

Р. МАРК—Г. ЮНГ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К ПРОБЛЕМАМ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОГРАФИИ
И ГЕОЛОГИИ

Перевод В. А. Унковской
Под редакцией акад. А. Е. Ферсмана

*Допущено в качестве учебного пособия к изданию
в 1933 г. Главным Управлением Учебными Заведениями НКТП СССР*



ГОСХИМТЕХИЗДАТ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1933

X 43-5-2

Die
Physikalische Chemie
in ihrer Anwendung auf Probleme der
Mineralogie, Petrographie und Geologie

Zweite Auflage
der
Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre

von

Robert Marc

neu bearbeitet von

Dr. Hermann Jung

Privatdozent für Mineralogie und Petrographie
an der Universität Jena

Mit 149 Abbildungen im Text

Jena
Verlag von Gustav Fischer
1930

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие к первому изданию	4
Предисловие ко второму изданию	5
I. Введение	7
II. Понятие равновесия в химии	9
III. О смещении равновесий	14
Правило фаз	18
Магма	23
IV. Однокомпонентные системы	25
Полиморфное превращение	29
V. Зависимость устойчивости от давления	34
Скорости кристаллизации и превращения и их влияние на структуру образующегося продукта	38
VI. Двухкомпонентные системы	44
VII. Влияние давления на системы двух компонентов, порядок выделения в них и форма выделения	53
VIII. Понятие раствора и твердые растворы	57
IX. Трехкомпонентные системы	73
Общие замечания о многокомпонентных системах	81
X. Системы с легколетучими компонентами	82
XI. Пневматолитически-гидротермальный синтез минералов	87
Разложение гидратов	91
XII. Магматическая дифференциация	93
XIII. Основы учения о выветривании (коллоидная минералогия)	101
Природа гелей и их значение в минеральном царстве	111
Адсорпция на кристаллических веществах	114
XIV. Химические осадки	120
Известняки и доломиты	120
Океанические отложения солей	122
Предварительные исследования	122
Изотермическая диаграмма	124
Отдельные системы из двух веществ	128
Пути кристаллизации	133
Процессы превращения	142
Главнейшие изменения при более высоких температурах	145
XV. Метаморфизм минералов и горных пород	149
Термометаморфизм	150
Динамометаморфизм	152
Региональный метаморфизм	152
XVI. Общие геохимические соображения	155
Именной указатель	166
Предметный указатель	168

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

За 4 года, которые я провел в качестве доцента физической химии и в то же время ассистента в Иенском минералогическом институте, я пришел к убеждению в необходимости издания книги, которая позволила бы молодым минералогам, не имеющим возможности подробно освоиться с физической химией, во-первых, познакомиться с тем, каким образом многочисленные минералогические и петрографические вопросы трактуются с физико-химической точки зрения, и, во-вторых, вооружиться, без особенной затраты времени, достаточным количеством знаний, чтобы понимать и критически относиться к непрерывно накапливающейся литературе физико-химико-минералогического характера. Интерес, с которым отнеслись изучающие минералогию студенты к моим лекциям, прочитанным под вышеприведенным заглавием в течение прошедшего лета, показал мне, что принятая мною форма и метод изложения отвечают вышеозначенной цели. Я решился поэтому на издание этой книги и ввел в нее, по сравнению с моими лекциями, сравнительно немного изменений.

Для того чтобы сделать эту книгу полезной тем молодым людям, которые заняты выполнением специальных исследований и желали бы осветить свою работу с современных точек зрения, я постарался во всех главах сделать ссылки на основные руководства и привести по возможности больше специальной литературы. Книги минералогического содержания, как, например «Die Gesteinskunde» Ринне (Rinne) и труды Розенбуша (Rosenbusch), не приведены среди литературы, так как я считаю их известными каждому минералогу. Я сам испытал большое наслаждение при изучении их в процессе подготовки этой работы.

Для понимания настоящего изложения я считал достаточным основательное знание самых общих основ физики и химии, какие требуются от студента старшего курса, изучающего естествознание.

Очень приятно видеть, как старое предубеждение, что физическая химия является чисто теоретической наукой, все более и более отходит на задний план. Я хочу высказать надежду, что и настоящая книга со своей стороны будет содействовать убеждению, что физическая химия, наоборот, призвана в значительной степени не только облегчить понимание, но и обработку различных природных явлений.

Книга была просмотрена в рукописи профессором Линком (Linck), который самым любезным образом дал мне ряд минералогических указаний, а также моими друзьями доктором Нейманом (Neumann) и проф. Е. Бауром (E. Baug) в Брауншвейге, которым я также обязан некоторыми хорошими советами. При чтении корректур помог мне студ. Штраубель (Straubel), которому я приношу благодарность.

Автор

Иена, апрель 1911

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Роберт Марк погиб за свое отечество на западном фронте 1 мая 1918 г. Так как я в своей настоящей деятельности являюсь одним из его заместителей в должности ассистента и доцента в Иенском минералогическом и геологическом институте, то я часто имел возможность близко знакомиться с личностью и научными трудами этого подававшего большие надежды исследователя. Особенно при моих беседах с нашим уважаемым учителем, профессором Линком, я ознакомился с некоторыми подробностями жизни и устремлений Марка.

Я подробно изучил его книгу «Лекции по учению о химическом равновесии и его применениям к проблемам минералогии, петрографии и геологии». До некоторой степени эта книга послужила побуждением к моим лекциям по физико-химическим основам петрографии. К сожалению, этот труд не отвечает более успехам, сделанным со времени ее появления в области физико-химической петрографии. Поэтому я пришел к мысли озаботиться новым изданием этой книги. Окончательно я решился на это только после того, как с различных сторон были высказаны поддерживающие меня в этом направлении пожелания. Я очень охотно принялся за этот труд, несмотря на другие важные работы.

Настоящая книга будет давать сведения только о главнейших главах и будет доступна самым молодым и обладающим скромными средствами студентам. Заглавие книги было несколько изменено, так как новая форма казалась мне более подходящей. Прежде всего надо было решить, следует ли сохранить старое деление в форме лекций. Так как некоторые главы пришлось расширить, другие, наоборот, сократить, то отдельные главы нового издания более не отвечают лекциям. Хотя таким образом и пришлось изменить старую форму, читатель все же заметит по форме изложения, что автор к нему обращается лично.

Все главы были более или менее переработаны, частично была сделана также перестановка, чтобы сохранить порядок: изверженные, осадочные, метаморфические. Совершенно новой является глава I, в которой даются некоторые общие замечания и пояснения, также глава о системах с легко

летучими компонентами, затем глава о пневматолитическо-гидротермальном синтезе и о магматической дифференциации. В главе о выветривании параграф о химическом выветривании при осадочных образованиях взят из параграфа об известняках и доломитах. Наконец, прибавлена глава XV о метаморфизме минералов и пород.

Что касается рисунков, то большую часть я имел возможность взять из первого издания. Около 25 рисунков были начерчены вновь, при чем ценную помощь мне оказал Ф. К. Мейер, ассистент Иенского минералогического института.

В некоторых местах книги я бы охотно ввел дальнейшие изменения, однако я от этого воздержался, чтобы сохранить своеобразие труда Марка. Если поэтому книге будет присущ тот или иной недостаток, то прошу к этому отнестись благосклонно. В остальном книга отвечает почти совершенно точному содержанию и порядку отдельных глав лекций, которые я прочел здесь в Иене.

Также и на этот раз рукопись была прочитана профессором Линком. Приношу ему здесь сердечную благодарность за его труд и добрые советы.

Хочу отметить здесь также содействие д-ра Кёлера, который любезно помог мне при чтении корректур; за составление указателя я обязан поблагодарить ассистента Е. Прейсса.

Герман Юнг

Иена, февраль 1930.

І. Введение

Если мы представим себе, что растительный покров удален с нашей земли, то мы увидим рыхлые массы, которые представляют собой продукты превращения лежащих под ними твердых масс. Эти рыхлые массы мы называем почвою, из нее растения получают часть необходимых для роста и процветания питательных веществ. Твердые массы представляют горные породы, из которых главным образом состоит наша земля.

Уже макроскопическое рассмотрение какой-либо породы во многих случаях показывает, что она имеет неоднородное (гетерогенное) строение. Порода состоит из частиц, которые ясно различимы в химическом и физическом смысле. Конечно имеются и такие породы, которые состоят из однородных частиц. Эти кирпичики представляют из себя минералы. Они расположены не беспорядочно, но находятся друг с другом в определенных сочетаниях. Эти сочетания, называемые парагенезом минералов, обусловлены определенными физико-химическими и геологическими закономерностями. Таким образом, в то время как порода представляет смесь минералов и является поэтому гетерогенным телом, в минерале мы имеем однородное (гомогенное) тело в химическом и физическом смысле. Однако смесь минералов только в том случае называется горною породою, когда она заполняет обширные пространства земной коры, т. е. принимает важное участие в построении земной оболочки.

Так как горные породы представляют большой интерес в различных направлениях, то они являются предметом особой науки, называемой наукой о горных породах или петрографией.

По своему происхождению горные породы делятся на три главные группы:

1. Изверженные породы, называемые также породами застывания или магматическими.

2. Осадочные породы или породы напластования. Сюда нужно причислять почвы.

3. Метаморфические породы и кристаллические сланцы.

Изверженные породы образовались из расплавов, которые находятся внутри земли. Эти расплавы, так называемые магмы, появились в верхних частях земной коры или на земной поверхности под влиянием известных тектонически-геологических процессов. При своем подъеме они охладились и подверглись большей или меньшей кристаллизации. Об этих процессах нам дают ясное представление еще действующие вулканы.

В то время как изверженные породы проникают в другие породы, т. е. обладают залеганием в крест простиранию (соглас-

ное налегание на другие породы наблюдается только в особых случаях), осадочные образования являются налегающими породами и имеют пластовое строение. Нормально возраст этих пород увеличивается в глубину. Осадочная порода может иметь л е ж а ч и й б о к (более старая порода) и в и с я ч и й б о к (более молодая порода). Эти породы образовались осаждением из воды, воздуха или льда. Своим названием они обязаны пластовому строению, обусловленному осаждением частичек преимущественно под влиянием силы тяжести. Еще ныне можно наблюдать образование этих пород в озерах, реках и морях или на суше.

Горная порода, находящаяся на поверхности земли, подвергается действию различных факторов; к такого рода факторам относятся вода и воздух (атмосферные агенты), животные и растения. Отсюда происходят превращения, претерпеваемые горными породами. Одна часть уносится механически или путем растворения и в этом случае отлагается в других местах в виде осадка (отчасти под влиянием действия организмов). Остающаяся часть образует в большинстве случаев почвы. Согласно этим условиям, осадочные породы делятся на механические, химические и органогенные.

Изверженные породы образовались при высоких температурах и отчасти при высоком давлении, тогда как осадочные породы образовались при низком давлении и обычной температуре. Когда эти породы попадают при геологически-тектонических процессах в другие условия, то они перестают быть устойчивыми. Поэтому они будут приспособляться к новым условиям, если для этого будет предоставлено достаточно продолжительное время. Это может, например, случиться, когда осадочная порода прикрывается другими осадками или находится в области складчатости. Такого рода образования обозначаются как метаморфические породы.

Из вышеизложенного следует, что горная порода является телом, обязанным своим происхождением геологическим силам. Для изучения горных пород имеются два пути: а н а л и т и ч е с к и - д е д у к т и в н ы й (естественно-исторический) и с и н т е т и ч е с к и - и н д у к т и в н ы й (экспериментальный). Первый путь заключается в том, что из готовой горной породы делают заключение об условиях ее образования на основании минералогических, химических и геологических исследований. Ошибочные заключения при этом очень возможны, так как здесь имеется налицо только небольшое количество и неточных наблюдений. Другой путь протекает в обратном направлении: пытаются экспериментальным путем подражать процессам в природе и отсюда делать соответственные заключения, при чем и здесь конечно возможны ошибки. Физическая химия, которой мы обязаны этими опытами, в последние годы испытала грандиозный подъем и весьма успешно поработала на пользу петрографии. Эта книга предназначена для освещения физико-химических основ, которые играют роль при условиях возникновения каменных пород.

Однако нужно убедительно подчеркнуть, что физико-химический путь исследования один не в состоянии разрешить петрографических задач. Что только сопоставление наблюдений природы с данными лабораторных исследований может привести к цели, ясно видно из многих мест этой книги.

II. Понятие равновесия в химии

Любая система обладает некоторым определенным количеством работоспособности. Когда она работает, то последняя непрерывно убывает, пока наконец не достигнет значения, равного нулю. О системе с работоспособностью, равной нулю, мы говорим, что она находится в состоянии равновесия. Таким образом каждая система, которая самопроизвольно изменяется, приближается к состоянию равновесия.

Однако мы непрерывно наблюдаем, что на земле так же, как и во всей вселенной, разыгрываются химические и механические процессы. Мы поэтому склонны были бы принять, что вообще нигде не царит равновесия.

Это положение безусловно правильно. До тех пор пока еще существуют жизнь и движение, тепло и холод, мы не можем говорить об абсолютном равновесии, но только об относительных.

Весы, которые с обеих сторон одинаково нагружены, кажутся нам в состоянии равновесия; это было бы так, если бы коромысло, на котором они висят, и составные части весов сами не были подвержены химическим и механическим изменениям. Если бы поэтому мы изготовили весы из абсолютно прочного, не изменяющегося материала и изолировали бы их совершенно от какого бы то ни было соприкосновения с внешним миром, то они были бы в равновесии на веки. Но так как это невозможно, то постепенно коромысло согнется, или оно проржавеет, или подставка погнется, и равновесие сдвинется.

Тут мог бы быть полезен пример из области химии. Было доказано, что со временем арагонит (углекислый кальций) переходит в исландский шпат (кальцит). Исландский шпат — стабильная, арагонит — лабильная форма. Этот исландский шпат остался бы вечно неизменным, если бы нам удалось совершенно устранить его от соприкосновения с внешним миром. Это однако невозможно, и в природе такие условия конечно не встречаются. Так, дождь капает на исландский шпат, и он вынужден вступать в равновесие с дождевой водой и растворяться в ней с образованием насыщенного раствора, или кислые источники бьют через него, и исландский шпат должен вступать с ними в равновесие и давать раствор двууглекислой соли кальция. Насыщенная двууглекислым кальцием вода устремляется к морю. Здесь вода и растворенный в ней углекислый кальций поглощаются мелкими живыми существами; углекислый кальций образует скелет или раковины этих живых существ, остается при их отмирании в виде арагонита и в качестве такового образует коралловые рифы в море. Здесь он может медленно превращаться снова в исландский шпат, и действительно старые коралловые образования состоят все из кальцита.

