

Д. Н. ИВАНОВ

**РЕЗУЛЬТАТ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaCl—NaF}$  КАК АНАЛОГА «ИДЕАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ»**

*(Представлено академиком Д. С. Коржинским 29 VII 1974)*

В 1964 г. А. Б. Вистелнусом на основании общетеоретических предположений и наблюдений над порфировыми породами было высказано предположение, что последовательности зерен кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза в магматических, не претерпевших изменений, гранитах образуют простые цепи Маркова с матрицей переходных вероятностей, характеризующейся малыми значениями элементов главной диагонали. Изучение в этом аспекте магнитических гранитов из различных районов Евразии и Ньюфаундленда показало, что в природе достаточно широко распространены гранитоиды, в которых последовательности зерен кварца, калиевого полевого шпата и кислого плагиоклаза статистически не отличимы от простых, однородных, эргодических цепей Маркова с матрицей переходных вероятностей, обладающей предсказанными свойствами. Эти породы были названы «идеальными гранитами» (<sup>1, 3-5, 7</sup>).

В настоящей статье приводятся результаты экспериментальной проверки того, что тройная эвтектическая система, рассматриваемая как аналог системы кристаллизации гранита, порождает последовательности зерен, отвечающие отмеченному предположению и наблюдаемым соотношениям у природных объектов. Значительные трудности, возникающие при экспериментировании с «сухими» гранитными расплавами, главным образом вследствие их высокой вязкости и склонности к стеклованию, заставили нас обратиться к веществам, которые бы кристаллизовались по той же схеме, что и граниты, и, кроме того, в условиях обычной физико-химической лаборатории сравнительно быстро образовывали бы твердые фазы, различимые в шлифах под микроскопом.

Исследовалась солевая система  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaCl—NaF}$ , кристаллизующаяся по схеме тройной эвтектики (<sup>6</sup>). Температура эвтектической точки  $575^\circ\text{C}$  (рис. 1). Использованные вещества относились к категории ч.д.а. Было приготовлено два типа навесок: I — соответствующие составу тройной эвтектики,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  54%,  $(\text{NaCl})_2$  31%,  $(\text{NaF})_2$  15%; II — с избытком фтористого натрия,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  47%,  $(\text{NaCl})$  27%,  $(\text{NaF})$  26% (эквивалентные проценты). Вес каждой навески не превышал 50 г. Навески истирали, тщательно перемешивали и загружали в высокие фарфоровые тигли. В каждом опыте тигель с навеской помещали в муфельную печь с автоматическим регулятором температуры (измерение температуры осуществляли платино-платинородиевой термпарой с выводом на милливольтметр и самописец) и нагревали до  $900^\circ$ . После полного расплавления навески температуру в тигле постепенно снижали до эвтектической и расплав выдерживали при  $3\text{—}5^\circ$  выше точки эвтектики от 6 до 24 час.

После выдержки при субэвтектической температуре тигель постепенно остужали до  $400^\circ$ , далее муфельную печь выключали, остывший тигель извлекали, разбивали и из полученного сплава изготавливали прозрачный шлиф.

Всего было подготовлено 6 сплавов, по 3 из навесок I и II типов. Шлифы вырезали перпендикулярно дну тигля, по возможности на всю ширину сплава.

Просмотр шлифов под микроскопом показал следующее.

1. Образовавшиеся твердые фазы хорошо различаются по своим оптическим свойствам и однозначно диагностируются в шлифах.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — ромбическая сингония, высокое двупреломление ( $N_g - N_p = 0,134$ ), отчетливый плеохронизм, образует дендриты и агрегаты отдельных зерен.  $\text{NaCl}$  — кубическая сингония, показатель преломления близок к показателю преломления канадского бальзама ( $N = 1,544$ ), бесцветный, встречается преимущественно в виде зерен, иногда образует вставки в дендритах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $\text{NaF}$  — кубическая сингония, сильный отрицательный рельеф ( $N = 1,326$ ), бесцветный, встречается в виде отдельных зерен. В пробах с избытком фтористого натрия образует редкие крестообразные двойники на фоне основной массы.

