiO <sub>2</sub> 0,409%           |
| 16      | 350              | 212           | 0,400                                 | Калиофилит и ортоклаз      | Калиофилит в гексагональных пластинках                                               |
| 17      | 400              | 150           | 0,050                                 | Ортоклаз                   | Вторичный рост и агрегативные кристаллы                                              |
| 18      | 400              | 189           | 0,430                                 | Калиофилит                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1 : 6                            |
| 19      | 400              | 166           | 0,025                                 | Калиофилит и «В»           | Приблизно 100 мг байерита                                                            |

1) погрешность физико-химическая

подвергался действию раствора, приготовленного из «Potassa sulfurated Merck — U. S. P.». Альбит не изменился, но получившийся раствор содержал 0,401% золота. Это содержание более чем вдвое превосходит максимум, полученный Огрызло (14) при той же температуре при применении растворов натриевого гидросульфида. Остальные опыты были проведены в растворах калиевого сульфида, приготовленного по способу, описанному выше.

При значительном различии в концентрации реактива были получены только два минеральных продукта: ортоклаз и калиофилит. Произведенное превращение, повидимому, зависит от концентрации раствора и происходит в таком порядке: альбит  $\rightarrow$  ортоклаз  $\rightarrow$  калиофилит. В первой ступени превращение альбита было полным, так как в одном опыте не получалось остатков альбита. Реакция состояла в двойном разложении согласно уравнению:



Степень полноты, которой достигала эта реакция, несомненно, зависела при данной температуре от эффективной концентрации ионов калия. Но скорость реакции может быть представлена более ясно при описании следующих опытов. В очень основных растворах сульфида калия реакция при 400° происходила так скоро, что не сделало было даже попытки определить далее действие pH.

Под микроскопом видно было, что альбит значительно изменился. Прозрачные угловатые обломки приобрели буроватый оттенок и стали значительно менее прозрачными. Возможно, что буроватый оттенок получился от коллоидального золота. Во всех случаях оказывались признаки эвгедральных кристаллов полевых шпатов, но определенные эвгедральные кристаллы были получены только в опыте 19. При увеличении в 360 раз кристаллы были очень маленькими, но можно было различить кристаллические формы ортоклаза. Вторичный рост в других опытах можно было только предполагать, но ясно он наблюдался лишь в опыте 19.

В разбавленных растворах сульфида калия ортоклаз является стойким продуктом превращения, но если концентрация достигает примерно 0,40 моля, ортоклаз продолжает изменяться далее в калиофилит. В этом случае происходит реакция разложения, возможно, согласно уравнению:



Ни в одном опыте ортоклаз не превратился полностью в калиофилит и осталось неизвестным, достигнуто ли было в каком-нибудь опыте равновесие. На основании содержания кремнезема в получившихся растворах можно считать, что в опытах 11, 2 и 10 превратилось в калиофилит соответственно 45, 41 и 89% ортоклаза. Если в этих опытах было достигнуто равновесие, то наличие кремнезема в исходном растворе могло повлиять на достижение равновесия и

на более ранней стадии реакции. Это наличие кремнезема из внешнего источника может сделать альбит устойчивым в несколько более основных растворах, чем в указанных опытах.

Добавка в системе глинозема делает альбит менее устойчивым. Опыт 32 проводился в таких условиях, что нормально должен был получиться один ортоклаз (ср. опыт 19). Но прибавка 100 мг глинозема переместила равновесие в такой степени, что были получены только калиофилит и один искусственный силикат. Несомненно, это объясняется тем, что кремнезем, растворившийся в растворе сульфида калия или выделившийся при образовании калиофилита, происходящего, возможно, в очень малой степени, и в очень разбавленных растворах, свободных от кремнезема, немедленно удалялся из раствора, образуя добавочный калиофилит или искусственный силикат «В», смещая реакцию в полностью направо.

Чтобы проверить, не происходит ли превращение альбита иначе, чем предполагено (альбит  $\rightarrow$  ортоклаз  $\rightarrow$  калиофилит), опыте 7 вместо альбита был взят микроклин; получилось частичное превращение в калиофилит. Попытка синтезировать ортоклаз из микроклина на байерит и кремневую кислоту, взятые в молекулярных пропорциях, соответствующих ортоклазу, раствором сульфида калия в 0,430 моля, окончилась получением одного только калиофилита (опыт 13). Этот опыт показал, что конечным продуктом будет калиофилит, если имеются в достаточном количестве ионы калия и алюминия.