Говоря поэтому о равновесиях, мы должны всегда представлять себе нашу систему изолированной от внешнего мира, если мы хотим, чтобы наше рассмотрение привело к каким-нибудь результатам. Мы можем тогда в это замкнутое пространство вводить один за другим отдельные факторы, влияющие на наше равновесие, и анализировать их действие. Если мы увидим, что арагонит превратился в исландский шпат, то мы будем знать, что последний в нашей навсегда изолированной ячейке будет вечно пребывать в равновесии и не превратится в арагонит. Если мы допустим проникновение в эту изолированную

ячейку воды извне, то мы увидим, как последняя будет самопроизвольно растворять в себе исландский шпат до определенной концентрации, и таким образом установится новое равновесие между исландским шпатом и его насыщенным водным раствором. После этого мы снова открываем дверь нашей изолированной ячейки и впускаем туда углекислоту. Снова начнется самопроизвольный процесс, вода будет растворять углекислоту и давать с углекислым кальцием растворимый двууглекислый кальций, которым она будет насыщаться. Через некоторое время наступит равновесие, поскольку только наша изолированная ячейка останется неизменной.

Еще мы должны опасаться другой ошибки. Только из одного того факта, что данному веществу очень продолжительное время бывает присуще какое-либо состояние, мы не можем делать заключения, что оно находится в состоянии равновесия. Арагонит может иметь возраст, исчисляемый многими тысячами лет, и не обнаружить еще никаких следов превращения. Точно также какое-либо другое превращение может потребовать целые миллиарды лет.

Из вышеприведенного примера становится ясно, что во всех случаях мы можем говорить о равновесиях только с ограничением. Время, в течение которого система видимо сохраняется неизменной, ни при каких обстоятельствах не является критерием для равновесия. Позднее мы познакомимся с такими критериями.

Сначала мы обсудим некоторые возможные случаи химических равновесий. Слово равновесие допускает сравнение с некоторыми явлениями из области механики. Поэтому приведем некоторые аналогичные случаи из области этой науки.

Как пример первого случая рассмотрим воду, которая находится в замкнутом пространстве в соприкосновении со своим паром. Если мы повысим температуру, то вода будет испаряться, и вследствие этого будет повышаться давление пара, который будет противодействовать дальнейшему испарению. Если мы снова охладим, то наступит конденсация, и снова восстановится старое состояние. Каждой температуре будет отвечать определенное давление пара: бесконечно малому изменению температуры — бесконечно малое изменение давления пара. Полную аналогию в механике представляет равновесие между спиральной пружиной и гирей (рис. 1). Пружина растягивается в зависимости от приложенной тяжести. По удалении тяжести система стремится вернуться к своему прежнему состоянию (при условии, конечно, что свойства пружины остались те же самые).

Химический пример второго случая представляет нам тающий лед, температура которого, как известно, при атмосферном давлении равна 0° . Если мы повысим температуру на крайне малую величину, то исчезнет весь лед, и мы получим чистую воду. Если мы ее понизим на такую же малую величину, то исчезнет вся вода, и останется только чистый лед. Бесконечно малому влиянию отвечает таким образом полное изменение равновесия в одном направлении и бесконечно малому противоположному влиянию — полное изменение в противоположном направлении.

Рис. 2 показывает аналогичный случай в механике: ролик с двумя одинаковыми гирьками. Если та или другая гирька увеличится на

совсем ничтожную величину, то произойдет полное смещение равновесия.

Для третьего случая возьмем пример пороха. Кажется, что он находится в состоянии равновесия, и тем не менее мы должны принять во внимание, что он, хотя и бесконечно медленно, но изменяется и стремится к другому равновесному состоянию. Достаточно, однако, местного удара или маленькой искорки, и с первобытной силою происходит полный переход в новое состояние равновесия, из которого возврат в первоначальное состояние уже более невозможен. Этот процесс не обратим, т. е. не может протекать в обратном направлении.

Примером из механики может служить натянутая пружина, которая с помощью нити держится в своем положении (рис. 3). Равновесие—только кажущееся и может быть тотчас устранено, если разорвать нить.

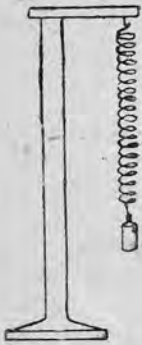


Рис. 1.



Рис. 2.

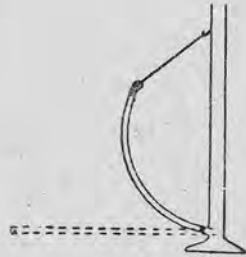


Рис. 3.



Рис. 4.

Четвертый случай может быть охарактеризован как перенапряжение и его разрешение. Расплавленный в собственной кристаллогидратной воде серноватистокислый натрий остается в закрытой трубке долгое время практически неизменным. Но достаточно одного зернышка серноватистокислого натрия, чтобы вызвать затвердение, кристаллизацию всей массы. Самопроизвольно серноватистокислый натрий не возвращается более в жидкое состояние. Рис. 4 дает соответственный наглядный пример из механики: стержень, центр тяжести которого находится на подпоре и длинный конец которого находится вне этой подпоры. Такой стержень, как учит механика, будет находиться в состоянии длительного покоя, если исключены будут внешние влияния. Но достаточно бывает самого легкого сотрясения, самого слабого толчка, и стержень устремляется к новому положению равновесия с энергией, которая ни в коей мере не отвечает толчку. Из этого положения он не может сам притти в свое первоначальное положение. Здесь дело идет о н е о б р а т и м о м процессе, о л о ж н о м равновесии. Такое состояние, которое само по себе длительно, но не обратимо, механика обозначает как метастабильное равновесие.

В случаях 1 и 2 состояние будет о б р а т и м о е. Под равновесием мы будем разуметь только действительные о б р а т и м ы е равновесия. О б р а т и м о с т ь — это искомый критерий для действительного со-

стояния равновесия. Только там речь идет о действительном равновесии, где состояние может быть изменено в одном направлении с помощью действия бесконечно малой силы и в противоположном направлении— при действии бесконечно малой противодействующей силы. При этих состояниях равновесия мы всегда находим строгое соотношение между действующей силой и действием; при необратимых процессах между силой и действием не существует никакой связи.

Рис. 5 изображает, как последнее сравнение, две наклонные плоскости, в одном случае (b) перед плоскостью вверх лежит колода. Достаточно легкого удара, чтобы заставить ее скатиться, и она соскользнет самопроизвольно вниз. Здесь не существует соотношения между силой и действием. Исполинский глетчер может под действием единственного теплого летнего дня прийти в состояние скольжения и на своем пути снести леса и сравнять с землей селения. Глетчер никогда и не находился в состоянии действительного равновесия.

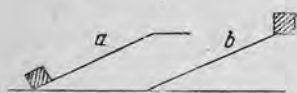
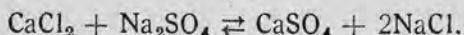


Рис. 5.

Но если колода лежит (как показано на рис. 5, a) и при действии некоторой силы будет поднята вверх, то высота, до которой она будет поднята, является точной мерой действующей силы, и если сила перестанет действовать, и колода снова скатится, то она сможет произвести работу, которая будет вполне эквивалентна этой силе.

До сих пор мы познакомились с сущностью равновесия в совершенно общей форме, мы рассмотрим еще некоторые специальные свойства химических равновесий.

Допустим, что мы имеем два разбавленных раствора двух химически очень близких веществ: CaCl_2 и BaCl_2 . Если к этим растворам прибавить тоже очень разбавленный раствор Na_2SO_4 , то в одном из стаканов раствор остается прозрачным, а в другом выделяется объемистый белый осадок. Несмотря на это видимое различие, в обоих растворах сначала протекает один и тот же процесс. Хлористый кальций переходит в сернокислый по формуле:



Однако эта реакция ни в коем случае не протекает до конца, но только настолько, чтобы установилось известное соотношение между четырьмя указанными веществами.

В случае соли бария реакция сначала протекает совершенно таким же образом, но образующийся сернокислый барий, крайне трудно растворимое вещество, выпадает из раствора и таким образом устраняется от участия в равновесии. Вслед за тем должно образоваться новое количество BaSO_4 , которое снова выпадает, и так будет продолжаться до тех пор, пока почти весь Na_2SO_4 не перейдет в BaSO_4 . Так как BaSO_4 не абсолютно нерастворим, то в заключение некоторое незначительное количество его останется в растворе и войдет в равновесие с прочими веществами.

Если таким образом в первом случае равновесие будет зависеть только от концентрации смешанных веществ, то во втором случае оно будет зависеть также от растворимости BaSO_4 .

Здесь мы имеем равновесие, с одной стороны, между твердым $BaSO_4$ на дне и раствором и, с другой стороны, равновесие между находящимися еще в растворе веществами.

В первом случае равновесие существует в одной единственной однородной среде, равновесие между веществами, которые внешним образом ничем не отделены друг от друга. Такое равновесие мы обозначаем как однородное, гомогенное.

В другом случае в равновесии принимают участие вещества, которые внешне отделены друг от друга при посредстве пограничной плоскости, т. е. внешне разнородны, гетерогенны. Поэтому мы называем его гетерогенным равновесием.

Разделенные пограничными плоскостями среды обозначают по Г и б б с у — ф а з а м и. В настоящей книге мы будем главным образом заниматься такими гетерогенными равновесиями. Для лучшего понимания приведем поэтому еще некоторые примеры.

В одном стакане находятся две жидкости: вода и амиловый спирт. Последний окрашен в красный цвет. Сколько бы мы их не перемешивали друг с другом, через короткое время они снова разделяются на два слоя. Между этими двумя отчетливо отделенными друг от друга слоями господствует равновесие. Один слой состоит из воды и небольшого количества амилового спирта, другой из амилового спирта и небольшого количества воды. Прибавленный краситель также принимает участие в равновесии, так как водный раствор также слабо окрашен. Если концентрация красителя в спиртовом растворе удвоится или утроится, то и в водном растворе она тоже удвоится или утроится. Мы говорим: краситель распределяется согласно закону распределения, который является специальным случаем совершенно общего закона, закона Г е н р и (Henry).¹

Совершенно иначе складываются отношения в системе, которая состоит из концентрированного раствора двуххлористой меди и воды. Мы снова имеем два слоя, если мы осторожно поместим один слой над другим. Если мы их перемешаем встряхиванием, то они образуют единый однородный раствор, который более не дифференцируется. Но и без встряхивания мы видим, что отчетливая граница отсутствует, и чем дольше мы будем ждать, тем больше будет затушевываться граница, и наконец вся система делается однородной во всех частях. Мы видим, что здесь гетерогенная система не постоянна, в равновесии же наоборот находится гомогенная система. Из этого наблюдения мы можем сделать важный вывод, что гетерогенная система только тогда находится в равновесии,

¹ Этот закон Г е н р и, который мы часто будем иметь случай применять, говорит следующее: когда какое-либо вещество распределяется между двумя не смешивающимися друг с другом растворителями, которые мы назовем A и B , то его концентрация в слое A всегда пропорциональна концентрации в слое B . Если таким образом его концентрация в $A = c_1$, а в $B = c_2$, то закон Г е н р и дает соотношение $c_1 = kc_2$, где k обозначает коэффициент пропорциональности. Если мы удвоим концентрацию растворенного вещества в A , то и в B она должна удвоиться, утроим ее в A , то и в B она должна утроиться. Этот закон не зависит от того, какое агрегатное состояние имеют отдельные слои. Если, например, один слой будет газообразный, а другой жидкий, то концентрация газа в жидком слое будет пропорциональна давлению газа, потому что, как известно, концентрация газа возрастает пропорционально давлению.

когда между ее отдельными фазами существуют отчетливые границы. Система с неопределенными границами, с постепенными переходами никогда не может быть в состоянии равновесия. Такая система находится на пути к равновесию. Это те соображения, которые будут иметь значение при обсуждении поведения смешанных кристаллов.

Литература к главе II¹

S. Carnot, Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers. Ostwalds Klassiker, Nr. 37.

Grimsehl, Lehrbuch der Physik, 1. Theil, 1923.

Vant' Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik.

W. Nernst, Theoretische Chemie, 11 — 15. Aufl.

Ostwald, Handbuch der allgemeinen Chemie, II, 2, 296.

Boeke-Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. Berlin, 1923.

III. О смещении равновесий

На равновесное состояние действуют прежде всего термические силы (температура), механические силы (давление) и химические силы (концентрация принимающих участие в равновесии веществ).

Для характера влияния этих трех факторов мы имеем общий закон. Его мы можем сформулировать следующим образом: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, мы окажем какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что система будет стремиться устранить от этого воздействия. Или: это воздействие вызовет процесс, который будет стремиться ослабить это воздействие.

На примере равновесия между спиральной пружиной и гирей это хорошо видно: благодаря усилению тяги вниз пружина пришла в напряжение, а это вызвало усиление тяги вверх. При аналогичном химическом равновесии между водою и ее паром происходит то же самое: при нагревании увеличивается испарение, благодаря этому возрастает давление, которое противодействует дальнейшему испарению. На примере тающего льда притоком тепла мы вызываем усиление плавления, т. е. процесс, который поглощает тепло и ослабляет действующую силу.

В специальном случае при трех различных вышеназванных родах влияния на химическое равновесие это правило выражается следующим образом:

Если подействовать на химическое равновесие нагреванием, то равновесие смещается в сторону, которая поглощает тепло.

Если поэтому вызвать нагреванием процесс, который протекает с развитием тепла, то тут дело не может идти о смещении равновесия, а только о необратимом процессе, аналогичном взрыву пороха.

Действием давления равновесие должно быть смещено в таком направлении, что стремление к противодействию давлению увеличивается, следовательно, упругость возрастает, т. е. объем уменьшается.

Наконец, при повышении концентрации одной составной части равновесие должно быть так смещено, чтобы это смещение стремилось ока-

¹ В этих сводках в конце глав даются только самые важные руководства.

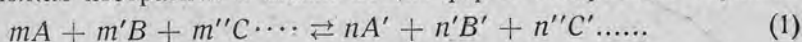
заты этому противодействие через уменьшение концентрации, чтобы, следовательно, увеличивалась тенденция к выделению означенного вещества или его использованию.

Рассматриваемый общий закон, который имеет основное значение, мы можем обозначить как закон действия и противодействия. Для отношений, которые царят в земной коре, характеризующихся как известно большими колебаниями в температуре и давлении, этот закон имеет большое значение.

Термодинамика дала не только лишь приведенный качественный закон, но и количественные соотношения между химической природой равновесия и влиянием, которое на него оказывает определенная сила. Математические выражения, которые изображают это соотношение, приводятся здесь в окончательном виде.

