

ПЕТРОГРАФИЯ

Л. Я. АРАНОВИЧ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ ЭПИДОТ — ГРАНАТ — ВОДНЫЙ РАСТВОР
ХЛОРИДОВ Ca, Al И Fe ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 500 И 580° С
И ДАВЛЕНИИ 1 И 2 КБАР**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 31 X 1974)

Опыты проводили в Pt-ампулах по стандартной автоклавной методике с использованием магнетит-гематитового (МН) кислородного буфера. Точность определения температуры $\pm 5^\circ$, давления $\pm 5\%$.

Исходными веществами служили природные эпидоты (Ep) и гранаты (Gr) различной железистости $X_{Fe} = Fe^{3+}/(Al+Fe^{3+})$. Растворы готовили из реактивов $CaCl_2$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ марки х.ч. Во всех опытах использовали 0,5 M раствор хлоридов (0,3 M $CaCl_2 + 0,2 M (Al, Fe)Cl_3$), pH которого варьировал в пределах 1,2—2,6. Для того чтобы увеличить pH раствора, но при этом не допустить осаждения $Fe(OH)_3$, добавляли 30% раствор уксуснокислого натрия, что позволило достичь pH 3.

Таблица 1

Результаты экспериментов по изучению кинетики обменных равновесий
гранат — $Ca_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$ — раствор $(Al, Fe)Cl_3$ и эпидот —
 $Ca_2(Al, Fe)_3Si_3O_{12}(OH)$ — раствор $(Al, Fe)Cl_3$ при $T = 500^\circ$, $P = 1$ кбар

№ опыта	Продолжительность, дней	Исходные вещества		Продукты реакции		№ опыта	Продолжительность, дней	Исходные вещества		Продукты реакции	
		X_{Fe}^{Tb}	X_{Fe}^{aq}	X_{Fe}^{Tb}	X_{Fe}^{aq}			X_{Fe}^{Tb}	X_{Fe}^{aq}	X_{Fe}^{Tb}	X_{Fe}^{aq}
Гранат — водный раствор						Эпидот — водный раствор					
71	5	0,53	0,00	0,53	0,03	72	5	0,36	0,10	0,36	0,14
77	7	0,53	0,00	0,53	0,05	76	7	0,36	0,10	0,34	0,19
82	10	0,53	0,00	0,50	0,10	81	10	0,36	0,10	0,32	0,29
84	14	0,53	0,00	0,44	0,21	85	14	0,36	0,10	0,22	0,40
89	21	0,53	0,00	0,23	0,28	87	14	0,36	0,10	0,25	0,38
93	21	0,53	0,00	0,26	0,30	91	21	0,36	0,10	0,18	0,39
96	30	0,53	0,00	0,23	0,31	92	21	0,36	0,10	0,16	0,42
99	35	0,53	0,00	0,24	0,29	94	30	0,36	0,10	0,17	0,43
88	21	0,74	0,50	0,56	0,63	98	35	0,36	0,10	0,21	0,42
97	35	0,74	0,50	0,53	0,63	86	21	0,07	0,00	0,02	0,08
101	30	0,53	0,00	0,24	0,28	102	30	0,07	0,00	0,03	0,07

Состав эпидота после опыта определяли по показателю преломления N_m и угловому положению рентгеновского пика (020) (^{1, 2}), состав граната — по параметру элементарной ячейки a_0 при помощи уравнения $X_{Fe}^{Gr} = 4,361 a_0 - 51,577 \pm 0,02$, полученного путем статистической обработки оригинальных и литературных данных (^{1, 3-5}). Содержание Al и

Fe^{3+} в растворе после опыта определяли объемным титрованием по стандартным аналитическим методикам (6) с точностью ± 2 вес. %.

Исследование кинетики реакций (табл. 1) показало, что равновесие устанавливается за 21 день.