Многие исследователи получали калиофилит, действуя на каолинит или мусковит основными растворами, обыкновенно карбоната калия или едким калием. Самая низкая температура, при которой был получен калиофилит, была 200°; в соответственном опыте В. Грунер (4) обрабатывал мусковит избытком едкого калия в течение 400 часов. В опыте, проведенном при 100°, калиофилит совершенно не получился. Представляется поэтому невероятным, что калиофилит мог бы быть получен при действии растворов сульфида калия на альбит при температурах, по крайней мере настолько низких, как 200°.

При описанных опытах калиофилит получался в виде мелких гексагональных пластинок или гексагональных призм. Появление той или другой формы зависит, повидимому, от температуры образования этого минерала, так как гексагональные формы были получены при 250 и 300°, а гексагональные пластинки — при 300° и выше. В природе калиофилит встречается в гексагональных призмах или игольчатых кристаллах. Он не был обнаружен при этом в продуктах гидротермальных превращений.

При некоторых опытах оказались два добавочных продукта, возможно, искусственные водные силикаты. Они обозначены как «А» и «В». Продукт «А» образует игольчатые кристаллы с отно-

пением длины к ширине обыкновенно от 10 : 1 до 20 : 1, значительно реже 100 : 1. Кристаллографическая система неизвестна, конечные грани неопределенные. Погасание прямое, удлинение положительное. Двупреломление могло быть определено только приблизительно; повидимому, оно умеренно высокое. Показатель преломления нормально к удлинению порядка 1,62—1,63. Из пробы было отобрано много волокон, и с них были сняты дебаеграммы. Получились линии только одного калиофилита. Продукт «В» повидимому, тетрагональный. Присутствовали только две формы — тризма и (001), базопинакоид. Кристаллы показали прямое погасание и отрицательное удлинение,  $n_c = 1,505—1,509$ ,  $n_o = 1,506—1,510$ . На дебаеграмме не было найдено линий, которые могли бы быть отнесены к этому продукту.

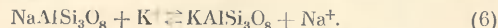
### Опыты с альбитом в кислых и основных растворах

Были произведены добавочные опыты с альбитом, в которых применялись разбавленные растворы едкого калия или соляной кислоты. В каждом из них ионы калия вводились в избытке в виде хлористого калия. Результаты приведены в табл. 3.

В присутствии избытка ионов калия при 350° в нейтральных растворах альбит частично превращался в ортоклаз (опыт 8). При повторении этого опыта при 400° превращение в ортоклаз было полным (опыт 12). В слабо основных растворах было также получено полное превращение альбита в ортоклаз (опыт 16). Но в слабо кислых растворах при 400° скорость превращения уменьшилась, а в растворах соляной кислоты более сильных, чем 0,001 N, не наблюдалось и вовсе никакого превращения. Неясно, почему натрий перестает заменять калий при кислотности значительно ниже той, при которой щелочи заметно выщелачиваются и полевых шпатов. Альбит оказывался устойчивым в более кислых растворах (опыт 31), по крайней мере в течение того времени, в которое производились опыты, но когда содержание кислоты достигало 0,020 N, образовывался в достаточно больших количествах, чтобы был открыт, пирофиллит. Пирофиллит получился и в опыте 21 при соляной кислоте 0,10 N. Грюнер сообщает (3) о многочисленных опытах с соляной кислотой 0,105 N, одним из продуктов которых был пирофиллит, и обсуждал порядок его устойчивости. В кислых растворах щелочи полевых шпатов переходят в раствор, пока кислотность раствора остается выше известного минимума или же содержание щелочей в растворе не превосходит известного максимума. Минимальная кислотность, требующаяся для реакции при 400°, находится между 0,005 N и 0,020 N. Реакция проходит согласно уравнению:



Результаты опытов 16 и 20 согласуются с результатами, полученными при употреблении растворов сульфида калия. В 0,005 N растворах едкого калия альбит превращается в ортоклаз, а в растворе 0,080 N образуется также немного калиофилита. Замещение калием натрия в альбите является следствием действия закона масс. Реакция вполне обратима в нейтральных растворах при 400° согласно уравнению:



Ортоклаз, полученный в опыте 12, был превращен снова в альбит в опыте 14 при действии на него трехмолярного раствора хлористого натрия в течение того же времени при 400°. Полученный альбит был очень тонкозернистым.