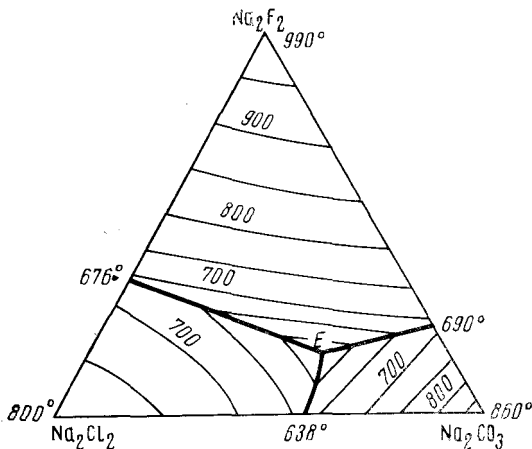


Рис. 1. Диаграмма кристаллизации системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{NaCl}$ — $\text{NaF}$

2. Во всех шлифах наблюдается чередование участков, занятых дендритами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и участков с равномерной зернистой текстурой, представленных смесью зерен  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaF}$ . Способность  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  образовывать дендриты создает определенные трудности при подсчете. Попытка освободиться от дендритов путем изменения продолжительности выдержки расплава при субэвтектической температуре (время кристаллизации составляло 6; 12 и 24 часа в разных опытах) ничего не дало. Дендриты присутствуют во всех пробах, и, вероятно, избавиться от них

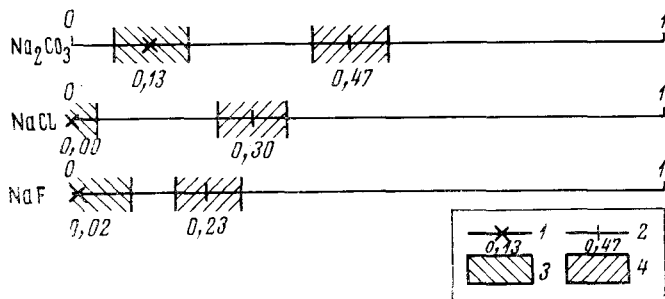


Рис. 2. Сравнение диагональных элементов матрицы  $P_{1r}$  (1 — значения диагональных элементов для соответствующих состояний, 3 — доверительные интервалы при уровне значимости 0,05) и вектора априорных вероятностей (2 — значения вектора, 4 — доверительные интервалы при уровне значимости 0,05)

в условиях используемой лабораторной техники практически невозможно. Поэтому дальнейшее изучение было ограничено участками, заключенными между дендритами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и выполненными зернами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaF}$  приблизительно одного размера (порядка 0,05—0,10 мм).

3. Характер изучаемых участков не зависит от типа навески. Как в пробах с эвтектической смесью, так и в пробах с избытком фтористого натрия

Результаты проверки последовательности зерен  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaF}$  на марковские свойства

Матрицы переходных частот для проверяемых гипотез	Проверка гипотезы о порядке марковности	Проверка гипотезы однородности	Проверка гипотезы обратимости	Проверка свойств матрицы переходных вероятностей $P_{IJ}$
$\begin{matrix} & \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{NaCl} & \text{NaF} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & \left( \begin{array}{ccc} 12 & 46 & 33 \\ 49 & 0 & 10 \\ 33 & 10 & 1 \end{array} \right) \\ \text{NaCl} & & & \\ \text{NaF} & & & \end{matrix}$	$H_0$ против $H_1$ $\nu = 4$ $\chi^2_{0,05} = 9,49$ $\chi^2_{H_0: H_1} = 117,70$	для $h = 0$ $\nu = 26$ $\chi^2_{0,05} = 38,89$ $\chi^2_{h=0} = 10,82$	для $k = 1$ $\nu = 5$ $\chi^2_{0,05} = 11,07$ $\chi^2_k = 0,09$	$\nu =$ $\chi^2_{0,05} = 7,815$ $\chi^2_x = 0,8705$ (см. также рис. 2)
$\begin{matrix} & \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{NaCl} & \text{NaF} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & \left( \begin{array}{ccc} 1 & 7 & 4 \\ 39 & 0 & 6 \\ 27 & 5 & 0 \\ 8 & 20 & 15 \\ 0 & 0 & 0 \\ 6 & 4 & 0 \end{array} \right) \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 & & & \\ \text{NaCl} & & & \\ \text{NaCl} & & & \\ \text{NaCl} & & & \\ \text{NaF} & & & \\ \text{NaF} & & & \\ \text{NaF} & & & \end{matrix}$	$H_1$ против $H_2$ $\nu = 12$ $\chi^2_{0,05} = 21,03$ $\chi^2_{H_1: H_2} = 9,29$	для $h = 1$ $\nu = 78$ $\chi^2_{0,05} = 99,62$ $\chi^2_{h=1} = 63,08$		