Результаты экспериментов представлены на диаграммах (рис. 1 и 2). Видно, что с ростом температуры обменное равновесие $\text{Cr}_{\text{Fe}} + \text{AlCl}_3^{(\text{aq})} = \text{Cr}_{\text{Al}} + \text{FeCl}_3^{(\text{aq})}$ (рис. 1) смещается влево; влияние давления на это рав-

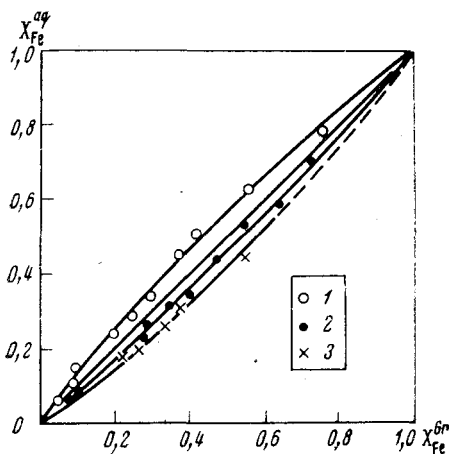


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы распределения Fe между гранатом и водным раствором (aq). 1 - 500°, 1 кбар; 2 - 580°, 2 кбара, 3 - 580°, 1 кбар

Рис. 2. Изотермы распределения Fe между эпидотом и водным раствором. 1 - 500°, 1 кбар; 2 - 580°, 2 кбара

Рис. 3. Изотермы распределения Fe между гранатом и эпидотом. 1 - 500°, 1 кбар; 2 - 580°, 2 кбара

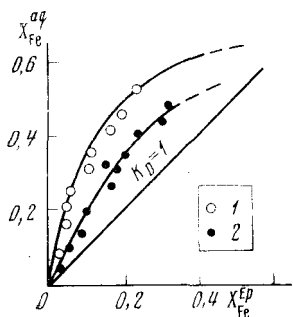


Рис. 2

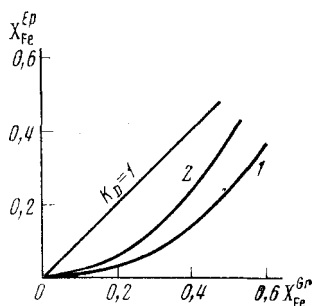


Рис. 3

новесие невелико и противоположно влиянию температуры. Увеличение температуры смещает влево и обменную реакцию $\text{Er}_{\text{Fe}} + \text{AlCl}_3^{(\text{aq})} = \text{Er}_{\text{Al}} + \text{FeCl}_3^{(\text{aq})}$ (рис. 2), однако эпидот всегда остается менее железистым, чем равновесный с ним водный раствор.

По результатам экспериментов способом, описанным в (7), построены изотермы распределения Fe^{3+} между Er и Gr (рис. 3). Особенности распределения строго подчиняются общей эмпирической закономерности, выведенной в (8).

Термодинамической обработке полученных данных, а также их использованию для определения температуры образования природных эпидот-гранатовых парагенезисов будет посвящена специальная работа.

Автор глубоко признателен Л. Л. Перчуку за постоянное внимание и помощь в работе.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
29 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. J. Holdaway, Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 37, № 4, 307 (1972).
² G. H. Myer, Am. J. Sci., v. 264, № 5, 364 (1966). ³ У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман, Породообразующие минералы, т. 1, М., 1965. ⁴ G. A. Novak, G. V. Gibbs, Am. Mineral., v. 56, № 5-6, 1342 (1971). ⁵ Я. Л. Гиллер, Рентгенография минерального сырья, в. 1, 1962. ⁶ Н. Е. Калинина, К. Г. Гилева, Е. Г. Хомутова, Исследования природного и технического минералообразования, «Наука», 1966. ⁷ Л. Л. Перчук, Равновесия породообразующих минералов, «Наука», 1970. ⁸ Л. Л. Перчук, Зап. Всесоюз. мин. общ., т. 100, в. 1, 3 (1971).