Самая фундаментальная из трех формул дает соотношение между концентрацией принимающих участие в реакции веществ и равновесием, в то время как давление и температура рассматриваются как постоянные величины.

Мы будем исходить из любой химической реакции, уравнение которой мы можем изобразить в самой общей форме следующим образом:



Здесь $A, B, C \dots$ представляют реагирующие, $A', B', C' \dots$ образующиеся вещества, в то время как $m, m', m'' \dots n, n', n''$ обозначают числа молекул, в которых каждое из этих веществ принимает участие в равновесии. Обе противоположные стрелки обозначают, что процесс обратим, т. е. может протекать в обоих направлениях, и что в конечном состоянии присутствуют как реагирующие, так и образующиеся вещества.

В качестве поясняющего примера рассмотрим упомянутое в предыдущей главе равновесие $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + 2\text{NaCl}$. Это уравнение состоит с обеих сторон из двух членов; вместо A надо было подставить CaCl_2 , вместо B Na_2SO_4 , вместо A' CaSO_4 и вместо B' NaCl ; m, m' и n были бы равны 1, а n' было бы равно 2.

Упомянутая формула говорит, что отношение произведения концентраций реагирующих и образующихся веществ для данного давления и температуры равно постоянной величине. Если мы обозначим концентрации, принимающие участие в равновесии веществ в приведенном выше уравнении, соответственно через C_A, C_B, C_C и $C_{A'}, C_{B'}, C_{C'}$, то мы получим уравнение

$$K = \frac{C_A^m \cdot C_B^{m'} \cdot C_C^{m''} \cdots}{C_{A'}^n \cdot C_{B'}^{n'} \cdot C_{C'}^{n''} \cdots} \quad (2)$$

где K представляет вышеупомянутую постоянную, так называемую константу равновесия.

Отсюда для нашего специального примера мы получили бы:

$$K = \frac{C_{\text{CaCl}_2} \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{CaSO}_4} \cdot C_{\text{NaCl}}^2} \quad (3)$$

если $C_{\text{CaCl}_2}, C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ и т. д. обозначают концентрации принимающих участие в равновесии $\text{CaCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4$ и т. д.

Мы видим, что мы можем произвольно изменять концентрацию какого либо компонента равновесия. Если мы, например, удвоили бы концентрацию A , то K перестало бы быть постоянной, как это требует закон, но сделалось бы больше. Поэтому увеличение концентрации A должно сопровождаться увеличением концентрации образующихся веществ в той мере, чтобы K оставалось постоянным.

Важнейший закон, с которым мы здесь познакомились, это закон действия масс (изотерма реакции) Г у л ь д б е р г а и В а а г е (Guldberg и Waage).

В то время как K остается неизменной при постоянной температуре и давлении, она находится в зависимости от последних. Если мы обозначим константы равновесия при двух различных температурах T_1 и T_2 через K_1 и K_2 , то имеет место следующее математическое соотношение:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4)$$

В этой формуле R будет газовая постоянная, ¹ которая в тепловых единицах равна в круглых числах 2 малым калориям, и Q —теплота соответственной реакции, которая может быть измерена калориметрическим путем. Температура отсчитывается в градусах абсолютной шкалы. ² Этот закон был установлен В а н т Г о ф ф о м (изохора реакции).

Если мы знаем, например, равновесие между водою и каким-либо другим веществом, т. е. растворимость его при температуре T_1 , и знаем далее теплоту растворения Q , то отсюда мы можем получить растворимость при какой-либо другой экспериментально недоступной температуре T_2 . К сожалению, само значение теплового эффекта Q вообще является тоже функцией температуры, так что количественное применение только что приведенной формулы в большинстве случаев ограничено такими случаями, при которых дело идет о незначительных изменениях температуры.

Как раз при рассмотрении геологических явлений мы должны будем удовлетворяться в большинстве случаев качественным применением закона.

Не менее важным был бы закон, который дал бы в математической форме зависимость равновесия от давления. Такая формула действительно установлена П л а н к о м (Planck), она очень похожа на данную выше для температуры и имеет еще более ограниченное применение. ³

Позднее, наоборот, мы познакомимся с уравнением, которое представляет влияние давления на точку плавления и перехода и из которого мы в течение нашего изложения сделаем широкое применение.

В виде пояснения к сказанному рассмотрим химический пример, который имеет большое значение для петрографических процессов.

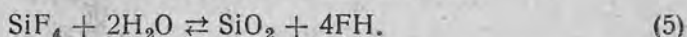
¹ О газовой постоянной смотри в руководствах по физике; о вычислении ее численного значения см. Nernst, Theoretische Chemie, 11—15 издание, стр. 50.

² Как известно, абсолютные температуры получают прибавлением 273 к температурам, измеренным в градусах Ц. Так что $+ 20^\circ \text{C} = 293$ абсолютных градусов. — $20^\circ \text{C} = -253$ абсолютных градусов.

³ Но конечно и в этом случае качественный закон действия и противодействия выражает без исключения влияние давления на равновесие.

Это реакция между фтористым кремнием и водою, которая приводит к образованию кремневой и фтористоводородной кислоты.¹

Химическая реакция показывает следовательно, что



Стрелка опять-таки показывает здесь, что между 4 веществами существует равновесие.

Закон действия масс для этого равновесия дал бы следующее соотношение:

$$K = \frac{C_{\text{SiF}_4} \times C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{SiO}_2} \times C_{\text{FH}}^4}. \quad (6)$$

Мы представим себе, что условия выбраны так, что все вещества за исключением кремнекислоты находятся в парообразном состоянии. Тогда образующаяся кремнекислота, подобно нерастворимому серническому барию (в главе II, стр. 12), будет вследствие выделения устраниваться из равновесия и принимать участие в нем только согласно очень незначительному давлению своего пара. Но так как это давление при данной температуре постоянно, то значение K не должно зависеть от количества присутствующей кремнекислоты, и поэтому формула (6) упрощается до

$$K = \frac{C_{\text{SiF}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{FH}}^4}. \quad (7)$$

Легко видеть, что повышение концентрации водяного пара должно смещать равновесие в сторону образования плавиковой кислоты, т. е. в сторону правой стороны уравнения 5, но что однако повышение концентрации водяного пара в 4 раза вызовет увеличение концентрации плавиковой кислоты только в 2 раза.

Термические измерения показали, что процесс образования FH и SiO_2 сопровождается значительным выделением тепла. Поэтому повышение температуры должно вызывать возрастание K , т. е. увеличение концентраций SiF_4 и H_2O и смещение равновесия уравнения 5 в сторону левой стороны уравнения.

Мы видим далее, что при соединении одной молекулы SiF_4 с двумя молекулами водяного пара образуются 4 газообразных молекулы плавиковой кислоты. Процесс образования плавиковой кислоты сопровождается вместе с тем значительным возрастанием объема, поэтому с увеличением давления он должен идти в обратную сторону. При повышенном давлении равновесие должно смещаться в сторону SiF_4 и воды.

Из затвердевающей магмы глубинных пород, как известно, выделяются значительные массы газов, между которыми наряду с большим количеством водяного пара играет роль также фтористый водород. Эти газы проникают в вышележащие породы. На значительных глубинах и до тех пор пока газы обладают еще высокой температурой, между кварцем затвердевших горных пород и фтористым водородом протекает реакция в сторону образования фтористого кремния. Но когда газы попадают

¹ Вагг, Chem. Kosmogr., München, 88 (1903). Zeitschr. f. phys. Ch., 48 483 (1904).

в места с более низким давлением и температурою, то процесс идет в обратном направлении в сторону выделения кварца. Совершенно аналогичным образом протекает, по Д о б р э (Daubrée),¹ и возникновение месторождений оловянной руды. Она также происходит из глубоких гранитных масс, из которых олово, совершенно так же, как силиций, в виде фтористого соединения поднялось вместе с водою, чтобы затем снова выделиться при более низких температурах и давлениях в трещинах горных пород.

Правило фаз

Учение о гетерогенных равновесиях имеет основное значение для понимания процессов затвердевания магм. Особенно оно играет роль в основных вопросах о порядке и способах выделения кристаллических составных частей горных пород в магме, их зависимости от внешних условий в течение этого процесса и влияния различных фаз друг на друга в течение геологического процесса превращения магмы в породу.

Фазы какой-либо гетерогенной системы при определенных значениях давления и температуры находятся друг с другом в равновесии; это значит, что без внешнего воздействия это состояние остается неизменным. Значения для давления и температуры представляют однако величины переменные, т. е. их можно изменять произвольно. При таком изменении равновесие смещается в сторону определенных фаз.

Можем ли мы в любой находящейся в равновесии системе менять все эти факторы по произволу, или мы стеснены здесь известными ограничениями?

При решении этого вопроса может нам помочь пример: допустим, что установилось равновесие между твердою солью и ее насыщенным раствором. Нет сомнения в том, что можно как угодно изменить температуры, но тогда изменится также концентрация раствора. Если бы мы попытались изменить концентрацию раствора без одновременного изменения температуры, то тотчас бы выяснилось, что это невозможно. Сколько бы мы ни прибавили соли — концентрация останется совершенно неизменной. В только что приведенном случае это кажется легко понятным. В более сложных случаях отношения становятся менее ясными. Тут на помощь нам приходит выведенное Г и б б с о м (Gibbs) правило фаз.

Это правило фаз устанавливает соотношение между числом компонентов B , из которых построена система, числом фаз, между которыми распределены эти компоненты, и возможными изменениями давления, температуры и концентрации участвующих в равновесии веществ, которым может быть подвержена эта система. Это правило фаз может быть облечено в следующую простую формулу:

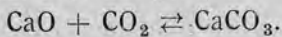
$$F = B + 2 - P.$$

F —число возможных изменений, степеней свободы, как их называют, B —самое малое число независимых компонентов и P —число фаз.

¹ Etudes synthétiques de géologie expérimentale, P. I и II, Paris, 1879.

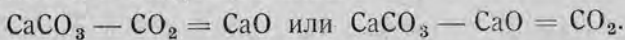
Понятие фазы мы уже определили: это наглядная, отделенная от окружающего пространства отчетливой границей составная часть равновесной системы. Если мы имеем несколько твердых веществ в качестве осадков, то мы имеем столько же отдельных твердых фаз, так как каждое из этих веществ отделено друг от друга, и даже при самом тесном смешении мы можем с помощью механических средств отделить друг от друга различные твердые вещества. Мы можем поэтому также определить как фазы те отдельные части какой-либо химической системы, которые могут быть механически отделены друг от друга и как таковые могут обладать различными свойствами (также различными агрегатными состояниями).

Труднее определить понятие компонента. Под компонентами мы будем разуметь те элементы системы, из которых она построена в химическом отношении. Однако правило фаз говорит не о всех компонентах, на которые мы можем химически разложить систему, а о наименьшем числе независимых компонентов. Понятие компонент мы можем лучше всего пояснить примером. Мы возьмем процесс образования и разложения CaCO_3 . Химическое уравнение говорит, что:



Обе стрелки снова говорят, что это равновесие обратимо, что мы придем к тому же состоянию независимо от того, будем ли мы исходить из CaCO_3 или из продуктов его диссоциации CaO и CO_2 .

Составными частями этого равновесия являются углекислота, окись кальция и CaCO_3 , т. е. три, но независимыми будут только две, так как из окиси кальция и углекислоты образуется CaCO_3 , третья составная часть определяется двумя независимыми составными частями (компонентами). Которые из составных частей мы выберем за независимые, зависит от нас. Химическое уравнение мы конечно можем написать и в следующем виде.



Химическое равновесие устанавливается между тремя фазами, а именно: двумя твердыми, CaO и CaCO_3 , и одной газообразной — CO_2 . Если мы применим теперь вышеприведенное отношение, то найдем, что

$$F = B + 2 - P = 1.$$

(2) (3)

Это значит, что эта система может быть по желанию изменена только в одном направлении; она обладает только одной степенью свободы, и если ее использовать, то система будет вполне определена.

Если в этой системе повысить температуру, то повышается также давление. Равновесие сдвигается в сторону углекислоты (рис. 6).

Но если попытаться при постоянной температуре повысить давление, т. е. попробовать задаться не только определенной температурой, но

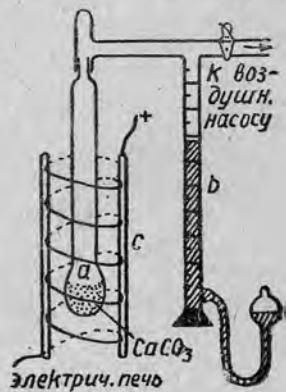


Рис. 6.

и определенным давлением, то система совершенно изменится, углекислота исчезнет, и останутся только две фазы.

Мы можем также воспользоваться этим примером, чтобы качественно и количественно проверить вышеприведенные законы о влиянии давления и температуры на равновесие.

Согласно калориметрическим измерениям, образование CaCO_3 из CO_2 и CaO связано с выделением тепла в количестве 42 900 кал.¹ на грамм углекислого кальция по Томсену (Thomsen). Поэтому при нагревании, по закону действия и противодействия, процесс разложения должен ускориться, как это действительно наблюдается.

ТАБЛИЦА 1

Температура в °С	Абсолютная температура	Давление в мм ртутн. столба
605	878	2,3
631	904	4,0
671	944	13,5
691	964	19,0
701	974	23,0
727	1 000	44
748	1 021	70
788	1 061	138
894	1 167	716

Для количественной проверки мы применим найденные Джонстоном (G. Johnston)² числа для упругости углекислоты над углекислым кальцием при различных температурах.

Мы выберем величину 44 для $T_1 = 1000^\circ$ и 70 для $T_2 = 1021^\circ$ для нашего вычисления. Тогда, как мы видели выше,

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

K — константа равновесия закона действия масс = $\frac{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{CaO}}}{C_{\text{CaCO}_3}}$.

Далее, так как равновесие не зависит от количеств твердых компонентов,³ то $K = C_{\text{CO}_2}$. Концентрация газа представляет величину, обратную его объему, т. е. $\frac{1}{V}$, а последняя в свою очередь на основании газовых законов = $\frac{p}{RT}$. Если мы далее переведем натуральный логарифм в Бригговский умножением на фактор 2,3, или разделим другую сторону на этот фактор, то мы получим приведенное выше уравнение в следующей форме:

$$\log \frac{p_2}{RT_2} - \log \frac{p_1}{RT_1} = \frac{-Q}{2,3R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2},^4$$

откуда Q вычисляется в 42 900 кал., что отлично совпадает со значением, найденным калориметрически. В приведенном выше уравнении

$$p_1 = 44, T_1 = 1000^\circ, p_2 = 70, T_2 = 1021^\circ, R = 2 \text{ кал.}$$

¹ кал. обычное сокращение для малой калории, т. е. того количества тепла, которое необходимо для нагрева 1 г воды от 15° на 1° .