В связи с изучением эффекта действия масс было произведено еще добавочных опыта (№ 23 и 34). Постановку их внушило утверждение Феншера (7): «...мы представляем, что калий, играющий такую значительную роль в процессах замещения в полевых шпатах, произошел не из изверженной массы (за возможными исключениями), но под действием на полевые шпаты карбонатной кровли породы на более низком уровне, чем достигнутый буровой скважиной... На более высоких уровнях замещение калия натрием неожиданно (независимо от теории или выводов) идет до тех пор пока обеднение калием и обогащение натрием в шпатах достигнет отношения между ними, равного 1 : 34. Можно думать, что растворы, о которых говорил Феншер, были щелочными и поэтому результаты обоих опытов могут быть поставлены под вопросом, так как примененные растворы были нейтральными. Опыты 23 и 34, в которых отношение калия к натрию было равно 1 : 9 и 1 : 2, не показали преимущественного замещения калия натрием. Впрочем, Феншер предполагал, что возможен обратный процесс замещения вблизи поверхности и что богатый натрием ортоклаз, обыкновенно ассоциирующийся с аналцитом и гейландитом, может быть результатом частичного замещения калия натрием в растворе, в котором их отношение равно 1 : 34. Наши опыты не показывают на такое замещение.

Грюнер нашел (3), что в кислых и нейтральных растворах, содержащих избыток ионов калия при 400°, прибавка глинозема идет к превращению альбита в мусковит. Подобные опыты проводились мною и в основных растворах. Альбит превращался в мусковит и отчасти в калиофилит в растворе едкого калия 0,010 N (опыт 30), но когда концентрация достигала 0,050 N, то были получены только калиофилит и неизвестный продукт «С» (опыт 36). Это, в общем, согласуется с работами других исследователей. До этого Нол (12) получал мусковит в щелочных растворах при 300° нагреванием коллоидального адсорбирующего вещества состава  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ . Этот опыт был воспроизведен

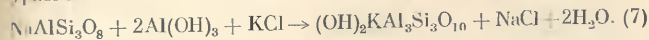
Таблица 3

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ОПЫТЫ С АЛЬБИТОМ В КИСЛЫХ  
И ОСНОВНЫХ РАСТВОРАХ

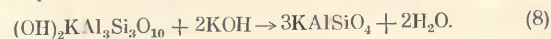
| № опыта | Температура в °С | Время в часах | KCl в г | Al(OH) <sub>3</sub> в г | Концентрация растворов, нормальн. |     | Продукты                   | Примечания                                                                                                                              |
|---------|------------------|---------------|---------|-------------------------|-----------------------------------|-----|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         |                  |               |         |                         | НС                                | кон |                            |                                                                                                                                         |
| 8       | 350              | 192           | 4,46    |                         | Нейтральн.                        |     | Ортоклаз и альбит          |                                                                                                                                         |
| 12      | 400              | 200           | 4,46    |                         | Нейтральн.                        |     | Ортоклаз                   |                                                                                                                                         |
| 35      | 400              | 164           | 4,46    |                         | 0,0005                            |     | Альбит и ортоклаз          |                                                                                                                                         |
| 31      | 400              | 162           | 4,46    |                         | 0,005                             |     | Альбит                     |                                                                                                                                         |
| 27      | 400              | 167           | 4,46    |                         | 0,020                             |     | Альбит и пиррофиллит       |                                                                                                                                         |
| 21      | 400              | 166           | 4,46    |                         | 0,100                             |     | Альбит и пиррофиллит       |                                                                                                                                         |
| 16      | 400              | 164           | 4,46    |                         | 0,005                             |     | Ортоклаз                   |                                                                                                                                         |
| 20      | 400              | 166           | 4,46    |                         | 0,080                             |     | Ортоклаз и калиофиллит     |                                                                                                                                         |
| 14      | 400              | 210           | *       |                         | Нейтральн.                        |     | Альбит                     | Был взят ортоклаз из опыта 12: *3,50г NaCl                                                                                              |
| 23      | 400              | 167           | *       |                         | Нейтральн.                        |     | Альбит                     | *3,0 моля по Cl:<br>Na : K = 9 : 1                                                                                                      |
| 34      | 400              | 163           | *       |                         | Нейтральн.                        |     | Альбит                     | *3,0 моля по Cl:<br>Na : K = 2 : 1                                                                                                      |
| 30      | 400              | 166           | 4,46    | 0,100                   | 0,100                             |     | Мусковит и калиофиллит     |                                                                                                                                         |
| 36      | 400              | 164           | 4,46    | 0,100                   | 0,050                             |     | «С» и калиофиллит          | Получено только 2 см <sup>3</sup>                                                                                                       |
| 38      | 400              | 161           | 4,46    |                         | 0,050                             |     | Калиофиллит и «С»          |                                                                                                                                         |
| 22      | 400              | 166           |         |                         |                                   |     | Мусковит, ортоклаз и бемит | Синтез мусковита 141,0 г K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 402,0 г SiO <sub>2</sub> , 1/2 H <sub>2</sub> O, 399,7 мг Al(OH) <sub>3</sub> |

мною при 400° с применением карбоната калия, байерита и «кремневой кислоты», взятых в молекулярных пропорциях мусковита. В растворе, помещенном в бомбу, pH было равно 11. Продукт состоял главным образом из мусковита с некоторым количеством ортоклаза и бемита, AlO (OH) (опыт 22).

