

УДК 549.07:550.89:552.11

ПЕТРОГРАФИЯ

И. П. ИВАНОВ, О. Н. БЕЛЯЕВСКАЯ, В. Ю. ПОТЕХИН

**УТОЧНЕННАЯ ДИАГРАММА РАВНОВЕСИЙ ГИДРОЛИЗА
И ГИДРАТАЦИИ В ОТКРЫТОЙ МУЛЬТИСИСТЕМЕ
KCl — HCl — Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O ПРИ P = 1000 КГ/СМ²**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 XII 1973)

Топологическое исследование важной в петрологическом отношении открытой мультисистемы KCl—HCl—Al₂O₃—SiO₂—H₂O (1) и анализ экспериментальных работ по изучению реакций гидролиза в ней (2-6) показывают, что эта система экспериментально изучена еще крайне недостаточно, а уже имеющиеся данные требуют уточнений.

В настоящей статье представлены результаты экспериментального изучения всех наиболее важных высокотемпературных и низкотемпературных реакций гидролиза и гидратации в мультисистеме (включая и ранее исследованные) с применением более совершенной методики «моновариантной ассоциации» (подход к положению равновесия с двух сторон). Эта

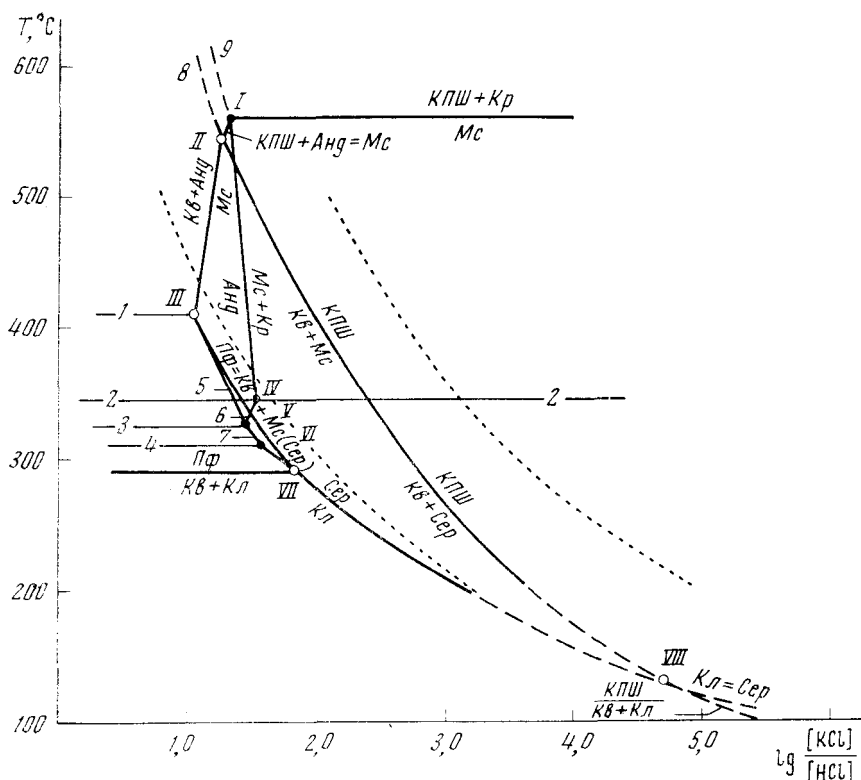


Рис. 1. Диаграмма равновесий гидролиза и гидратации в мультисистеме KCl — HCl — Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O в зависимости от температуры и концентрации KCl и HCl в водном растворе при P_{общ} = 1000 кг/см². Объяснения в тексте

Таблица 1

Поливариантные равновесия в открытой мультифазной системе $KCl-HCl-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $P=1000$ кг/см²

№№ п.п.	Поливариантные ассоциации	Координаты	
		T, °C	lg ([KCl]/[HCl])
I	КПШ—Mc—Анд—Кр	565±10	1,30±0,1
II	Кв—КПШ—Mc—Анд	550±10	1,25±0,1
III	Кв—Пф—Mc—Анд	410±10	1,05±0,1
IV	Mc—Анд—Кр—Дс	345±10	1,50±0,1
V	Пф—Сер—Анд—Дс	325±10	1,45±0,1
VI	Пф—Сер—Кл—Дс	310±10	1,60±0,1
VII	Кв—Пф—Сер—Кл	290±10	1,80±0,2
VIII	Кв—КПШ—Сер—Кл	130±50	4,6±0,5

Таблица 2

Моновариантные равновесия в открытой системе $KCl-HCl-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $P=1000$ кг/см²

№ реакции	Моновариантные реакции	Положение равновесия между поливариант. точками на рис. 1
-----------	------------------------	---