² Journ. Americ. Chem. Soc. XXXII, 938 (1910).

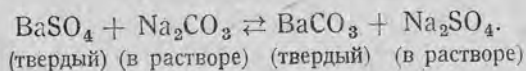
³ При равновесиях между твердыми веществами и жидкостями или твердыми веществами и газами концентрации твердых веществ, поскольку о них идет речь в законе действия масс, нужно считать всегда постоянными. При равновесиях между жидкостями и газами постоянными нужно считать концентрации жидкостей. Упругость пара жидкости и твердого вещества, т. е. их концентрации в пространстве, занятом паром, не зависит ведь от их количества, и точно также концентрация насыщенного раствора не зависит от количества осадка.

⁴ Q — тепловой эффект распада.

Мы видим также, что при распаде объем увеличивается, поэтому при повышении давления равновесие будет смещаться в сторону образования соединения, что и наблюдается в действительности.

В качестве дальнейшего примера рассмотрим еще равновесие в водном растворе. Если мы нагреем взмученный сернокислый барий в растворе углекислого натрия, то он частично перейдет в углекислый барий, но не совсем: когда концентрация сернокислого натрия в растворе достигнет известной высоты, то процесс остановится, установится равновесие.

Формулу, по которой протекает реакция, мы написали бы в следующем виде:



Любыми из этих трех веществ определяется четвертое. Число независимых компонентов равняется поэтому трём. В реакции однако принимает участие еще одно вещество, которое мы обычно в химическом уравнении не пишем и которое по своему роду не зависит от вышеупомянутых четырех, это — вода. Наименьшее число независимых компонентов в нашем случае будет четыре, число фаз три: две твердых и одна жидкая. Число степеней свободы будет поэтому три. Одна из этих степеней свободы уже предопределена — это давление, так как мы выполняем опыты под атмосферным давлением. Остаются таким образом еще две степени свободы, поэтому мы можем свободно располагать температурой и концентрацией одного из веществ в растворе. Если мы поэтому выберем, например, температуру и концентрацию углекислого натрия, то равновесие будет совершенно определено.

Такое же рассуждение мы можем применить к безводным расплавам. В этом случае число компонентов будет меньше на одну единицу, т. е. всего три. Число фаз меньше на две. Вся система образует единственную жидкую фазу. Поэтому число свобод будет четыре. Одна из них — давление — опять предопределена; остаются еще три свободы. Мы должны произвольно выбрать температуру и концентрацию двух веществ, чтобы равновесие было определено.

Как видно из уравнения, для правила фаз, F может быть равно 0, = 1, = 2, = 3 и т. д. Если $F = 0$, то мы говорим, что система будет инвариантная, если $F = 1$, то система будет моновариантная, при $F = 2$ система будет бивариантная. Например, в системе лед — вода — пар три фазы могут существовать только при совершенно определенных давлении и температуре. Ни одна из трех переменных не может быть изменена без нарушения равновесия, система не обладает ни одной степенью свободы (инвариантная система). Если изменить одну из двух переменных, то останется только две фазы

лед — вода, лед — пар, пар — вода,

и каждой определенной температуре должно отвечать определенное давление, если система должна находиться в состоянии равновесия; одна из этих двух переменных может быть, следовательно, установлена произвольно; другая тогда определяется однозначно. Система имеет одну степень свободы (моновариантная система). Если присутствует только одна фаза, например, пар, то для определения его объема должны

быть определены две переменные (давление и температура — бивариантная система с двумя степенями свободы).

Таким образом степень свободы системы дается числом переменных, которые могут быть произвольно фиксированы без нарушения состояний равновесия.

Систематическое исследование многочисленных гетерогенных равновесий привело к выводу, что в основу подразделения систем целесообразно положить число компонентов. Сообразно этому различают:

1. Системы с 1 компонентом (однокомпонентные системы).
2. » » 2 компонентами (двухкомпонентные системы).
3. » » 3 » (трехкомпонентные системы).

Число фаз вообще возрастает с возрастанием числа компонентов.

Значение правила фаз заключается в том, что оно определяет, какое количество возможных самих по себе фаз может существовать на ряду друг с другом в равновесии при меняющихся внешних условиях.

Теоретически в горной породе, состоящей из $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ могли бы наряду друг с другом существовать 5 минеральных фаз. Конечно здесь природа действует иначе, чем теория, предусматривающая идеальные случаи. Максимальное возможное число фаз достигается только в инвариантной системе, при которой давление и температура будут вполне определены. Устойчивое существование такой сингулярной точки является при минералообразующих процессах крайне неправдоподобным; эти процессы обычно протекают в большом интервале давлений и температур, т. е. обе эти величины остаются переменными и дают таким образом две степени свободы. Поэтому уравнение Г и б с а принимает вид: $P = B$.

Это будет установленное В. М. Гольдшмидтом (V. M. Goldschmidt) минералогическое правило фаз, которое говорит, что при числе компонентов равном n и при произвольных давлении и температуре не могут сосуществовать более чем n минеральных фаз. Это правило получило многократное подтверждение. Например в системе $MgO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ известны только следующие минеральные парагенезы;

форстерит — шпинель — периклаз, корунд — шпинель — кордиерит, форстерит — шпинель — энстатит, андалузит — кварц — кордиерит, энстатит — кварц — кордиерит.

Однако известны и отклонения от этого правила.

Что касается до применимости правила фаз, то следует сказать, что необходимой предпосылкой здесь должно быть достижение полного равновесия между реагирующими фазами. Это однако не всегда имеет место. Особенно это замечание относится к случаю силикатных горных пород, которые застывают при быстро изменяющихся давлении и температуре, как, например, это наблюдается в эффузивных породах.

Вместо действительных равновесий возникают кажущиеся. Возможно, что на ряду с неустойчивыми фазами могут существовать очень долгое время, измеряемое геологическими периодами, устойчивые фазы, так как последние при некоторых обстоятельствах могут обладать крайне ничтожной способностью к изменению. С другой стороны, возможно, что силикатные сплавы настолько вязки, что в них не могут проте-

кати нормально реакции. В других случаях способные к реакции части могут быть защищены от реакции вследствие осаждения на них позднее выделившихся веществ, и таким образом для них устраняется возможность установления равновесия.

Может далее быть такой случай, что когда процесс протекает в определенном направлении, в позднейших стадиях кристаллизации могут образоваться такие фазы, которые с ранее выделившимися не могут более вступать в реакцию.

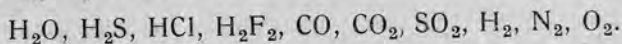
Ясно, что во всех этих случаях число наличных фаз не может более быть выведено из правила фаз. Если желают применить правило фаз, нужно прежде всего установить, имеются ли налицо действительные равновесия или кажущиеся.

Интересен вопрос, имеет ли влияние анизотропность выделившихся кристаллов на установление равновесия с раствором, из которого выделяются эти кристаллы. Это проблема изменяющейся поверхностной энергии различных поверхностей кристаллов. Согласно исследованиям В а л е т о н а (Valetton), который поставил свои наблюдения, опираясь на термодинамические уравнения Г и б б с а, выяснилось, что при больших кристаллах влиянием поверхностной энергии практически можно пренебречь. Только при очень маленьких кристаллических индивидуумах растворимость будет зависеть от поверхностного натяжения.

После этих основных соображений в нижеследующих главах будет дан обзор физико-химических условий, которые господствовали при образовании горных пород. Так как прежде всего вопрос пойдет о магматических породах, то в этой главе еще будут даны некоторые данные о свойствах магм.

Магма

С физико-химической точки зрения магмы принадлежат к расплавам. Элементы присутствуют в них в форме кислородных соединений, среди которых преобладают силикаты. Эти вещества обладают высокой температурой плавления, следовательно, они труднолетучие. Однако, как это наблюдается при всех вулканических извержениях, магмы обладают так называемыми легко летучими составными частями, к которым принадлежат между прочим



Благородные газы присутствуют в небольших количествах. Эти легко летучие компоненты обуславливают отчасти большое сходство магм с водными растворами и дистилляционными смесями.¹

Температура магм лежит в среднем интервале между 900° и 1100°. При излиянии магмы она может быть измерена непосредственно, или о ней можно сделать заключение на основании геологического термометра.

Специфический состав и непосредственно господствующее давление имеет самое большое значение для начала и конца застывания магмы. Так можно принять, что при температуре около 1000°, что отвечает

¹ Эти составные части связываются при высоких давлениях с трудно летучими компонентами. Только при извержении они освобождаются в вышеописанной форме.

подземной глубине в 30 км, давление горных пород составляет около 800 кг/см². В этих условиях давления и температуры легколетучие компоненты играют большую роль.

В присутствии их наблюдается высокое внутреннее давление, и можно наблюдать явление кипения и дистилляции.

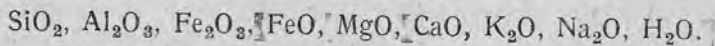
Химизм магматических растворов меняется от случая к случаю. Однако колебания следуют известным законам и не безграничны.

В области однородной в геологическом смысле, где всюду обнаруживается одно и то же геологическое прошлое, можно наблюдать не один род пород, но целый ряд различающихся друг от друга при некоторых обстоятельствах горных пород. Эти породы образовались все в результате одного и того же геологического акта, т. е. при сходных физико-химических условиях.

Если сравнить эти породы между собой, то можно найти общие черты, которые выражаются, например, в химизме, в минералогическом составе и т. п. Было сделано допущение, что подобные породы происходят из одного и того же очага магмы, или также из материнской магмы, и поэтому эти породы были названы «кровными родственниками». Говорят так же, что они образуют естественную ассоциацию, «петрографическую провинцию».

Во введении было уже упомянуто, что при изучении закономерностей при образовании минералов и пород можно говорить о двух методах: аналитически-статистическом и синтетически-экспериментальном. Аналитический метод нужно применять статистически, чтобы узнавать из возможно большего числа сходных друг с другом фактов общие признаки. Однако аналитический метод только тогда получает настоящее значение, когда он дополняет обсуждаемый здесь синтетически-экспериментальный метод.

За малым исключением изверженные породы состоят главным образом из следующих девяти компонентов:



Второстепенное значение имеют P_2O_5 , TiO_2 , CO_2 . Задача физико-химической петрографии заключается в определении равновесий расплавленных смесей двух или нескольких из этих компонентов при различных температурах. Отсюда получается минеральная ассоциация и последовательность ее кристаллизации. Начинают с простых систем и постепенно переходят к более сложным отношениям.

Опыты должны вестись при точно определенных условиях. Раньше для этого охотно применяли природные минералы. Но так как в силу колеблющихся свойств минералов (примеси, включения, образования смешанных кристаллов) отсутствует однообразие условий, этот метод работы более не применяется.

Стараются уловить действительные условия равновесия. Только тогда можно понять отклонения от них, как они наблюдаются в природе.

Физико-химические основы и технические вспомогательные средства настолько ныне усовершенствованы, что представляется возможным получить пригодные результаты.

Литература к главе III.

- Nernst, Theoretische Chemie, 11 — 15. Aufl. (1926).
 van t'Hoff, Vorlesungen über theoret. u. phys. Chemie, Bd. 1.
 Findlay, Die Phasenregel und ihre Anwendung.
 Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte.
 Niggli, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Preisschriften der Fürstl. Jablonowskischen Gesellschaft, Leipzig 1920.
 V. M. Goldschmidt, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 71, 313 (Правило фаз) (1911).
 W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig (1929). (Русский перевод Ленхимтехиздата в печати).
 W. Eitel, Phys.-chem. Mineralogie und Petrologie (Wissenschaftl. Forschungsberichte, Bd. XIII) (1925).

IV. Однокомпонентные системы

Сначала рассмотрим, как ведет себя одно очень важное вещество, а именно вода. Это вещество встречается в твердом, жидком и газообразном состоянии. Слово «форма состояния» в противоположность слову «агрегатное состояние» должно обнимать все состояния, в которых может встречаться одно и то же химическое вещество. Сюда относятся таким образом все кристаллические и аморфные модификации, если таковые встречаются.

Для повышения наглядности и облегчения обозрения в дальнейшем изложении будут приведены по возможности большие количества графических изображений. В диаграмме (рис. 7) изображены изменения равновесия между различными формами воды в зависимости от давления и температуры, а именно: по оси ординат отложены давления, а по оси абсцисс температуры.

Если мы остановимся прежде всего на равновесии между жидкою водою и паром, то мы знаем, что каждой температуре отвечает вполне определенное давление пара и каждому внешнему давлению — вполне определенная температура кипения воды. Если мы соединим все давления, которые отвечают различным температурам, одною линией, то она примет форму линии АВ. Эта линия образует границу между областью существования воды и пара. Вдоль самой линии жидкая вода и пар будут находиться в состоянии равновесия. Геометрическое изображение воспроизводит здесь очень точно действительные соотношения: плоскость, имеющая два измерения, изображает систему с двумя степенями свободы, вода без пара будет системой из одного компонента и одной фазы, такая система обладает $F = 1 + 2 - 1 = 2$ степенями свободы. Мы можем изменять как хотим давление и температуру. То же относится к чистому пару. Но если вода находится в соприкосновении с паром, то такая система обладает только одною степенью свободы и изображается

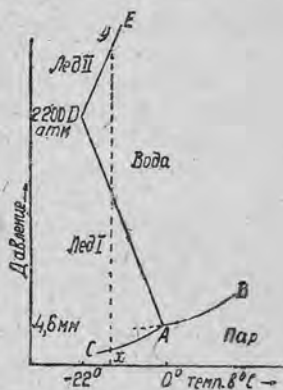


Рис. 7.

AB = упруг. пара воды.
 CA = упруг. льда. $A = 1^\circ$ пл. льда при 4,6 мм давл. AD = измен. t° пл. с повыш. давл. для льда I. DE = измен. t° пл. с повыш. давл. для льда II. D = точка перехода лед I \rightarrow лед II.

согласно этому линией одного измерения. Но не только жидкой воде, льду также свойственна упругость пара, и для каждой температуры она имеет вполне определенное значение. Таким образом мы имеем вторую линию SA , вдоль которой лед и пар находятся в равновесии друг с другом и которая дает нам систему с одной степенью свободы, так называемую моновариантную систему.

Обе линии где-нибудь пересекутся друг с другом: в этой точке пересечения A давление пара для льда и воды будут равны между собой, пар, вода и лед будут находиться в соприкосновении друг с другом, т. е. эти три агрегатных состояния будут находиться в равновесии друг с другом. Тут мы имеем дело с системой без степеней свободы, инвариантную систему. Геометрически это изображается так называемую *тройную точку*.

