

В. И. ЛЕБЕДЕВ

**О РАВНОВЕСИИ БРУСИТ — ПЕРИКЛАЗ — ВОДА
ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 30 VI 1952)

Реакция равновесия: брусит \rightleftharpoons периклаз + вода является пока единственной, ведущей к образованию типичного гидротермального минерала реакцией, которая изучена в условиях высоких давлений как теоретически (с помощью физико-химических расчетов), так и экспериментально. Вследствие этого данная реакция представляет значительный интерес для изучения процессов гидротермального минералообразования и некоторых процессов метаморфизма. Однако кривые равновесия, рассчитанные при помощи формул Нернста от 1 до 8000 атм. Д. С. Коржинским (4), и кривая равновесия, полученная экспериментально в пределах 421,8—1054,5 атм. Н. Л. Боуэном и О. Ф. Туттлом (2), находятся в явном несогласии (ср. рис. 1, на котором кривая 1 — наиболее точная из двух кривых, рассчитанных Коржинским, кривая 3 — экспериментальная). Это несогласие настолько значительно, что сразу обратило на себя внимание и вызвало ряд сомнений в достоверности экспериментальных данных по системе $MgO - SiO_2 - H_2O$, изученной Боуэном и Туттлом. Например, В. А. Николаев, произведя новые расчеты на основе учения о термодинамическом потенциале, т. е. формул $\Delta F_T = -RT \ln K$ и $\Delta F_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$, и взяв за исходную наиболее оптимальную в смысле возможного согласования расчета с экспериментом величину ΔH_{298° реакции — 22260 кал, пришел к заключению о невозможности согласовать расчетные кривые равновесия (рис. 1, 2) с экспериментальной (рис. 1, 3). Возникающие таким образом сомнения в экспериментальных данных еще более возрастают, если сравнить хорошо известные данные о температурах дегидратации, фиксирующихся на кривых нагревания брусита и серпентина при нормальном давлении, с данными Боуэна и Туттла для тех же минералов при давлениях выше 400 атм. При нормальном давлении брусит дегидратируется около 430°, а серпентин около 700° (3). При давлении же 421,8 атм. брусит дегидратируется при 890°, а серпентин при 500° (2). Следовательно, температура дегидратации брусита под давлением значительно возрастает, а серпентина — снижается.

В настоящей статье делается попытка на основе новых экспериментальных данных, полученных с помощью кривых нагревания, снятых под давлением азота до 85 атм. и при нормальном давлении в воздухе и с участием паров воды, разрешить возникшие сомнения.

Кривые нагревания под давлением азота были сняты в специальном приборе, созданном для записей кривых нагревания каолина под давлением*. Исследованию был подвергнут природный брусит — волокнистая

* Прибор по нашему заданию сконструирован А. В. Бабушкиным и изготовлен в 1949 г. мастерскими Ленинградского университета. Прибор представляет собой бомбу

его разновидность немалит из месторождения р. Виллой в Сибири (из коллекции Минералогического музея Ленинградского государственного университета). Результаты исследования температуры начала, максимума и конца эндотермических эффектов при соответствующем давлении приведены в табл. 1.

Таблица 1

Начало		Максимум		Конец	
T°	P атм	T°	P атм	T°	P атм
385	1	435	1	506	1
384	1	436	1	517	1
375	1	430	1	515	1
430	14,5	473	15	525	15,0
425	14,5	477	15	426	16
444	32	484	33	525	33,5
445	41	490	45	537	47
460	80	506	84	564	87

На рис. 1 по этим данным построены кривые: $4'$ — для начала эндозффектов и $4''$ — максимума эндозффектов. Отметим, что кривая $4'$ находится в хорошем согласии с данными, опубликованными Л. Г. Бергом и И. С. Рассонской для кривых нагревания гидроксида магния под давлением в пределах 1—15 атм., создаваемым азотом (1). Близкое совпадение наших данных для 1 и 14,5 атм. с данными Берга и Рассонской, полученных на приборах разных конструкций, указывает на достаточную их надежность.

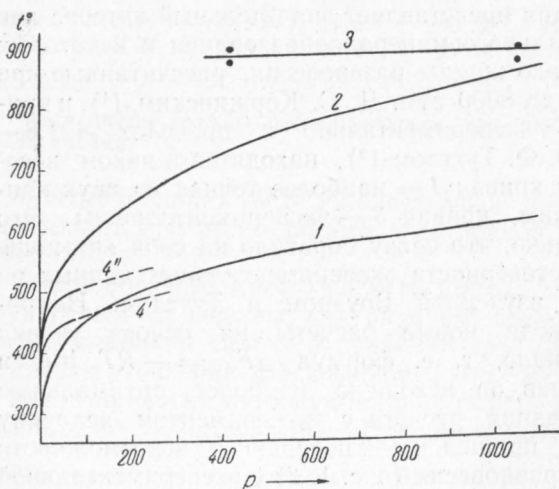


Рис. 1

Полученные кривые, представляющие собой кривые диссоциации брусита, можно экстраполировать до давлений 200—250 атм. (пунктирная часть кривых $4'$ и $4''$). Если теперь эти кривые сравнить с расчетными (кривые 1, 2) и с экспериментальной кривой 3, то с первого взгляда кажется, что они не согласуются ни с теми, ни с другой. При этом с расчетными кривыми они не согласуются по своему характеру, так как с ростом давления кривые $4'$ и $4''$ быстро выполаживаются и пересекают расчетные кривые. С экспериментальной же кривой они не согласуются по величине температур.