Превращение альбита в мусковит в растворах, в которых концентрация основания меньше 0,010 N, может идти согласно уравнению:



Можно было бы ожидать, что при такой реакции ортоклаз будет промежуточным продуктом, но Грюнер показал (3) в своем опыте 177, что это не так, по крайней мере для нейтральных растворов. Мусковит не остается устойчивым в растворах едкого калия, более основных, чем 0,010 N, но превращается в калиофиллит. Эта реакция может происходить по уравнению:



Искусственный водный силикат, названный продуктом «С», получался в опытах 36 и 38. Это были мелкие пластинки, повидимому, ромбической системы. Из кристаллических форм были видны только три пинакоида. Кристаллы были с положительным удлинением и прямым погасанием. Показатели преломления были:  $n_p = 1,515-1,518$ ,  $n_m = 1,517-1,520$  и  $n_g = 1,525 \pm 0,002$ .

Опыт 36 интересен в том отношении, что в начале нагревания бомбы произошла утечка и степень наполнения была равна 1/4 обычной. При таком малом наполнении (несколько менее, чем 0,1 объема бомбы) совсем не могло быть жидкой фазы, а только газ и твердая фаза. По продукты превращения были те же самые, какие были получены и при повторении опыта, когда сохранялось обычное наполнение (0,4 объема бомбы).

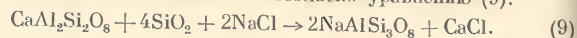
## Опыты с лабрадором в кислых и основных растворах

Был сделан ряд опытов с лабрадором в условиях, сравнимых с описанными для опытов с альбитом. Но вместо хлористого натрия во всех опытах прибавлялся хлористый натрий для получения большего избытка ионов натрия. Результаты приведены в табл. 4. Лабрадор вел себя подобно альбиту, когда обрабатывался при 400° соляной кислотой 0,35 N, превращаясь полностью в пиррофиллит. Но если лабрадор подвергался действию основных растворов, получался не натровый эквивалент калиофилита (нефелин), а содалит ( $3NaAlSiO_4 \cdot NaCl$ ) (опыт 37). Это происходило, вероятно, вследствие высокого содержания в растворе хлористого натрия. Такой возможности не получалось при опытах с альбитом, так как калиевого эквивалента содалитовой группы минералов, насколько известно, не существует. Микроскопическое исследование порошка показало, что лабрадор был разложен полностью и можно было увидеть только мелкие эвгедральные додекаэдры содалита.

Таблица 4  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ОПЫТЫ С ЛАБРАДОРОМ В КИСЛЫХ  
И ОСНОВНЫХ РАСТВОРАХ

| № опыта | Температура в °C | Время в часах | NaCl на | SiO <sub>2</sub> на | Концентрация растворов, нормальн. |       | Продукты                             | Примечания                      |
|---------|------------------|---------------|---------|---------------------|-----------------------------------|-------|--------------------------------------|---------------------------------|
|         |                  |               |         |                     | НСl                               | NaOH  |                                      |                                 |
| 37      | 400              | 163           | 3,50    |                     |                                   | 0,050 | Содалит и «А» (?)                    | Эвгидральные додекаэдры         |
| 40      | 400              | 162           | 3,50    |                     | 0,35                              |       | Пирофиллит                           |                                 |
| 39      | 400              | 162           | 3,50    | 0,150               |                                   | 0,010 | Лабрадор (основной), кварц и «А» (?) | Альбит во вторичных нарастающих |
| 42      | 400              | 162           | 3,50    | 0,150               |                                   | 0,050 | Лабрадор (кислый), кварц и «А» (?)   |                                 |
| 43      | 400              | 162           | 3,50    | 0,150               |                                   | 0,150 | Олигоклаз, альбит, содалит и «А» (?) |                                 |
| 41      | 400              | 162           | 3,50    | 0,150               | 0,10                              |       | Лабрадор (основной)                  |                                 |

Четыре опыта были проведены для определения условий, при которых может происходить альбитизация (опыты 39, 41, 42 и 43). Альбитизация может иметь место согласно уравнению (9):



В опыте 41 лабрадор обрабатывался при 400° соляной кислотой 0,10 N, к которой было прибавлено 150 мг «кремневой кислоты». Лабрадор оставался неизменным, и микроскопическое исследование показало, что показатели преломления не изменились. Оказался он стойким и при 400° в растворе едкого натрия 0,010 N (опыт 39), к которому было прибавлено 150 мг «кремневой кислоты». Показатели преломления не изменились. Под микроскопом наблюдалось немного игольчатых кристаллов, возможно, продукта «А». Дебаегграмма показала, кроме лабрадора, присутствие кварца.