Если мы теперь изменим одно из условий, то одна из фаз исчезнет, или, наоборот, пока три фазы существуют наряду друг с другом, мы не можем изменить ни температуры, ни давления. Такие инвариантные точки имеют большое значение как определенные термометрические точки. В данном случае эта точка отвечает температуре $+ 0,0077^\circ$ и ртутному давлению $4,6$ мм. Если бы мы повысили температуру, то исчез бы лед, если бы мы ее понизили, то исчезла бы вода. Но если мы повысим давление, то исчезнет пар, и мы придем к новой моновариантной системе, состоящей из льда и воды, находящихся в состоянии равновесия. Интересно выяснить, как проходит равновесная линия между льдом и водою, т. е. другими словами, как меняется точка плавления с давлением.

Чтобы заранее составить себе представление об этом, вспомним наше правило действия и противодействия. Все знают факт, что лед плавает в воде, т. е. что лед имеет больший удельный объем, чем вода. При повышении давления смещение равновесия должно идти в сторону фазы, имеющей меньший объем, т. е. в сторону воды. Точка плавления при повышении давления будет повышаться.

Известный опыт может послужить иллюстрацией к сказанному. Через льдину, находящуюся в теплой комнате и имеющую температуру плавления, перекинем проволоку, на которой повешена гиря; проволока оказывает давление на льдину, в соответственном месте льдины, благодаря этому температура плавления понижается, и льдина тает, вода, образовавшаяся вследствие таяния, выдавливается вверх и снова попадает на место с нормальным давлением, где снова замерзает. Таким образом можно наблюдать, как проволока медленно передвигается в льдине, не разделяя ее на две части.

Количественно изменение точки плавления с давлением можно вычислить из приводимой ниже термодинамической формулы:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V - V')}{q};$$

или интегрируя:

$$p_1 - p_2 = 2,3 (\log T_1 - \log T_2) \frac{q}{V - V'}. \quad (1)$$

Здесь V и V' означают удельные объемы вещества в твердом и жидком состояниях, т. е. объемы 1 г твердого вещества и жидкости при температуре плавления. T_1 и T_2 — температуры плавления в абсолютных

градусах при давлениях p_1 и p_2 , q — теплота плавления. Если мы будем измерять V и V' в литрах, p_1 и p_2 в атмосферах, то мы должны выразить q в литр-атмосферах. Малая калория равна 24,19 литр-атмосфер. Поэтому мы должны теплоту плавления, выраженную в калориях, разделить на 24,19.

Для воды изменение температуры плавления с давлением по этой формуле вычисляется в $-0,0077^\circ$ при увеличении давления на одну атмосферу. Томсон (Thomson)¹ нашел экспериментальным путем для повышения давления на 8,1 и 16,8 атмосфер понижение температуры плавления на $0,059$ и $0,129^\circ$, тогда как вычисление их из формулы дает $0,062$ и $0,127$, т. е. почти одинаковые значения.

Линия, разделяющая область твердого и жидкого состояний, будет согласно сказанному, иметь наклон влево. Она прослежена до очень высоких давлений. Как мы видим, точка плавления понизится приблизительно на -22° при повышении давления на 2200 атмосфер. Тот факт, что температура плавления льда понижается под влиянием давления, повидимому играет большую роль при образовании и при движении глетчеров.

Рассмотрим поведение вещества, которое образует ядро нашей земли, а именно железа. Средний удельный вес нашей земной коры составляет около 2,8, а всей земли 5,6. Поэтому, без сомнения, правильно будет допустить, что внутренняя часть земли состоит из тяжелого вещества, удельный вес которого превышает 7; здесь речь может идти только о тяжелых металлах. Очень вероятно, что ядро земли состоит из тяжелого вещества, которое также часто встречается на поверхности земли. Этим условиям как раз удовлетворяет железо.² Допущение, что земное ядро состоит главным образом из железа, весьма убедительно доказывается пробными образцами с других небесных тел, которые мы получаем из вселенной в виде метеоритов.

Если мы представим себе, что земное ядро состоит из чистого железа, то мы можем сделать следующие вычисления.

Примем удельный вес железа в круглых цифрах равным 7 и расширение при плавлении около 10%, т. е. удельный вес расплавленного железа равным 6,4. Далее положим удельную теплоту плавления железа равной в круглых цифрах 50 большим калориям, т. е. $50/24,19$ литр-атмосферам, и температуру плавления в абсолютных градусах 1800° . Тогда для повышения точки плавления мы получим $\frac{24,19 \cdot 1800 (0,000013)}{50}$, т. е. $0,011^\circ$ при повышении давления на 1 атмосферу.

При среднем удельном весе земной массы 5,6, давление на один cm^2 в центре земли при длине радиуса в 600 миллионов cm составляет 3360 миллионов g , т. е. свыше 3 миллионов атмосфер. Поэтому, если мы сделаем предположение о равномерном повышении, то температура плавления земного ядра должна повыситься на $33\,000^\circ$, и мы должны были бы подвергнуться соблазну принять, что ядро земли не жидкое, а твердое.

¹ Proc. Roy. Soc. Edinb. II, 267 (1850).

² Необходимость допущения металлического ядра земли по Вихерту (Wiechert) вытекает также из наблюдений над скоростью распространения землетрясений. Nachr. von der Kgl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen, mathem.-phys. Klasse, 221 и след. (1897).

Во всяком случае измерения на поверхности показывают, что температура земли в направлении к ядру повышается на 1° на каждые 33 м, и мы пришли бы, допуская, что это повышение продолжается до ядра земли, к температурам 170 000°. На допущение такого повышения однако мы с о в е р ш е н н о не имеем права, так как теплопроводность земной коры, состоящей по преимуществу из силикатов, несравненно хуже, чем металлического ядра земли. Поэтому мы должны принять, что температура последнего не достигает и 30 000°. ¹ И все-таки мы не можем делать заключения о твердом состоянии внутренних частей земли и вот по каким основаниям.

Далеко идущая экстраполяция, исходя из отношений, определенных при нормальном давлении, была бы допустима только в том случае,

если бы мы имели гарантию, что $V-V'$ так же, как q , сохраняли бы свое значение при увеличивающемся давлении, или чтобы по крайней мере коэффициент $q/V-V'$ оставался бы постоянным. Тогда dT/dp было бы просто пропорционально температуре, и линия, которая дает изменение точки плавления с давлением, была бы прямой линией, как мы это схематически изобразили при диаграмме воды. В действительности, как



Рис. 8.



Рис. 9.

показали обширные исследования Таммана (Tammann), эта предпосылка ни в коем случае не справедлива. С увеличением давления практически q остается постоянным, ² в то время как $V-V'$ убывает. Кривая точек плавления изгибается по направлению к оси давления, повидимому даже при очень высоких давлениях $V-V'$ достигает 0, чтобы далее принимать отрицательные значения. Поэтому при очень высоких давлениях все вещества ведут себя подобно воде, т. е. при увеличении давления плавятся при более низкой температуре.

Кривая, выражающая зависимость плавления от давления, принимает согласно этому форму, схематически изображенную на рис. 8. Сначала точка плавления повышается с давлением до тех пор, пока $V-V'$ имеет положительное значение, часть кривой ab достигает максимума, когда

¹ Значительное повышение температуры, как мы это наблюдаем на земной поверхности, должно было бы наблюдаться только до глубины 40 км. Более подробно об этом будет говориться в последней главе.

² T a m m a n n, Kristallisferen und Schmelzen, 209 и след.

$V - V' = 0$ (точка b), и снова убывает, когда $V - V'$ делается отрицательным (bc).

Т а м м а н н у, применявшему давление, доходящее до 4000 атмосфер, удалось в одном случае, а именно при диметилэтилкарбиноле, на практике почти достичь максимума. Это легко видеть из рис. 9.¹ Для других веществ, как то: цианистого водорода, муравьиной кислоты, ацетофенона, нафталина, уксусной кислоты, ясно можно различить изгиб в направлении оси давления, но при этих давлениях они еще далеко не доходят до максимума. В этих случаях давления в 4000 атмосфер еще слишком низки и действительно они ничтожно малы по сравнению с вышеупомянутыми давлениями внутри земли. Поэтому мы в праве на основании опытов Т а м м а н н а считать внутреннюю часть земли жидкой.

Полиморфное превращение

Кроме перехода от жидкого состояния в твердое и наоборот вещества могут испытывать еще ряд других изменений состояния: это изменения модификации.

Мы знаем многочисленные случаи, когда анализ твердых веществ дает совершенно одинаковый химический состав, а между тем и физически и химически эти вещества значительно различаются друг от друга. Это явление мы называем полиморфизмом.

Существенным обстоятельством является для нас то, что явление полиморфизма распространяется не только на искусственные вещества, полученные в лаборатории, но в широком масштабе и на процессы, протекающие в природе.

С одним из таких примеров мы ознакомились на обеих формах углекислого кальция — арагоните и кальците. В таблице 2 сопоставлен ряд полиморфных минералов.

Мы задаемся вопросом, могут ли все эти полиморфные формы существовать на ряду друг с другом сколь угодно долго, или имеются между ними более устойчивые, подобные арагониту. И если это так, то мы спрашиваем далее, каким образом могут возникать неустойчивые формы, и как это случается, что они вообще встречаются иногда в не очень молодых геологических формациях? Следующие соображения должны дать на это обстоятельный ответ.

Каждому твердому телу отвечает определенная упругость пара. Две различных модификации находятся в равновесии с одним и тем же паром, но при его различных давлениях. Термодинамика говорит нам, что из двух или нескольких твердых и жидких тел, которые обладают одним и тем же паром и которые образуют один и тот же раствор, при тех же условиях одно всегда должно быть более устойчиво, чем другое. Эти соображения не относятся к веществам, которые различаются между собою как в жидком, так и в газообразном состояниях (например, изомерия и полимерия в органической химии). Если мы имеем два вещества A и B в одной камере (рис. 10), то оба образуют общий пар C . Допустим, что A обладает большим, B — меньшим давлением пара. Если между A и C установилось равновесие,

¹ Эти данные заимствованы из книги Т а м м а н н а, «Kristallisieren und Schmelzen», 217 и след.

ТАБЛИЦА 2

Алмаз С	кубич.	Метациннабарит	
Графит С	гексаг.	HgS	кубич.
Сера S	ромбич. ¹	Циннабарит (кино- варь) HgS	гексаг. (тригон. гем.
Олово Sn	кубич.	Прустит, As ₂ S ₃ Ag ₃	тригон.
Олово Sn	тетраг.	Ксантокон As ₂ S ₃ Ag ₃	монокл.
Кобальт Со	кубич.	Пираргирит Sb ₂ S ₃ Ag ₃	тригон.
Кобальт Со	гексаг.	Пиростиллнит	
Цинковая обманка		Sb ₂ S ₃ Ag ₃	монокл.
ZnS	кубич.	Сенармонтит Sb ₂ O ₃	кубич.
Вюртцит ZnS	гексаг.	Валентинит Sb ₂ O ₃	ромбич.
Алабандин MnS	кубич.	Кварц SiO ₂	тригон.
Эритроцинкит MnS	гексаг.	Тридимит SiO ₂	гексаг.
Пентландит		Кристаллит SiO ₂	кубич.
(Fe, Ni)S	кубич.	Брукит TiO ₂	ромбич.
Миллерит NiS	гексаг.	Анализ TiO ₂	тетраг.-бипир.
Пирит FeS ₂	кубич.	Рутит TiO ₂	дигетраг.-бипир.
Марказит FeS ₂	ромбич.	Кальцит CaCO ₃	гексаг. (ромбоedr.)
Кобальтин		Арагонит CaCO ₃	ромбич.
(Co, Fe)AsS	кубич.	Глазерит SO ₄ (K, Na) ₂	тригон.
Главколот		Аркинит SO ₄ (K, Na) ₂	ромбич.
(Co, Fe)AsS	ромбич.	Реинит WO ₄ Fe	тетрагон.
Смалтин (Co, Ni, Fe)As ₂	кубич.	Ферберит WO ₄ Fe	монокл.
Сафлорит (Co, Ni, Fe)As ₂	ромбич.	Цоизит (SiO ₄) ₃ Al ₂ .	
Хлоантит (Ni, Co, Fe)As ₂	кубич.	(Al·OH)Ca ₂	ромбич.
Раммельсбергит		Клиноцоизит	
(Ni, Co, Fe)As ₂	ромбич.	(SiO ₄) ₃ Al ₂ (Al·OH)Ca ₂	монокл.
Аргентит Ag ₂ S	кубич.	Андалузит SiO ₅ Al ₂	ромбич.-бипир.
Акантит Ag ₂ S	ромбич.	Силлиманит SiO ₅ Al ₂	ромбич.-бипир.
Гессит Ag ₂ Te	кубич.	Дистен SiO ₅ Al ₂	триклин.
Теллуристое серебро Ag ₂ Te	ромбич.		

то между В и С не будет равновесия. Для В давление слишком велико, поэтому пар будет конденсироваться, образуя В. Вследствие этого давление пара для А делается слишком мало, и некоторое количество А снова испарится, и снова выделится В. Это будет продолжаться до тех пор, пока все А не исчезнет и не превратится в В. Аналогичный процесс мы наблюдали бы, если бы над А и В находился раствор и А, был бы более легко растворимым, а В — менее легко.

Таким образом вещество с большей упругостью пара будет неустойчиво по отношению к веществу с меньшей упругостью пара и модификация с большей растворимостью — неустойчивой по отношению к модификации с меньшей растворимостью; точно также мы видим, что более растворимое вещество должно обладать также большей упругостью пара.

¹ О других модификациях смотри G. Linsck, Fortsch. d. Min. u. t. d., т. 13 (1929).

Камера была конечно лишь воображаемое вспомогательное средство. Наши соображения не изменятся, если мы представим себе расстояния между *A* и *B* бесконечно малыми, т. е. мы можем вещества привести в соприкосновение друг с другом и перемешать. Мы можем с помощью этого рисунка еще кое что выяснить. Когда упругость пара вещества *A* значительно выше, чем упругость пара вещества *B*, то превращение несомненно пойдет гораздо быстрее, чем в том случае, если упругости пара мало отличаются друг от друга; для быстрого превращения выгодна большая разница в относительной устойчивости. Далее превращение совершается быстрее, когда вещества обладают высокою упругостью пара, когда они легко летучи, чем когда они трудно летучи.

Когда их упругость пара почти бесконечно мала, то время, потребное для их превращения, будет почти бесконечно длинным. И действительно, мы наблюдаем, что относительно легко летучие вещества, как сера



Рис. 10.

