

УДК 549.07+550.89+552.11

ГЕОХИМИЯ

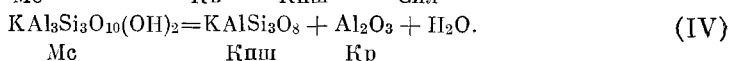
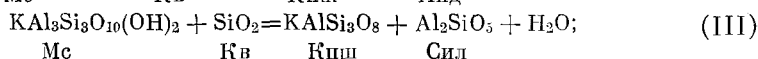
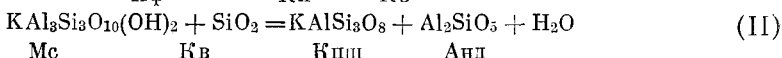
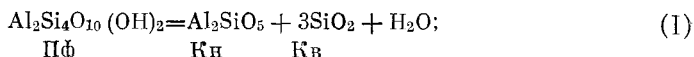
В. И. ФОНАРЕВ, И. П. ИВАНОВ

**РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ПИРОФИЛЛИТА
И МУСКОВИТА ПРИ $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000-8000 \text{ кг/см}^2$**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 23 VIII 1971)

Важные в петрологическом отношении реакции дегидратации пиррофиллита и мусковита в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ изучались многими исследователями. Однако до настоящего времени отсутствуют надежные данные о $T - P$ -условиях их стабильности.

Нами были экспериментально изучены равновесия следующих реакций*:



При исследовании использовалась аппаратура высокого давления трех типов: усовершенствованная гидротермальная установка внешнего нагрева (УВД-2000), гидротермальная установка внешнего нагрева, сконструированная в нашем институте (УВД-8000), и модернизированная гидротермальная установка с низковольтным внутренним нагревом конструкции Штернберга (УВД-10000).

Температура во всех случаях регулировалась автоматически и измерялась хромель-алюмелевыми термопарами с точностью $\pm 5^\circ$. Давление на УВД-2000 и УВД-8000 измерялось трубчатыми манометрами марки СВ соответственно с точностью ± 25 и $\pm 100 \text{ кг/см}^2$, а на УВД-10000 — манганиновым манометром с точностью $\pm 100 \text{ кг/см}^2$. Исследуемые навески (20—50 мг) с бидистиллированной водой (0,04—0,10 мг) находились в герметизированных золотых ампулах, которые помещались в безградиентную зону реактора.

Для увеличения надежности результатов опытов в большинстве случаев параллельно использовались два независимых кинетических метода оценки равновесия: метод моновариантной реакции и изохронный (¹). В первом случае использовались смеси необходимого состава из природных (Пф, Кн, Сил, Анд) и синтетических (Mc, Кпш, Кв, Кр) кристаллических фаз. Особое внимание было уделено очистке природных минералов, контролю размеров зерен в исходных смесях (использовалась только фракция менее 60 μ) и однородности приготовленных смесей. Спектральный анализ показал достаточно высокую их чистоту: содержание Fe, Mg, Ti, Na не превышают $(1-3) \cdot 10^{-1} \%$, остальные смеси $10^{-2}-10^{-4} \%$. При использовании изохронного метода применялись высокореакционные чистые аморфные смеси, методика приготовления которых описана нами ранее (²). Анализ изменения количественных соотношений фаз в продук-

* Пф — пиррофиллит, Кн — клинит, Кв — кварц, Mc — мусковит, Кпш — калиевый полевой шпат (санидин), Анд — андалузит, Сил — силлиманит, Кр — корунд.

тах опыта по сравнению с исходной смесью проводился рентгеновским методом с точностью 10–15%. Выводы о равновесиях обычно делались по результатам экспериментов, выходящих за пределы ошибки рентгеновского анализа.

Реакция (I) изучалась на УВД-8000 в изобарическом разрезе при $P = 6000 \text{ кг/см}^2$ в температурном интервале $485\text{--}605^\circ$. Температура ее равновесия отвечает $505 \pm 5^\circ$. Получены совершенно идентичные результаты обоими методами в опытах разной продолжительности ($\tau = 162$ и 336 час.) Реакция (II) изучалась на УВД-2000 при $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ в температурном интервале $550\text{--}640^\circ$, $\tau = 336$ час. Температура равновесия ее равна $580 \pm 5^\circ$ (по изохронному методу $580 \pm 10^\circ$; по методу моно-