Ожидаемая реакция или схожая с ней все же была получена в более основных растворах. Когда опыт 37, в котором содалит образовался при 400° в растворе едкого натрия 0,050 N, был повторен с прибавкой 150 мг «кремневой кислоты» (опыт 42), то получилось некоторое натровое замещение в лабрадоре и совсем не образовалось содалита. Дебаегграмма в целом соответствовала лабрадору, взятому для опыта. Микроскопическое исследование показало, однако, что показатели преломления были слегка пони-

жены и соответствовали лабрадору с большим содержанием натрия, и в этом опыте избыток кремнезема закристаллизовался в кварц. Под микроскопом было видно немного игольчатых кристаллов, может быть, представлявших продукт «А». Альбитизация была очень ясно видна в опыте 43, в котором условия были такие же, как в опыте 42, за исключением того, что раствор был более основным (0,150 N). Дебаегграмма показала, что полученный порошок состоит из богатого натрием плагиоклаза и содалита. Под микроскопом оказалось, что полевой шпат не вполне однороден по своему составу. Немногие прозрачные зерна и значительно более обильные агрегаты очень мелких зерен имели показатели преломления, соответствующие среднему олигоклазу. На многих слегка мутных зернах образовались вторичные наросты прозрачного полевого шпата, показатели преломления которого соответствовали альбиту. Альбит этот не был оптическим продолжением ядра. Мутное ядро обладало немного большим светопреломлением и соответствовало, возможно, олигоклазу.

Присутствие содалита в этом опыте могло навести на мысль, что богатый натрием плагиоклаз начал изменяться здесь в содалит, но в данном случае этого не происходило. В двух других опытах (39 и 42) в основных растворах неиспользованная «кремневая кислота» кристаллизовалась в виде кварца. В опыте 43 кварца не получилось и образовался недосыщенный кремнеземом минерал, а плагиоклаз не вполне превратился в альбит. Все эти факты указывают на то, что кремнекислоты было недостаточно для того, чтобы предполагаемая реакция могла идти до конца. Подсчеты, основанные на предположении, что реакция идет по уравнению (9), показывают, что необходимо присутствие 193 мг «кремневой кислоты» для превращения всего лабрадора в альбит. Заслуживает внимания, что избыток аморфной «кремневой кислоты» в опытах 39 и 42 кристаллизовался в кварц в основных, а не в кислых растворах (опыт 41).

Полученные результаты не вполне согласуются с результатами Бекслы, Вуориста и Ранкамы (6), которые считали, что степень альбитизации есть функция от температуры и что выше 360° могут быть получены только олигоклаз или андезин. Настоящие опыты показали, что степень альбитизации есть функция от раствора и что при соответственных условиях при 400° устойчивее скорее натриевые, чем известковые плагиоклазы, а выше и ниже этой температуры до несвязанных пределов устойчивы оба плагиоклаза.

### Выводы

Гидротермальные опыты, проведенные большей частью при 400° с альбитом и лабрадором, показывают, что плагиоклазы могут легко превращаться в некоторые гидротермальные продукты,

существующие в природе. Растворы сульфида калия дают те же самые результаты, как и растворы едкого калия.

Под действием растворов хлоридов с избытком иона калия при 400° альбит превращается в один из трех продуктов, в зависимости от pH раствора:

1. Альбит превращается в калиофилит в растворах едкого калия более основных, чем 0,05—0,07 *N*, и в растворах сульфида калия более концентрированных, чем около 0,08 *M*.

2. В растворах едкого калия менее основных, чем 0,05—0,07 *N*, и в нейтральных растворах и в растворах соляной кислоты с кислотностью 0,001 *N* альбит превращается в ортоклаз с обменом основаниями.

3. В растворах, более кислых, чем около 0,001 *N*, и менее кислых, чем 0,020 *N*, альбит оказывается стойким в продолжение опыта.

4. В солянокислых растворах, более кислых, чем 0,020 *N*, альбит превращается частично в пиррофиллит.