Экспериментально изученные реакции гидролиза

—	При избытке кварца: 3Кв+0,5Mc(Сер)+KCl=1,5КПШ+HCl	II—VIII
—	1,5Кв+1,5Анд+1,5H ₂ O+KCl=Mc+HCl	II—III
—	1,5Пф+KCl=3Кв+Mc(Сер)+HCl	III—VII
—	(Кв)+1,5Кл+KCl=(Кв)+Сер+1,5H ₂ O+HCl	VII—VIII
—	2Кв+0,5Кл+KCl=КПШ+0,5H ₂ O+HCl	VIII—вправо
—	Без кварца: 3Анд+1,5H ₂ O+KCl=Mc+1,5Кр+HCl	I—IV
—	1,5КПШ+3Анд+3H ₂ O+KCl=2Mc+HCl	I—II

Экспериментально изученные реакции гидратации—дегидратации

—	Mc=КПШ+Кр+H ₂ O	I—вправо
—	2Кв+Кл=Пф+H ₂ O	VII—влево

Расчетные реакции гидролиза

9	3Анд+0,5H ₂ O+KCl=КПШ+2,5Кр+HCl	I—9
8	2,5Кв+0,5Анд+0,5H ₂ O+KCl=КПШ+HCl	II—8
5	0,5Пф+Анд+H ₂ O+KCl=Mc(Сер)+HCl	III—V
6	3Анд+3H ₂ O+KCl=Сер+3Дс+HCl	IV—V
7	0,75Пф+1,5Дс+KCl=Сер+HCl	V—VI

Расчетные реакции гидратации—дегидратации

1	Пф=3Кв+Анд+H ₂ O	III—1
2	2Дс=Кр+H ₂ O	IV—2
3	0,25Пф+1,5Дс=Анд+H ₂ O	V—3
4	Кл=0,5Пф+Дс+H ₂ O	VI—4

методика подробно описана в работе (7), поэтому она здесь не приводится. Равновесие остальных реакций гидролиза определено расчетным путем, а реакций гидратации—дегидратации по экспериментальным данным (8), с учетом «разбавления» воды электролитами KCl и HCl. Концентрация KCl в исходном растворе была принята постоянной и составляла 1 мол/л. Концентрация HCl колебалась в широких пределах (1 мол/л и ниже).

Результаты представлены в табл. 1 и 2 и на диаграмме (рис. 1), где индексы минералов означают: Кв—кварц, КПШ—калиевый полевоый

шпат, Пф — пирофиллит, Мс — мусковит, Сер — серицит (низкотемпературный аналог мусковита), Кл — каолинит, Анд — андалузит, Кр — корунд, Дс — диаспор. Экспериментально изученные реакции показаны на рис. 1 в сокращенном виде; невариантные точки обозначены римскими цифрами, расчетные реакции — арабскими. Светлые невариантные точки ограничивают реакции с избытком кварца.

Благодаря применению более совершенной экспериментальной методики удалось существенно уточнить диаграмму (см. рис. 1). Так, равновесие реакции $Kв + Мс(Сер) = KIII$ сместилось по сравнению с данными (2) влево на половину порядка величины $\lg ([KCl]/[HCl])$ при высоких температурах и на целый порядок — при низких температурах (по (2) — правая пунктирная кривая на рис. 1). Заметно также сместилось влево равновесие $Кл = Сер$ (по (2) — левая пунктирная кривая). Оказалось, что во флюиде $KCl + HCl + H_2O \sim 1$ мол/л кривые реакций гидратации — дегидратации смещаются вниз по температуре на $15-25^\circ$ по сравнению с флюидом, представленным чистой водой (6).

На уточненной диаграмме (рис. 1) околочены поля стабильности каолинита, пирофиллита, андалузита, мусковита (серицита) и калиевого полевого шпата, а также их двойные ассоциации с кварцем и другими минералами. От минеральных равновесий с участием KCl и HCl в растворе, приведенных в табл. 2 и на рис. 1, можно перейти к этим же равновесиям с участием K^+ и H^+ в растворе.

Диаграмма (рис. 1) позволяет оценить зависимость указанных равновесий от активности иона калия (a_{K^+}) в растворе и pH раствора в интервале температур от 100 до 600° при давлении 1000 кг/см². В петрологическом аспекте эти минеральные равновесия дают возможность оценить роль температуры, давления и состава и концентрации раствора при формировании зоны алюмосиликатных пород (Al_2O_3 — виртуальный инертный компонент) в метасоматических колонках гидротермальных аргиллизитов, вторичных кварцитов, грейзенов и кварц-полевошпатовых метасоматитов.

Поступило
6 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Иванов, ДАН, т. 176, № 6 (1967). ² J. J. Hemley, Am. J. Sci., v. 257, 244 (1959). ³ C. W. Burnham, J. W. Shade, Progr. 1966 Annual Meetings. Geol. Soc. Am., 1966. ⁴ И. П. Иванов, В. А. Жариков и др., Сборн. Очерки физико-химической петрологии, т. 1, «Наука», 1969. ⁵ И. П. Иванов, Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов, М., 1970. ⁶ В. А. Жариков, И. П. Иванов, В. И. Фонарев, Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, «Наука», 1972. ⁷ И. П. Иванов, В. Ф. Гусынин, Геохимия, № 7 (1970).