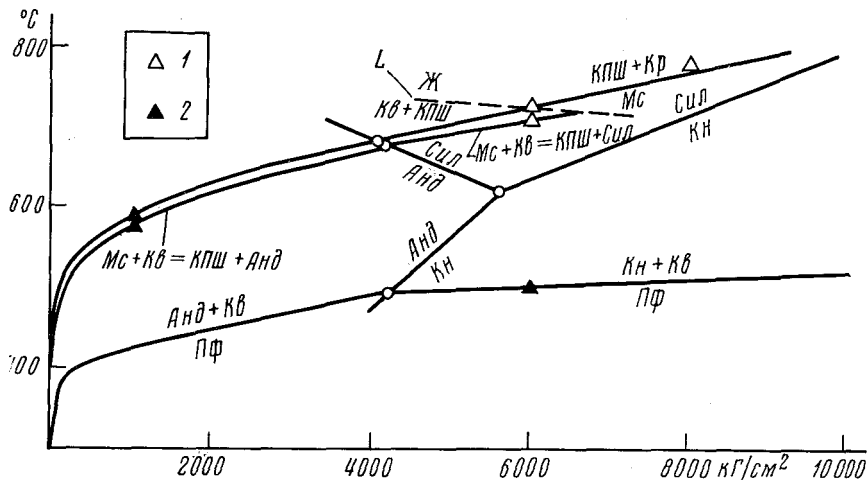


Рис. 1. Равновесия реакций дегидратации пиррофиллита и мусковита в интервале давлений 1–10 000 кг/см^2 по экспериментальным и расчетным данным. $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$. 1 — экспериментальные данные; 2 — экспериментальные данные, принятые за основу расчета. L — кривая плавления. Координаты тройной точки Анд, Сил, Кн и моновариантных линий Анд = Сил; Сил = Кн и Анд = Кн приняты по (4)

вариантной реакции $582 \pm 5^\circ$). Исследование реакции (III) проводилось на УВД-10000 при $P = 6000 \text{ кг/см}^2$ в температурном интервале $690\text{--}810^\circ$, $\tau = 48$ час. Равновесие установлено при $T = 715 \pm 10^\circ$ (метод моновариантной реакции). Реакция (IV) исследовалась при $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ (УВД-2000) в температурном интервале $550\text{--}640^\circ$, $\tau = 336$ час.; при $P = 6000$ и 8000 кг/см^2 (УВД-10000) — в температурном интервале $690\text{--}830^\circ$, а $\tau = 8$ и 24 часа соответственно. При $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ равновесие реакции отвечает $T = 590 \pm 5^\circ$ ($590 \pm 5^\circ$ — метод моновариантной реакции, $600 \pm 5^\circ$ — изохронный метод). При $P = 6000 \text{ кг/см}^2$ равновесие соответствует $T = 727 \pm 5^\circ$ (метод моновариантной реакции). При $P = 8000 \text{ кг/см}^2$ $T = 780 \pm 10^\circ$ (совпадающие данные обоих методов). Кроме того, при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 6000 \text{ кг/см}^2$ и $T = 725^\circ$ установлено плавление в области составов: Кпш + Кв + Сил.

Опираясь на полученные экспериментальные данные и известные термодинамические константы фаз S_{298} , $C_p = f(T)$, $G_{p,T}^{\text{H}_2\text{O}}$ мы рассчитали $T - P$ -кривые равновесия реакций дегидратации пиррофиллита и мусковита для интервала давлений 1–10 000 кг/см^2 . Полученные результаты представлены на рис. 1. Как видно из диаграммы, для реакции (IV) наблюдается практически полное совпадение экспериментальных и расчетных данных, что может свидетельствовать о достаточно высокой точности эксперимента. Установленное нами положение кривой равновесия реакции (II) хорошо согласуется с экспериментальными данными (3), полученными в интервале $P = 1000\text{--}4000 \text{ кг/см}^2$. Ниже $P = 4230 \text{ кг/см}^2$ и

$T = 496^\circ$ дегидратация пирофиллита происходит по реакции $\text{Пф} = \text{Анд} + 3\text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$. Расчетное положение кривой ее равновесия, так же как и кривых равновесия реакций (II), (III) и (IV), оказалось заметно ниже предварительно определенного нами ранее ⁽²⁾.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
19 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Ф о н а р е в, Тр. VIII Всесоюзн. совещ. по экспериментальн. и технической минералогии и петрографии, 2, «Наука», 1971. ² В. А. Ж а р и к о в, И. П. И в а н о в и др., В сборн. Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии, 2, «Наука», 1969. ³ E. Althaus, E. Karotke et al., Neues Jahrb., Mineral., Monatsh., H. 7, 325 (1970). ⁴ S. W. Richardson, M. C. Gilbert, P. M. Bell, Am. J. Sci., 267, № 3 (1969).