В тех же условиях, при которых альбит превращается в ортоклаз в присутствии избытка ионов калия, ортоклаз и микроклин могут превращаться в альбит в присутствии избытка ионов натрия. Грюнер нашел (3), что присутствие глинозема препятствует этому обмену основаниями, по крайней мере в нейтральных растворах.

Если в растворе с некоторым избытком ионов калия находится избыток глинозема, то в растворах едкого калия с кислотностью до 0,01 *N* альбит превращается в мусковит. В более основных растворах устойчивым продуктом превращения является калиофилит.

Предварительные опыты показывают, что основной плагиоклаз ведет себя подобно альбиту. В умеренно кислых растворах образуется пиррофиллит. В умеренно основных растворах образование того или иного продукта зависит от натриевой соли, находящейся в растворе. Если применяются более концентрированные растворы хлористого натрия, то получается содалит, а более слабые растворы способны давать нефелин или анальцит.

Альбитизация основного плагиоклаза происходит в том случае, если в растворах едкого натра с кислотностью по меньшей мере 0,050 *N* присутствуют кремнезем и избыток ионов натрия (или хлористого натрия). Степень альбитизации возрастает с увеличением основности до 0,150 *N* (самая высокая из употреблявшихся основностей). При других сравнительно одинаковых условиях никакой альбитизации не получалось ни в растворах соляной кислоты 0,100 *N*, ни в растворах едкого натра 0,01 *N*. В последних двух растворах лабрадор оставался без изменения.

В тех опытах, где ко взятой системе прибавлялась аморфная «кремневая кислота», избыток кремнезема кристаллизовался и

кварц в основных, но не в кислых растворах. Хотя основные растворы в других опытах содержали иногда кремнезем в виде продукта реакции, до 3000—4000 частей на миллион, кварца не получалось, так как раствор не был еще насыщен.

Можно думать, что за исключением опытов, где происходил только обмен основаниями, минерал, стойкий в новых условиях, переходил в раствор и его ионы перестраивались для образования новых устойчивых продуктов. Все кристаллы и агломераты содалита, калиофилита, мусковита и полевого шпата имеют вид образовавшихся при осаждении из раствора. Диссоциирует ли гидролитически полевой шпат в растворе с образованием ионов  $K^+$  и  $Al^{+++}$  групп  $SiO_3$ ? В такой системе степень ионизации должна быть чрезвычайно мала. Несмотря на то, что раствор в данный момент может содержать лишь чрезвычайно мало составных частей полевого шпата, полевой шпат может диссоциировать, как только из раствора будут удалены ионы при образовании нового стойкого соединения.

Остинвилл, Ванкувер,  
22 января 1948 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Armstrong L. C. Decomposition and alteration of feldspars and spodumene by water, *Am. Min.*, **25**, 813, 1940.
2. Gruner J. W. Formation and stability of muscovite in acid solutions at elevated temperatures. *Am. Min.*, **24**, 624—628, 1939.
3. — The hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300° and 400° C. *Econ. Geol.*, **34**, 578—589, 1944.
4. Gruner E. Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silikates. I. Synthetische Studien am Nepheline. *Zeit. f. anorg. Chemie*, **182**, 319—331, 1929.
5. Emmons S. F. Geology and ore deposits of Leadville. U. S. G. S. Mon., **12**, 563, 1886.
6. Escola P., Vuoristo U. and Rancama K. Experimental illustration of the spilite reaction, *Can. Geol. Finl., Bull.*, **19**, 61—69, 1937.
7. Fenner C. N. Bore-hole investigations in Yellowstone Park, *Journ. Geol.*, **44**, 300, 1936.
8. — Pneumatolitic processes in the formation of minerals and ores, *Lindgren Volume, A. I. M. E.*, 58, 1933.
9. Kolthoff I. M. Einfache Herstellung von carbonat-freie Lauge. *Zeit. analit. Chemie*, **61**, 48, 1922.
10. Morey C. W. and Ingerson E. The pneumatolitic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates, *Econ. Geol.*, **32**, 607—760, 1937.

11. Newhouse W. H. The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals, *Econ. Geol.*, **27**, 419—431, 1932.
12. Noll W. Hydrothermale Synthese des Muscovits. Ein Beitrag zur Frage Serizitbildung in Tonschiefern, *Nachr. Ges. Wiss. Götting. Math. Phys. Kl., Fachgr. 17 (Geol. u. Mineralogy)*, **20**, 122—134, 1932.
13. Norton F. H. Accelerated weathering of feldspars, *Am. Min.*, **22**, 45, 1937.
14. Ogryslo S. P. Hydrothermal experiments with gold, *Econ. Geol.*, **30**, 400—424, 1935.
15. Schwartz G. M. The calcic feldspars deposits of Minnesota, *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **16**, 471—476, 1937.