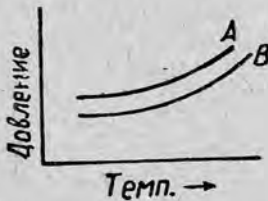


Рис. 11.

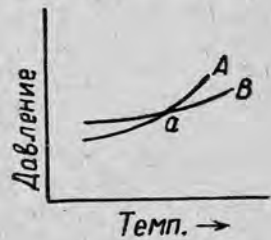


Рис. 12.

и с е л е н, превращаются с довольно большой скоростью, тогда как при значительно более трудно летучем углекислом кальции это совершается только медленно, а при веществах с почти бесконечно малою упругостью пара, как г р а ф и т и а л м а з, потребовалось бы почти бесконечно долгое время. В природе, где вещества часто соприкасаются с водою, скорость превращения будет главным образом зависеть от разности растворимостей.

Мы знаем, что упругость пара вообще чрезвычайно быстро возрастает с температурою, и поэтому в нагревании мы имеем средство ускорения процесса превращения. Этот метод мог бы применяться всегда, если бы не было возможности уменьшения с нагревом разности между упругостями пара и связанного с этим уменьшения скорости превращения. Поэтому не всегда можно заранее сказать, какое влияние будет преобладать.

Вышеупомянутый случай не т о л ь к о м ы с л и м, но даже чрезвычайно часто наблюдается. Действительно, как широко показал опыт, кривые упругости пара различных модификаций никогда не проходят параллельно друг другу, как это показывает рисунок 11, но они н а к л о н е н ы друг к другу, так что в какой-нибудь точке должны пресечься (рис. 12).

В точке пересечения *a* упругости пара обеих форм равны между собою, и они могут существовать продолжительное время на ряду друг с другом. Эта точка пересечения будет т о ч к о й п р е в р а щ е н и я. Нетрудно видеть, что это будет *и н в а р и а н т н а я т о ч к а* — *д в е т в е р д ы х, о д н а п а р о о б р а з н а я ф а з а, о д и н к о м п о н е н т*. По существу эта точка не отличается от точки плавления,

которая также представляет собой точку пересечения кривых упругости пара твердой и жидкой фаз. Точка плавления является точкой перехода кристаллической формы в аморфно-жидкую. Выше точки перехода a форма A обладает большею упругостью пара, т. е. является менее устойчивою формою, чем B .

Посмотрим далее, всегда ли при всех веществах, обладающих точкою перехода, ее можно реализовать. Мы приходим к выводу, что это не всегда так бывает.

Мы видели, что точка плавления представляет собой точку пересечения кривых упругости жидкой и кристаллической форм. Тут можно себе представить два случая: кривая упругости пара расплава лежит выше или ниже точки перехода.

На диаграммах рис. 13 и 14 упругости паров устойчивых в свое время форм изображены сплошными линиями, а неустойчивых — пунктиром. Рассмотрим сначала рис. 13.

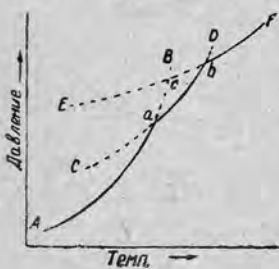


Рис. 13.

AB — кривая упруг. пара тверд. формы A . CD — кривая упруг. пара тверд. формы B . a — энантиотропная т. перехода $A \rightleftharpoons B$. EF — кривая упруг. пара расплава. b — т. пл. устойчив. формы B . $c = т. пл. неустойч. формы A$.

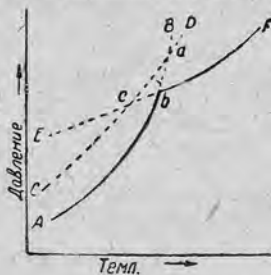


Рис. 14.

AB — кривая упруг. пара формы A . EF — кривая упруг. пара расплава. CD — кривая упруг. пара формы B . $b = т. пл.$ A . $c = лабильная т. пл. B$. $a = мнимая т. перехода$.

в точке a она перейдет в другую модификацию, так как последняя при более высокой температуре имеет более низкую упругость пара и поэтому является более устойчивой. Если мы будем нагревать далее, то эта последняя модификация перейдет в точке b в однородный расплав. Этот вид полиморфизма мы называем **энантиотропией** потому, что формы могут взаимно превращаться друг в друга.

Рассмотрим теперь 2-ой случай (рис. 14). AB представляет снова кривую давления пара первой твердой формы, CD — второй, EF — расплава, b — опять точка плавления, a — точка перехода. Как видно из рисунка 14, точку перехода **нельзя** реализовать (мнимая точка), так как плавление наступает раньше. Этот вид перехода мы называем **монотропией**, так как мы можем превратить только одну форму в другую (устойчивую), но никогда не можем заставить идти превращение в обратном направлении.

Из этих обеих диаграмм мы видим также, что точка пересечения между

AB — кривая упругости пара одной твердой модификации, CD — другой. EF — кривая упругости пара расплава. Согласно этому, точка a представляет точку перехода, точка b — точку плавления. В этом случае точка перехода может быть реализована; каждая из обеих форм обладает определенным интервалом устойчивости. Если мы нагреем модификацию, постоянную при обычной температуре, то в

кривой плавления и кривой упругости пара менее устойчивой формы всегда лежит при более низкой температуре, чем точка пересечения между кривой плавления и кривой упругости пара более устойчивой формы, т. е. менее устойчивая форма плавится при более низкой температуре, чем более устойчивая форма.

Таким образом мы имеем три критерия для различения лабильной формы от стабильной: 1. упругость пара лабильной формы выше, чем стабильной, 2. ее растворимость больше, 3. ее точка плавления лежит ниже.

Спрашивается, каким образом, помимо точки перехода при одной и той же температуре могут существовать две различные модификации, и как в случае монотропии может вообще быть получена менее устойчивая форма, если она не обладает областью устойчивости? На первый вопрос можно ответить, что причина лежит в возможности очень медленного перехода вследствие очень незначительной упругости пара.

Причина второго факта лежит в возможности выйти за границы области устойчивости. Когда мы охлаждаем достаточно быстро расплав, то мы легко приходим в область температур ниже точки плавления, при чем кристаллизации не наступает. Но если охлаждение пойдет очень далеко и упругость пара делается очень малой, то кристаллизация будет совершаться так медленно, что часто мы ее не будем замечать. Такими охлажденными ниже своей точки плавления расплавами являются, например, стекла. Наличие природных стекол среди пород изливания показывает, как медленно в некоторых случаях может протекать процесс кристаллизации.

Обратимся снова к рисунку, изображающему монотропные превращения. При охлаждении такого расплава сначала мы пересечем кривую упругости устойчивой, затем неустойчивой модификации. Если мы охладим расплав до температуры, лежащей ниже последней, то он делается неустойчив по отношению к обеим модификациям. И тогда из расплава могут выделиться обе модификации. Тут проявляется всеобъемлющий закон природы, который впервые был высказан Оствальдом.

Из ряда возможных изменений прежде всего происходит то, которое по своей устойчивости ближе всего к исходному состоянию. Сначала из расплава выделяется менее устойчивая модификация, а затем уже из последней получается более устойчивая. Но если мы произведем быстрое охлаждение после того, как образуется неустойчивая форма, то мы часто можем сохранить ее в неизменной форме.

Отсюда ясно, что неустойчивую (лабильную) модификацию мы главным образом встретим в таких горных породах, которые относительно быстро выделились из растворов и в таких, которые произошли из расплавов или из паров при быстром охлаждении. Чем медленнее совершается охлаждение магмы, тем вернее можем мы рассчитывать на образование только более устойчивой формы.

При быстро протекающих процессах охлаждения вулканических паров мы можем даже встретить образованные мимоходом в неустойчивой форме легко летучие вещества, как, например, серу.

Об относительной устойчивости встречающихся в природе полиморфных минералов, к сожалению, известно чрезвычайно мало. Причина нашего неведения лежит, с одной стороны, в том, что исследование сопряжено отчасти с большими трудностями, особенно в тех случаях, когда упругость пара и растворимость очень малы, и плавление без разложения невозможно; с другой стороны — большинство из этих встречающихся в природе полиморфных минералов содержит большее или меньшее количество изоморфных примесей, которые могут в некоторых случаях сильно смещать их область устойчивости. (Подробности, сюда относящиеся, можно найти в главе о твердых растворах).

Вычисление относительной устойчивости возможно также на основании тепловой теоремы Н е р н с т а.¹ На основании калориметрических измерений, каковы удельная теплоемкость и теплота реакции, можно вычислить сродства и при их посредстве — равновесия. Различают конденсированные системы (без газовой фазы) и неконденсированные (с газовой фазой). При неконденсированных системах нужно знать кривые упругости пара для твердых и жидких веществ данных систем. Таким образом можно было вычислить, например, равновесие диссоциации углекислого кальция.

Под сродством мы будем разуметь максимальную работу A , которую данная система совершает при реакции. При положительных значениях A система будет неустойчивой, при $A = 0$ господствует равновесие.

Л и т е р а т у р а к г л а в е I V

T a m m a n n, Kristallisieren und Schmelzen.

H e s s, Die Gletscher.

B. R o o z e b o o m, Heterogene Gleichgewichte, I.

B o e k e - E i t e l, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, Berlin (1923).

V. З а в и с и м о с т ь у с т о й ч и в о с т и о т д а в л е н и я

Мы узнали причины, которые объясняют возможность существования в некоторых случаях одновременно нескольких кристаллических модификаций, хотя за исключением точки перехода только одна модификация может быть устойчивой при данных условиях, и мы узнали, каким образом может вообще возникать неустойчивая модификация. Причина лежит в способности выходить за пределы области устойчивости. Этот переход за пределы области устойчивости не всегда вызывается быстрым охлаждением; также быстрое разрежение давления может повлечь за собой образование неустойчивых продуктов.

Для того чтобы осветить этот факт, мы набросаем диаграмму, изображающую зависимость давления от температуры еще для одного хорошо изученного вещества, подобно тому, как мы это сделали для воды. Для этого мы выберем серу.

Для серы хорошо известны две полиморфные модификации: одна, ромбическая, устойчива при обыкновенной температуре, она переходит при температуре около $95,3^\circ$ в моноклиническую форму, которая сохраняет свою устойчивость до точки плавления ($119,25^\circ$). Обе формы будут

¹ W. Eitel, Fortschritte der Mineralogie и т. д., VIII, 7 — 68 (1923).

энантиотропны в отношении друг к другу. При атмосферном давлении точка перехода лежит при $95,3^\circ$. Кривые упругости пара ромбической серы до температуры $95,3^\circ$, моноклинической выше температуры $95,3^\circ$ и расплавленной серы выше температуры в $119,25^\circ$ должны занимать самое низкое положение.

Рис. 15 иллюстрирует нам приблизительноное положение кривых упругости пара. Сплошные линии отвечают устойчивым, пунктирные — неустойчивым состояниям. На этом рисунке линия AB отвечает ромбической, CD — моноклинической и EF расплавленной сере. Точки G и D точкам перехода и плавления.

Точка B является тоже точкой плавления, а именно — неустойчивой точкой плавления ромбической серы. Она может быть осуществлена вследствие перегрева и лежит, как этого требует теория, ниже, чем точка плавления моноклинической серы. Удельные веса ромбической, моноклинической и расплавленной серы будут соответственно: 2,07, 1,96 и 1,81.

Как переход ромбической серы в моноклиническую, так и переход последней в расплавленное состояние сопровождается возрастанием объема. Из нашего закона действия и противодействия следует, что обе точки — точка перехода и точка плавления — должны повышаться с увеличением давления. Действительность показала, как это можно было найти вычислением из теплот плавления и перехода, что точка перехода гораздо сильнее повышается, чем точка плавления. Поэтому кривые, показывающие зависимость от давления температур плавления и температур перехода, должны пересечься, что и наблюдается в действительности, как показал Тамманн, при температуре 151° и давлении 1288 атмосфер (линии GH и DH рис. 15).¹ Выше этого давления моноклиническая сера вообще делается неустойчивой. Тут в равновесии с жидкой фазой находится ромбическая сера. При давлениях выше 1288 атмосфер из расплавленного состояния всегда должна выделяться непосредственно ромбическая сера в качестве продукта равновесия.

Если мы продолжим кривые давления за пределы общей точки пересечения примерно до e и g , то мы увидим, что теперь ниже всего будет лежать точка плавления моноклинической серы линия He , далее относя-

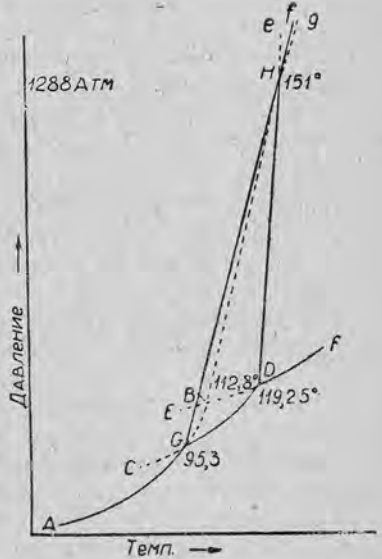


Рис. 15.

¹ Через ту же точку пересечения H должна переходить и неустойчивая кривая BH зависимости температуры плавления от давления ромбической серы. Что это так, показывает простой расчет. Теплота плавления [ромбической модификации] должна, согласно основному закону тепловых сумм Гесса (Hess) (основной закон термохимии), быть равна сумме теплот превращения q ромбической серы в моноклиническую плюс теплота плавления моноклинической серы z . Изменение объема при плавлении ромбической модификации тоже равно сумме

щаяся к точке плавления ромбической серы линия H и наконец линия перехода ромбической в моноклиническую серу, которую нельзя реализовать. Поэтому выше точки H ромбическая и моноклиническая сера будут монотропны, ромбическая сера является единственной устойчивой формой, а моноклиническая сделалась неустойчивой.

Мы могли бы, например, осуществить следующий опыт: расплавить серу, нагреть до 151° и повысить давление до 1288 атмосфер; в течение этого процесса вся сера остается жидкой. После этого охладить до 110° , при этом выделится ромбическая сера, теперь понизить давление, ромбическая сера делается неустойчивой и превращается в моноклиническую, и если снова охладить до 95° , то она опять перейдет в ромбическую серу, устойчивую при более низкой температуре.

Рассмотренный выше пример серы представляет с точки зрения генезиса минералов только косвенный интерес. Так как встречающаяся в природе сера едва ли обязана своим образованием процессам, протекающим при высоких температурах и сильных давлениях, она скорее возникает при низких температурах в результате химических превращений в разбавленных растворах.