Примечание.  $H_0$ ,  $H_1$ ,  $H_2$  — альтернативные гипотезы,  $h$ ,  $k$  — порядок марковости,  $\nu$  — число степеней свободы.

равномернозернистые участки внешне не различаются. Не влияет на характер участков также и продолжительность выдержки при субэвтектической температуре (в рамках опыта).

Подсчет последовательностей зерен в изготовленных шлифах проводили в свободных от дендритов равномернозернистых участках, с учетом их внешнего сходства по соотношению и размеру слагающих компонентов. Всего было выделено 8 таких участков в 4 шлифах: 7 — в шлифах из проб эвтектического типа, 1 — в пробе с избытком фтористого натрия. В каждом участке при перемещении шлифа в поле зрения микроскопа выделяли непрерывную подпоследовательность зерен, попадающих на перекрестие окулярных нитей. Длина подпоследовательности варьировала от 11 до 30 зерен в различных участках. Подпоследовательности затем были объединены в последовательность общей длиной в 208 зерен, которую по программе (2) проверяли на марковские свойства.

Результаты проверки приведены в табл. 1. Она показывает следующее. В альтернативе последовательность Бернулли ( $H_0$ ) против простой цепи Маркова ( $H_1$ ) предположение  $H_0$  забраковано на очень высоком уровне значимости ( $\chi^2_{H_0: H_1} = 117,70$ ). В альтернативе простая цепь Маркова ( $H_1$ ) против цепи Маркова второго порядка ( $H_2$ ) решение принимается в пользу  $H_1$  ( $\chi^2_{H_1: H_2} = 9,29$ ). При этом последовательность зерен обладает однородностью, обратима, а матрица переходных вероятностей  $P_{ij}$  удовлетворяет свойствам, предсказанным теоретически для гранитов, возникших при кристаллизации тройной эвтектики (табл. 1, рис. 2).

Итак, изученная последовательность статистически не отличима от теоретической последовательности, определяющей «идеальный гранит». Иными словами, продукты кристаллизации из расплава, представляющего собой систему без сингулярных точек, порождают последовательности зе-

рен, обладающие определенными свойствами. Это может быть широко использовано в петрогенетических построениях и на практике, при предсказании свойств любых продуктов кристаллизации соответствующих систем (например, в металлургии, петрологии и т. п.).

Экспериментальная часть работы была проведена в лаборатории расплавов Института экспериментальной минералогии АН СССР под руководством М. Б. Эпельбаума. Автор пользовался любезным содействием акад. Д. С. Коржинского и проф. А. Б. Вистелиуса.

Всем указанным лицам автор выражает искреннюю признательность.

Лаборатория математической геологии  
Математического института им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
4 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Б. Вистелиус, ДАН, т. 170, № 3, 653 (1966); т. 172, № 1, 165 (1967); т. 175, № 6, 1363 (1967). <sup>2</sup> А. Б. Вистелиус, Т. С. Лельчук и др., В сб.: Идеальные граниты, в. 2, «Наука», 1972. <sup>3</sup> А. Б. Вистелиус, М. А. Романова, В сб. Идеальные граниты, в. 1, «Наука», 1972. <sup>4</sup> А. Б. Вистелиус, А. В. Фаас, ДАН, т. 198, № 4, 925 (1971). <sup>5</sup> А. Б. Вистелиус, А. В. Фаас, ДАН, т. 203, № 3, 670 (1972). <sup>6</sup> Н. К. Воскресенская и др., Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, Изд. АН СССР, 1961. <sup>7</sup> Д. Н. Иванов, В сб.: Вопр. математической геологии, «Наука», 1968.