БУЖОР И.

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ ПО ОБРАЗОВАНИЮ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА БРАДА В РУМЫНИИ\*

## Введение

В связи с производившейся автором в 1930 г. экспертизой золоторудных месторождений Брада, горнопромышленное общество «Mica» прислало ему коллекцию горных пород из различных месторождений видимого золота.

Золоторудные месторождения Брада находятся в пропилитизированных андезитах или, в связи с извержениями андезитовой магмы, в породах около вулканических горловин.

Рудные жилы в общем залегают в местных тектонических трещинах; боковые породы по соседству с ними разложены и импрегнированы минералами, особенно золотосодержащим пиритом в тонких жилах или в тонко рассеянном виде.

Из минералов рудных жил с видимым золотом следует указать: несulfидные — кварц, кальцит, марганцовый шпат, доломит и барит и sulfидные — пирит, халькопирит, цинковую обманку, марказит, галенит, блеклую руду, сурьмяный блеск и, по Ф. Шумахеру (1), также пираргирит.

Из всех этих минералов главными носителями золота являются: пирит с тонко распределенным золотом и кварц с видимым золотом; но между этими двумя формами золота имеются все возможные переходы по величине зерен.

Рудные жилы, содержащие видимое золото, моложе тонких пиритовых жилок, густо проникающих в боковые породы, так как они пересекают последние, обогащая их при этом видимым золотом.

В рудных жилах с видимым золотом можно наблюдать обогащение им при возрастающем содержании сульфидных минералов, особенно пирита, халькопирита и цинковой обманки; в то же время кристаллы этих минералов, находящиеся между кристаллами и пластинками золота, разложены и частью превращены в окислы.

Далее следует указать, что видимого золота значительно больше в мелкозернистом кварце, чем в крупнозернистом, и что самые

\* Bujor J. Syntetische Versuche über die Bildung der Goldlagerstätten zu Brad in Rumänien, *Arkiv för Kemi, Mineral. och Geol.*, **26A**. 3. 1—7, 1948.

крупные листочки видимого золота находятся в прежних пустотах жил, позднее заполненных карбонатами.

Золото в общем ассоциирует с серебром и содержит его от 0 до 30%. Кристаллы золота разрастаются иногда по грани (111) в виде равносторонних треугольников или образуют кубы и октаэдры с закругленными ребрами и углами; нередко наблюдаются комбинации куба и октаэдра.

В целях выяснения процессов образования этих золотоносных жил были произведены следующие исследования.

### Электронномикроскопические опыты

а) Первый опыт был произведен с целью доказать возможность образования золотых пластинок, содержащих серебро, путем возгона этих металлов из какой-нибудь магмы.

Очень тонкие листочки золота и серебра скатывались вместе и спрессовывались; затем они подвергались испарению в вакууме на вольфрамовой пластинке при нагревании током. Образовывались перекрывающие друг друга, но вполне раздельные тонкие слои золота и серебра, общей толщины от 70 до 200 Å. Полученные при испарении слои золота и серебра обрабатывались разведенной (1 : 2) азотной кислотой, причем под микроскопом можно было наблюдать, что растворялся только слой серебра, а слой золота оставался целым.

В электронном микроскопе при увеличении в 6000 раз было видно, что переслаивающиеся слои золота и серебра обладают очень тонкой структурой, состоя из кристаллов меньше 0,1 микрона величиной.

При нагревании в электрической печи до 750° образовывались сплавы золота с серебром, показавшие под электронным микроскопом более грубую структуру: они состояли из кристаллов величиной более 0,5 микрона и полностью растворялись в разбавленной (1 : 2) азотной кислоте.

б) Второй опыт был произведен для выяснения связи между золотом и серебром в золотых пластинках золоторудных месторождений.

Были взяты золотые пластинки из рудника Мусзари, в которых было установлено самое высокое содержание серебра (до 30%). Под микроскопом на них не видно было каких-либо следов естественных фигур травления. При протравливании разбавленной (1 : 2) азотной кислотой получились резкие фигуры травления в виде равносторонних треугольников.

Кроме того, кусок породы из золоторудной жилы из Мусзари подвергался двенадцатидневной обработке концентрированной азотной кислотой до полного его размельчения, причем остаток не сдвигался. Остаток этот подвергался отмучиванию с фрак-

ционированием частичек по формуле плавания Стокса. Листочки золота, которые были меньше 3 микронов, были исследованы в электронном микроскопе. Все они обнаруживали резкие прямолинейные треугольные или прямоугольные очертания и нигде не было неправильных фигур травления.