В противоположность этому кварц представляет в этом отношении громадный интерес. Безводный SiO_2 встречается в 7 различных модификациях, а именно: как кварц и α -кварц, тридимит и α -тридимит, кристобалит и α -кристобалит и как кварцевое стекло. Халцедон оказался мелкокристаллической модификацией кварца. Возможно, что существует еще γ -тридимит. Рис. 16 показывает условия устойчивости системы SiO_2 . Удельные веса кварца, тридимита и кварцевого стекла равны 2,65, 2,32 и 2,21. Сильная разница в удельных весах кварца и тридимита и незначительная разница в удельных весах тридимита и стекла дает право предполагать, что при высоких давлениях кварц и область расплава будут соприкасаться друг с другом подобно тому, как это наблюдается для серы. Если это предположение правильно, то при высоких давлениях из расплава может выделяться прямо кварц, образуя при некоторых обстоятельствах большие кристаллы. В медленно и под давлением кристаллизующихся глубинных породах мы можем поэтому ожидать встретить только кварц; тридимит, наоборот, мы скорее всего можем ожидать там,

изменений объема при превращении x плюс изменение объема при плавлении моноклинической модификации y . Поэтому изменения температуры плавления и превращения с давлением даются следующей формулой:

$$\text{Точка перех. ромбич.-моноклин.} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{xT'}{q} \quad (T' = \text{темп. точки перех.}).$$

$$\text{Точка плавления моноклин.} \quad \frac{dT'}{dp} = \frac{yT''}{s} \quad (T'' = \text{темп. точки плавл.}).$$

$$\text{Точка плавл. ромб.} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{(x+y)T'''}{q+s} \quad (T''' = \text{темп. точки плавл.}).$$

В точке H на основании сделанной предпосылки при одном и том же p $T' = T''$, следовательно $\frac{x}{q} = \frac{y}{s}$. А если $\frac{x}{q} = \frac{y}{s}$, то каждое из них будет равно $x + \frac{y}{q} + s$. Следовательно при одном и том же также p $T''' = T'' = T'$; другими словами: кривая точек плавления и давления для ромбической модификации должна то же пройти через точку H .

где или имеет место затвердевание при низком давлении и высокой температуре, или быстрое охлаждение делает возможным его выделение в виде неустойчивого продукта также при более низких температурах. Образовавшийся непосредственно из расплавленного состояния тридимит может остаться существовать и далее или перейти в псевдоморфный кварц.

И действительно в глубинных породах мы никогда не встречаем тридимита, хотя многие из них несомненно образовались при температурах выше 800° .

В породах изливания, наоборот, тридимит встречается часто, как, например, в андезитах, трахитах и кварцпорфирах.

Но во всяком случае получается такое впечатление, что тридимит выделялся не непосредственно из расплавленного состояния, но представлял собою продукт пневматолитического образования, так как он в большинстве случаев встречается в пустотах горных пород. Возможно, что это обстоятельство мы можем объяснить тем, что в этих пустотах, которые образовались при быстром охлаждении изверженной породы, скопилась богатая водою часть магмы, из которой при последовавшем затем быстром испарении воды, при низкой температуре, выделилась кремнекислота в неустойчивой при этой температуре форме, а именно — в виде тридимита.

В действительности повидимому присутствие больших количеств воды способствовало выделению окиси кремния в неустойчивой форме. Так Фриделю и Саразену (Friedel и Sarasin)¹ удалось при нагревании аморфной кремнекислоты с водою в автоклаве получить тридимит, и точно также Б а у р² получил тридимит из аморфной кремнекислоты и воды только при 450° . Наконец Добре³ упоминает, что в римских кирпичях, содержащих цеолит, под влиянием термальных источников образовался тридимит. Также некоторые другие вещества, которые вызывают легкоплавкость, могут способствовать выделению кремнекислоты в виде тридимита, таковы, например, фосфорные соли или борная кислота (G. Rose).⁴ То, что тридимит не встречается в глубинных породах, может быть приписано упомянутому выше смещению области его равновесия вследствие давления, а то, что в породах изливания он не выделяется непосредственно из расплавленного состояния, можно связать с их незначительной подвижностью при большой скорости охлаждения.

Кроме упомянутого превращения тридимит-кварц, последний обладает еще обратимой точкой перехода при 575° . Обе формы обозначаются как α - и β -кварц, и первый более устойчив при высокой температуре. Обе формы отличаются друг от друга по своей симметрии незначительно и чрезвычайно близко стоят друг к другу по своему удельному объему, поэтому при превращении они всегда образуют параморфозы. Если кварц

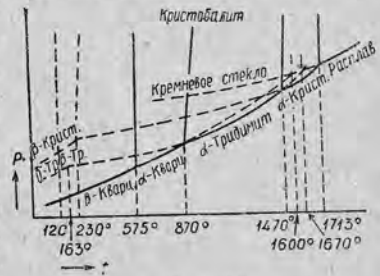


Рис. 16.

¹ Bull. Soc. minéral, 160 (1879).

² Zeitschr. phys. Ch. 42/567 (1903).

³ Synthet. Studien zur Experimentalgeologie. Braunschweig, стр. 149 (1880).

⁴ Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin, стр. 449 (1869).

кристаллизуется выше чем при 575° , то он сначала выделяется как α -кварц, и окончательный продукт будет параморфозой по α -кварцу. При более низкой температуре, напр. из растворов, кварц, напротив того, выкристаллизовывается как α -кварц. Поэтому в кварце мы имеем, как на это указывает Мюгге (Mügge),¹ чрезвычайно чувствительный геологический термометр.

Совершенно аналогично тому, как с помощью давления устойчивая модификация может быть переведена в модификацию, не имеющую области устойчивости, также мы можем себе представить, что моноклассный полиморфизм под действием давления переходит в энантиотропный,

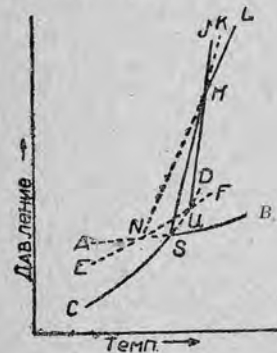


Рис. 17.

т. е., что неустойчивая при обычных температурах по всей области своего существования форма при более высоких давлениях делается устойчивой. Для этого требуется только, чтобы кривая давления для точки перехода была бы менее наклонна, чем кривая давления для точки плавления.

На рис. 17 линия AB представляет кривую упругости пара расплава, CD — кривую упругости пара устойчивой, EF — кривую упругости пара неустойчивой модификации, S — точку плавления устойчивой формы, N — точку плавления неустойчивой формы и U — мнимую точку перехода. Кривые давления точки плавления и точки перехода пересекаются в точке H . Выше этой

точки лежит линия HN , относящаяся к точкам перехода, перед обеими линиями точек плавления KN и LN обе формы сделались энантиотропными.

Такой случай мы должны были бы иметь в случае метасиликата магния, но об этом будет речь ниже.

Скорости кристаллизации и превращения и их влияние на структуру образующегося продукта

Мы сделали наблюдение, что между точкой перехода и точкой плавления нет никакого принципиального различия, и зафиксировали это наблюдение тем, что точку плавления обозначили как точку перехода кристаллической модификации (анизотропной) в изотропную (жидкую).

Внешние явления, которые мы наблюдаем при кристаллизации из жидкого состояния и при переходе друг в друга полиморфных модификаций, чрезвычайно сходны друг с другом соответственно сходству обоих явлений по существу.

Если мы медленно охладим расплавленное вещество ниже его точки плавления, то будем наблюдать, что в некоторых местах возникнет самопроизвольное образование кристаллов. Эти самопроизвольно возникающие кристаллы мы называем зародыщами или центрами кристаллизации.

¹ Mügge, Neues Jahrb., Festb., 181 (1907). См. здесь также Rinne u. Kölb, Neues Jahrb., 138 (1910) и Wright u. Larsen, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 68, 338 (1910).

Последние начинают тотчас же расти по всем направлениям, пока наконец вся масса не закристаллизуется. Выделение кристаллов исходит таким образом из относительно небольшого числа центров. Совершенно подобное же явление мы наблюдаем при переходе из одной модификации в другую.

Подсчет числа центров кристаллизации, возникших при определенной степени переохлаждения, показал, что в непосредственной близости от точки замерзания число их всегда очень незначительно, но оно быстро растет по мере удаления от точки замерзания, переходит через максимум и при большом удалении от точки плавления снова делается равным нулю.

Если мы нанесем число центров кристаллизации, возникающих в единицу времени, в их зависимости от отдаления от точки затвердевания на систему осей координат, то мы схематически получим кривую (рис. 18), на которой S представляет точку замерзания. В зависимости от того, происходит ли кристаллизация в большом или малом отдалении от точки замерзания, мы будем получать продукты различного вида, а именно: вблизи точки замерзания — крупнозернистые кристаллы, а при более низких температурах — мелкозернистые.

При быстром охлаждении возможность образования зародышей кристаллизации и вместе с тем перехода из аморфного состояния в кристаллическое может быть совершенно устранена.

Но даже в присутствии центров кристаллизации при низких температурах при некоторых условиях мы можем сохранять аморфные вещества очень долго. Для продолжения кристаллизации, роста зерен, справедлив закон, подобный тому, который управляет их образованием. Здесь также скорость роста вблизи точки плавления незначительна, быстро возрастает с удалением от нее, достигает более или менее плоского максимума и затем снова убывает с тем, чтобы при большем удалении от точки затвердевания практически сделаться равной нулю. Обоим этим обстоятельствам мы обязаны фактом, что многие аморфные вещества при наших температурах так исключительно устойчивы, хотя они несомненно на много сотен, даже тысяч градусов ниже их точек затвердевания, мы знаем даже вещества, которые, несмотря на все старание, до сих пор не могли быть получены в кристаллическом состоянии.

Если начнется кристаллизация, то, как не трудно видеть, получающиеся продукты в зависимости от удаления от точки плавления будут обладать сильно различающимися структурами. Если переохлаждение мало, скорость образования зародышей кристаллизации также еще мала, но скорость роста уже значительна, то получающееся вещество будет крупнозернистое, при дальнейшем переохлаждении; наоборот, можно ждать получения мелкозернистой структуры. При очень сильном переохлаждении, а именно в вязких или застывших расплавах, скорость распространения кристаллизации может при некоторых обстоятельствах сделаться равной нулю, в то время как самопроизвольная кристаллизация еще обладает значительной величиной. В этом случае мы получим при последующем расстекловании часто случающееся явление помутнения вследствие про-

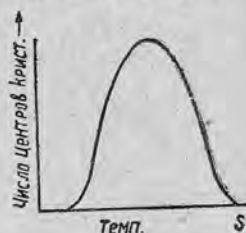


Рис. 18.

извольного образования бесчисленных крошечных, но не растущих далее кристаллов. Совершенно подобно тому, как при единичных веществах, в смесях также наблюдаются явления переохлаждения: кристаллизация с образованием зародышей. Особенно важны с технической и минералогических точек зрения силикаты. Их застывшие расплавы образуют стекла.

Наличие в природе стеклообразных изверженных пород, например, обсидианов и полустеклянных кварцовых порфиров, андезитов, тефритов и базальтов, является доказательством относительно большой устойчивости многочисленных стекол при низких температурах, даже в присут-

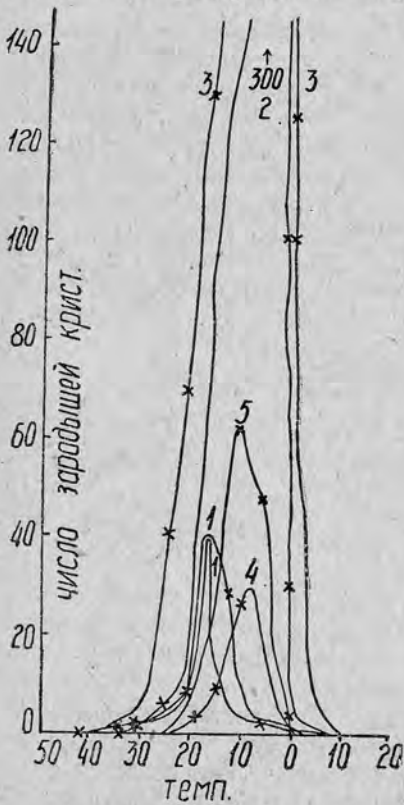


Рис. 19. Влияние примесей на скорость образования зародышей.

- 1 Бетол, два раза перекристаллизованный.
2. Бетол + 0,5% наждака.
3. » + 0,5% горного хрусталя.
4. » + 0,5% полевого шпата.
5. » + 0,5 полевого шпата (плавленого).

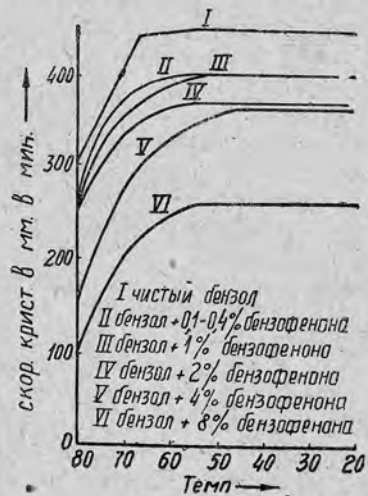


Рис. 20. Влияние примесей на скорость распространения кристаллизации.

- I чистый бензол
- II бензол + 0,1-0,4% бензофенона
- III бензол + 1% бензофенона
- IV бензол + 2% бензофенона
- V бензол + 4% бензофенона
- VI бензол + 8% бензофенона

ствии уже образовавшихся кристаллов.

Природные стекла наподобие искусственных могут кристаллизоваться или в течение охлаждения или позднее.

В первом случае наблюдаются часто упомянутые выше образования центров кристаллизации. Такие центры представляют столь нелюбимые в технике стекловарения штейны (Steine).

Если мы себя спросим, почему породы одного и того же химического состава один раз затвердевают нацело в кристаллическую массу, а другой раз могут встречаться в совершенно стеклообразном виде, то найдем для объяснения этого явления ряд различных причин.

Самая важная причина несомненно лежит в различной скорости застывания. Так стеклообразные и полустеклообразные породы мы нахо-

дим только среди эфузивных пород, т. е. таких, которые претерпели гораздо более быстрый процесс остывания, чем глубинные породы, которые все голокристалличны. Процессу кристаллизации в последних должно было содействовать также давление, с повышением которого точка плавления должна была сильно повыситься вследствие уменьшения объема расплавленного вещества при переходе в кристаллическое состояние, наблюдаемое почти для всех пород.

Как быстро происходило застывание некоторых излившихся пород мы видим из очень значительных, в некоторых случаях, напряжений, которые время от времени наблюдаются на таких стеклах, например, на мареканите, гиалолипарите из района Охотска, который наподобие хорошо известным, быстро охлажденным стеклянным слезкам распадается в пыль от удара молотка.