Кривые $4'$ и $4''$ есть не что иное как кривые кипения или кривые давления насыщенного пара обезвоживаемого вещества, равного внешнему давлению, создаваемому инертным для вещества газом. Кривая 3 есть

с самоуплотняющимися затворами. Нагреватель внутренний, платиновый. Давление газовое. Термические эффекты реакции фиксируются с помощью нормальной и дифференциальной термомпар, опускаемых в тигелек с перегоркой с испытуемым и инертным веществом. Концы пар выведены через специальный ввод и подаются на зеркальный и стрелочный гальванометр. Давление фиксируется манометром.

кривая равновесия под давлением паров воды, т. е. вещества, входящего в состав брусита. Совершенно естественно возникает предположение, что разница температуры диссоциации брусита под давлением инертного газа, точнее, при значительном общем давлении и незначительном парциальном давлении паров воды, и под давлением паров воды, равном общему давлению, объясняется условиями эксперимента. В самом деле, согласно закону действующих масс константы равновесия под давлением паров воды и под давлением инертного газа должны быть различны. Равновесие в такой простой двухкомпонентной системе под давлением паров воды должно непременно смещаться в сторону высоких температур. Однако Берг и Рассонская, видимо, имея в виду известный факт смещения равновесия диссоциации карбонатов в атмосфере углекислоты (по сравнению с воздушной средой при атмосферном давлении) на несколько десятков градусов в сторону высоких температур, делают специальное указание: «температуры диссоциации гидроокиси магния в атмосфере насыщенного водяного пара и воздушной атмосфере, при давлении ниже атмосферного, по нашим определениям практически одинаковы» (1). Для того чтобы проверить это утверждение и выяснить причины расхождения в данных экспериментов, были сняты две серии кривых нагревания (по 8 кривых в каждой серии) при атмосферном давлении в воздушной среде и в среде с участием паров воды*. Оказалось, что почти каждая кривая, снятая с участием паров воды, показывала отклонение начала, максимума и конца эндотермических эффектов на 15—25° в сторону более высоких температур по сравнению с кривыми, снятыми без участия паров воды. Среднее отклонение можно считать равным 20°.

Таким образом, следует заключить, что под давлением паров воды температура диссоциации брусита должна возрасти. Это возрастание будет тем больше, чем выше концентрация паров воды. Высокие температуры равновесия брусит \rightleftharpoons периклаз + вода, полученные Боуэном и Туттлом при давлениях паров воды в 421 и 1054 атм., являются пределом устойчивости брусита при наличии любого максимального количества воды. Кривые диссоциации брусита, полученные нами под давлением инертного газа, являются началом устойчивости брусита под давлением вообще, с участием воды не ббльшим, чем мольная концентрация. Следовательно, экспериментальные кривые между собой согласуются. Однако они не согласуются с кривыми расчетными, точнее, последние являются весьма грубым приближением и оказываются по своему характеру тем менее точными, чем более точно (с учетом теплоемкостей) произведен расчет. Замечательно, что на этот факт еще в 1935 г. обратил внимание Д. С. Коржинский (4). Рассчитав ряд кривых, Коржинский пришел к заключению, что наиболее согласующимися с наблюдениями оказываются кривые равновесия, рассчитанные по самой упрощенной формуле Нернста без учета теплоемкости, так как более точные формулы Нернста с повышением давления имеют кривые с сильно возрастающей температурой**.

В заключение отметим, что кривые равновесия брусит \rightleftharpoons периклаз + + вода, полученные в различных условиях, очерчивают область температур и давлений устойчивости одного из типичных гидротермальных минералов. Эта область оказывается весьма широка и находится в значительной зависимости от удельного давления паров воды к общему давлению. Высокие температуры равновесия брусита с парами воды (880—900°) при сравнительно небольших давлениях (400—1050 атм.) указывают на возможность значительного расширения наших представлений о так назы-

* В муфель печи у дна был подведен металлический шланг. Через этот шланг непрерывно подавалась вода, немедленно испарявшаяся. Удельное давление паров воды, вероятно, было несколько меньше атмосферного.

** Это явление частично объясняется тем, что учет теплоемкостей обычно ведется по данным, известным для нормального давления. При росте же давления теплоемкости изменяются: для паров воды они заметно уменьшаются.

ваемом гидротермальном процессе, обычно устанавливаемом по факту присутствия минерала, содержащего воду *. Во всяком случае, принимаемые ныне температурные границы этого процесса, вероятно, весьма условны и для различных минералов они окажутся различными. Кроме того, следует отметить, что температуры равновесия с ростом давления значительно возрастают только в пределах первой сотни атмосфер, а затем это возрастание прогрессивно замедляется. Поэтому, на глубинах, превышающих 2—3 км (500—700 атм.), условия гидротермального или метаморфического с участием воды процессов становятся все менее и менее зависимыми от давления, а следовательно, и от глубины.

Институт земной коры
Ленинградского государственного университета

Поступило
3 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Берг, И. С. Рассонская, ДАН, 81, № 5 (1951). ² Н. Л. Боуэн, О. Ф. Гуттл, Сборн. Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии, 1951.
³ В. П. Иванова, Тр. III совещ. по экспер. минерал. и петрогр., 1940. ⁴ Д. С. Коржинский, Зап. Всерос. мин. об-ва, 64, в. 1 (1935).

* Это так, если рассматривать гидротермальный процесс в широком смысле слова, включая процессы пневматолитические с участием паров воды.