Оба эти опыта показывают, что серебросодержащие золотые частички из рудных месторождений Брада состоят из контактирующих между собой кристаллов золота и серебра, а не представляют сплавы этих металлов. Отсюда следует, что эти пластинки золота образовались не путем возгона или сплавления золота с серебром, но кристаллизацией из растворов.

### Гидротермальные опыты

а) Первый гидротермальный опыт был проведен для изучения отношений между сульфидными минералами и видимым золотом.

В цилиндрический железный автоклав был помещен цилиндр из стекла thicker такого диаметра, что вокруг него оставалось свободное пространство шириной 0,5 см. Затем в стеклянный цилиндр помещались вместе с 300 см<sup>3</sup> 3-процентного раствора хлористого золота куски породы из Болланда и Ланланди, Швеция (с обильными кристаллами пирита и цинковой обманки\*).

Внешнее пространство вокруг стеклянного цилиндра заполнялось водой до той же высоты, до которой доходил уровень раствора хлористого золота. В стеклянный цилиндр опускалась термометра до кусков породы.

Для того чтобы защитить содержимое большого стеклянного цилиндра от загрязнения извне, он был закрыт крышкой из пирекса, не мешавшей образованию одинакового давления вне и внутри цилиндра.

Температура электрической печи за 3½ часа достигала 390°, что давало давление в 300 атм. В этом положении автоклав оставался еще на 2 часа. В продолжение следующих 18 часов он охлаждался до 40°; манометр показывал еще при этом давление в 5 атм. При открытии вентили выяснилось, что это давление было вследствие скопления сероводорода.

После вскрытия автоклава было обнаружено, что внешняя стенка стеклянного цилиндра была покрыта окисью железа и что в растворе, находившемся в нем, были только следы AuCl<sub>3</sub>. Кроме того, на стеклянном цилиндре было заметно только очень маленькое количество золота.

\* Все образцы пород, исследованные при этих опытах, были из Минералогического института шведского государственного музея. Они были любезно предоставлены мне доктором Н. Зененом.

Кристаллы пирита и цинковой обманки были отчасти замещены кристаллами и пластинками золота; на поверхности кусков породы сульфиды превратились под действием паров воды в окислы, между выделениями которых также находились многочисленные мелкие пластинки золота. На больших кристаллах кварца в этой породе были огложены только редкие мелкие пластинки золота.

Пластинки золота достигали до 3 мм величины и состояли из кристаллов золота с округленными ребрами и углами.

Этот опыт показал, что сульфидные минералы, находившиеся в рудных жилах с видимым золотом, выкристаллизовывались там раньше прихода растворов золота и что они повлияли на преимущественное осаждение золота на их месте. Далее из того же опыта следует, что выпадение видимого золота на пересечениях рудными жилами пиритовых жил и боковой породы обуславливалось присутствовавшими здесь кристаллами пирита и что золотосодержащие растворы импрегнировали те места боковой породы, где она была ранее разложена парами, образовавшими пирит, и отчасти метасоматически замещали мелкие кристаллы пирита.

б) Второй гидротермальный опыт был предпринят для выяснения соотношений между видимым золотом и кварцем.

В тот же самый стеклянный цилиндр и при тех же условиях, как и в первом опыте, помещено было 200 см<sup>3</sup> 2-процентного солянокислого раствора хлорного золота вместе с кусочками породы, не содержащими сульфидных минералов. Были взяты следующие породы: пропитизированный андезит (зеленокаменная порода) из Хемница около Нейзола, хлоритовый сланец из большой пещеры около Либетена и клинохлор из Ахматовки.

За 4½ часа температура поднялась до 390°, причем было отмечено давление в 250 атм. Эти температура и давление поддерживались затем еще 2 часа. В следующие 20 часов автоклав охлаждался до 30°; соответственно давление упало до одной атмосферы.

На внешней стенке стеклянного цилиндра отложилась окись железа, в растворе внутри цилиндра оказалось лишь немного хлорного золота. Раствор подействовал на кусочки пород, и на неровных поверхностях их разлома оказалась вкрапленность пластинок золота до 2 мм величины.

Большая часть золота ассоциировалась с весьма тонкокристаллическими выделениями SiO<sub>2</sub> и выпала в виде плотных корочек на поверхности породы.

Внутренняя поверхность стеклянного цилиндра была разъедена раствором хлорного золота с образованием золотого зеркала.

Корочки с видимым золотом на кусочках породы были желто-бурыми от окиси железа.

Пластинки золота состояли из мелких кристаллов золота с округленными ребрами и углами.