При всем том степень скорости охлаждения не единственная причина возникновения или прекращения кристаллизации. Очень существенную роль играют при этом посторонние примеси различного рода и в этом случае важной заслугой Тамманна является внесение ясности в этот вопрос. Тамманн имел возможность показать, что как скорость образования центров кристаллизации, так и скорость, с которой эти центры распро-

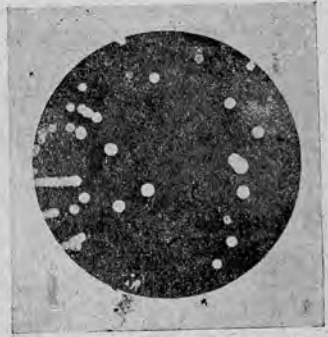


Рис. 21. Образование зерен кристаллизации в расплавленном бетоле по Тамману (Тамманн. Kristallisieren und Schmelzen, стр. 150).



Рис. 22.

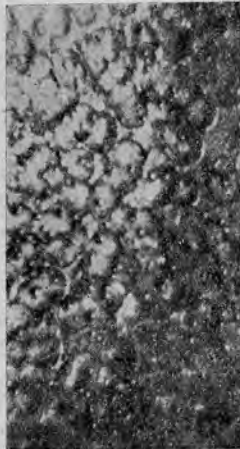


Рис. 23,

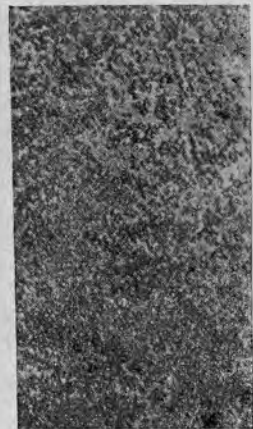


Рис. 24. Пластинка из белого олова, превращенного в большей части в серое олово. По Cohen'y, Zeitschr. f. phys. Ch. 33, 58 (1900).

Рис. 22 и 23. Пластинки селена, кристаллизующиеся из расплава при медленном охлаждении.

страняются, в широкой степени зависит от примесей, и что некоторые примеси могут сильно повышать эту скорость, а другие сильно понижать (рис. 19 и 20). При образовании минералов вещества, содействующие кристаллизации, называются минерализаторами. В качестве таковых известны, напр., соли борной, фосфорной и вольфрамовой кислот, а также фтористые соли. Действие минерализаторов основывается в значительной мере на уменьшении вязкости расплавов.



Рис. 25. Образование штейнов в стеклянной болванке.

Подобно тому как присутствие в магме посторонних примесей может влиять на скорость образования зародышей кристаллизации, так позднее соприкосновение с веществами, поступающими из других пород, может значительно ускорить дальнейшее расстекловывание затвердевших уже стекол.

В этом надо искать причину часто наблюдаемого факта, что кристаллизация и превращения легко возникают в местах, которые, претерпев



Рис. 26. Сферолитовое расстекловывание в кремневом стекле, богатом железом.



Рис. 27. Сферолит расстекловывания в магнийсодержащем кремневом стекле.

механические воздействия, как то: образование расселин, трещин и изломов; здесь вследствие повреждения вещества произошло его загрязнение. Кристаллизация распространяется тогда вдоль этих поврежденных мест.

Рис. 21 — 31 должны ближе пояснить сказанное. На рис. 21 мы видим образование зерен кристаллизации в расплавленном бетоле. Рис. 22 пока-

зывает нам нацело закристаллизовавшуюся селеновую пластинку в том виде, как она может быть получена при медленном охлаждении расплавленного селена. Ясно видно, что кристаллизация исходила только из



Рис. 28. Формы расстекловывания в кремневом стекле, содержащем известь.



Рис. 29. Сферолитовое расстекловывание липарита.

небольшого количества центров, которые затем разрослись дальше, Рис. 23 показывает тот же процесс, но происходящий при большем переохлаждении, число центров кристаллизации значительно больше, и отсюда происходит другая структура кристаллического вещества. Рис. 24 представляет пластинку первоначально

белого олова, которое большею

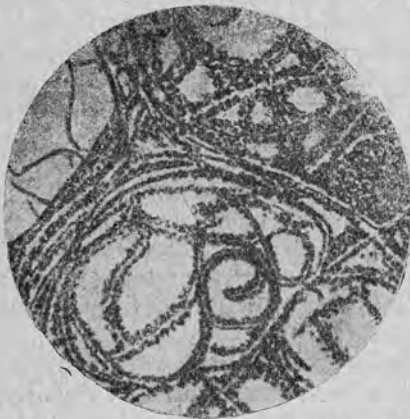


Рис. 30. Кристаллизация липарита вдоль перлитовых путей по Розенбушу (Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, стр. 323).



Рис. 31. Селеновая пластинка. Превращение селена А в селен В вдоль механических царапинок. По Марку (Marc «Die phys.-chem. Eigenschaftendes met. Selens». Гамбург, 1909).

частью перешло в серое олово. Сходство этого явления превращения с явлением кристаллизации неоспоримо. На рис. 25 мы видим образующие кристаллов в искусственном стекле (макроскопически, на рис. 26, 27

и 28 — образование кристаллов в искусственных стеклах на тонком шлифе.¹ Мы замечаем сферолитовое образование центров. Такое сферолитовое расстекловывание мы видим на рис. 29 на природном камне, липарите. Рис. 30 показывает нам расстекловывание липарита вдоль перлитовых путей, рис. 31 — аналогичное явление для случая превращения полированной пластинки модификации *A* серого металлического селена, переходящего в модификацию *B*. Превращение следует сперва механическим царапинам.

VI. Двухкомпонентные системы

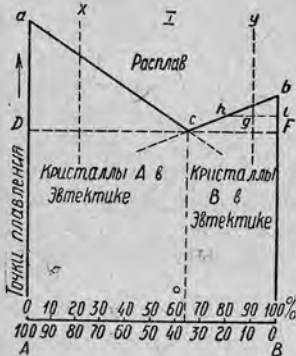


Рис. 32. *a* — т. пл. чист. вещества *A*, *b* — т. пл. вещества *B*, *ac* — линия т. пл. вещества *A* при увеличивающ. содерж. *B*, *bc* — линия т. пл. вещества *B* при увеличивающ. содерж. *A*. *c* = эвтектическая т., *DF* = эвтектическая линия.

В температурном интервале *aD* твердое *A* может существовать на ряду с расплавом.

В температурном интервале *bF* твердое *B* может существовать на ряду с расплавом.

Мы перейдем теперь к изучению более сложных систем и прежде всего к состоящим из двух компонентов. В этих системах к зависимости равновесия от давления и температуры присоединяется еще зависимость от относительных концентраций обеих составных частей. В плоской диаграмме мы можем выразить зависимость только от любых двух условий, третье мы должны принимать за неизменное. Сначала мы рассмотрим отношения, господствующие при постоянном давлении и (атмосферное давление). Диаграммы, которые выражают свойства системы при постоянном давлении, мы называем *изобарам*и.

Если мы к расплаву вещества *A* прибавим вещество *B*, которое растворяется в этом расплаве в малом количестве, то по закону Рауля и Вант-Гоффа точка плавления *A* понизится, согласно этому закону, пропорционально прибавленному количеству.

Представим себе, что мы приготовили смеси из *A* и *B* во всевозможных отношениях. Состав этих смесей мы выразим на координатной системе так, что справа налево по абсциссе мы нанесем возрастающие прибавки *A* к *B* от 0 до 100%; тогда слева направо мы будем одновременно иметь количества прибавленного *B* от 0 до 100% (рис. 32).

На обеих конечных точках этой линии мы нанесем по ординатам отрезки, отвечающие точкам плавления чистых веществ. Линии *Aa* и *Bb*. Между этими обеими точками плавления должны лежать точки плавления всех смесей обоих веществ. Линии *ac* и *bc* должны давать точки плавления вещества *A* при возрастающих количествах *B* и *B* — при возрастающих количествах *A*. В точке *c* обе кривые пересекутся. Поэтому точка *c* является наиболее низкой температурой, при которой может плавиться смесь обоих веществ *A* и *B*. Мы называем эту самую

¹ Укажем здесь на коллоидно-химическую теорию стеклообразного состояния Е. Бергера [E. Berger, Die Naturw., 14, 510 (1926), Zeitschr. d. Ver. D. Ing., 37, 129 (1926)].

низкую температуру, при которой плавится или затвердевает система из двух компонентов, эвтектической точкой плавления обоих веществ, состав в этой точке — **эвтектическим составом**.

Рассмотрим эту систему с точки зрения правила фаз. Система состоит из двух независимых составных частей *A* и *B*. Пока все находится в жидком состоянии, система имеет три степени свободы. Но если задаться определенным давлением, то останутся только две степени свободы. Мы можем по желанию изменять температуру и состав расплава. Поверхность *I* отвечает этой области совершенно жидкого состояния. Если мы охладим такой расплав, который обозначим хотя бы точкою *x*, то сперва в составе его не произойдет никаких изменений.

Только после того, как будет достигнута линия точек плавления *ac*, начинается кристаллизация. Сначала выделяется чистое вещество *A*, вследствие чего остаток обогащается веществом *B*, и точка плавления соответственно этому должна понижаться вдоль линии *ac*. Выделение *A* будет непрерывно продолжаться при медленном понижении температуры, пока не будет достигнут эвтектический состав в точке *c*. В этой точке на ряду с *A* в равновесии с расплавом будет также и *B*, т. е. выделяться будет также и *B*. Мы имеем тогда три фазы: две твердых и одну жидкую, т. е. при данном давлении инвариантную точку. В этой точке как температура, так и состав должны оставаться неизменными и до тех пор, пока все не затвердеет; при дальнейшем охлаждении *A* и *B* выкристаллизовываются при постоянной температуре в одинаковых отношениях, как это показывает точка *c*.

Эта совместная кристаллизация вызывает образование исключительно тонкой смеси компонентов, настолько тонкой, что такая эвтектическая кристаллическая масса кажется невооруженному глазу совершенно однородной. Но в микроскоп гетерогенная природа ее различается легко.

Плоскость выше *acb* является областью чистой жидкости; вдоль линии *ac* расплав находится в равновесии с кристаллами вещества *A*, вдоль линии *bc* расплав находится в равновесии с кристаллами вещества *B*, ниже линии *DcF* все твердо, и для жидкой смеси, состав которой отвечает точке, лежащей влево от *c*, получается в конечном продукте затвердевания *A* на ряду с эвтектической смесью. Для смеси, состав которой отвечает точке на право от *c*, получается *B* на ряду с эвтектической смесью.

Если жидкая смесь имела состав, как раз отвечающий эвтектике, то в твердом состоянии получается только эвтектика. В течение кристаллизации жидких смесей состав и температура, как мы только что видели, меняется непрерывно. Эти смеси не имеют определенной точки плавления, но целый интервал плавления; и наоборот, на основании нахождения

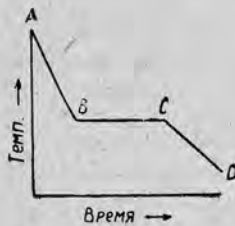


Рис. 33. Кривая охлаждения кристаллизующ. чист. вещества. *B* = начало кристалл. *C* = конец кристалл.

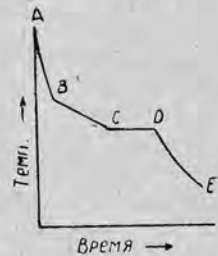


Рис. 33а. Кривая охлажд. бинарной смеси. *B* = начало кристалл. *C* = начало выделения эвтектики. *D* = конец кристалл.

интервала плавления мы можем судить о том, что мы имеем дело не с химически однородным веществом, а со смесью.

Только что описанный случай представляет простейший случай системы из двух компонентов. Он встречается тогда, когда оба компонента в **жидком** состоянии смешиваются во всех пропорциях, а в **твердом** состоянии, наоборот, практически вовсе не смешиваются, т. е., когда они в жидком состоянии образуют только одну фазу, а в твердом состоянии при всех обстоятельствах образуют две фазы, и когда они не образуют друг с другом никакого химического соединения.

Метод определения таких кривых точек плавления чрезвычайно прост. При охлаждении расплавленной массы в случае ее однородности происходит остановка температуры при начале кристаллизации, и она остается постоянной, пока процесс кристаллизации не закончится, и только когда все затвердеет, происходит дальнейшее охлаждение. Кривая охлаждения, показывающая ход охлаждения в зависимости от времени, имеет форму, изображенную на рис. 33.

Но если расплав застывает в течение некоторого интервала температур, то в момент начала кристаллизации температура не будет оставаться постоянной, а будет медленно падать; но когда будет достигнута эвтектическая точка, т. е. система сделается инвариантной, то температура будет оставаться постоянной и начнет опять падать только, когда все затвердеет. Кривая охлаждения таких расплавов состоит из круто падающей части *AB* рисунка 33а, из слабо наклонной части *BC*, отвечающей интервалу застывания, т. е. выделению одного из компонентов, из горизонтальной части *CD*, отвечающей затвердеванию эвтектической смеси, и дальнейшей круто падающей части *DE*, которая отвечает охлаждению вполне затвердевшего расплава. *B* представляет точку плавления рассматриваемой смеси, *C* — точку плавления эвтектической смеси.

Чем ближе первоначальный состав смеси к составу эвтектики, тем длиннее будет часть *CD* и тем короче часть *BC*. Если наконец состав смеси будет равен составу эвтектики, то часть *BC* совершенно выпадает. Вся смесь затвердевает при одной и той же температуре. Если произвести большой ряд таких измерений для серии расплавов с изменяющимся составом, то получится диаграмма застывания. Для измерения температур лучше всего пользоваться электрическими термометрами, так называемыми термopарами, которые скорее принимают температуру окружающей среды и могут достигать значительно более высоких температур, чем ртутные термометры. На большом значении эвтектики для генезиса минералов изверженных пород мы подробнее остановимся ниже. Здесь нужно упомянуть еще о так называемом «с о т н о ш е н и и ц е н т р а т я ж е с т и и» (Schwerpunktsbeziehung) (см. рис. 32). Положим, например, что расплав *у* при температуре *i* разделится на расплав состава *h* и твердую фазу *B* (отвечающую точке *i*). Обе фазы вместе должны снова дать *у* ($= g$).

Поэтому существует следующее соотношение:

Количество твердого *B*: количество расплава *h* = обратно пропорционально $gi : gh$.

Очень поучительна и важна для петрографов структура бинарных смесей. Мы остановимся на ней поэтому, взяв пример из металлографии.¹

При бинарной смеси, как мы видели выше, на ряду с эвтектикой, которую можно различить по ее тесно смешанной тонко-зернистой струк-

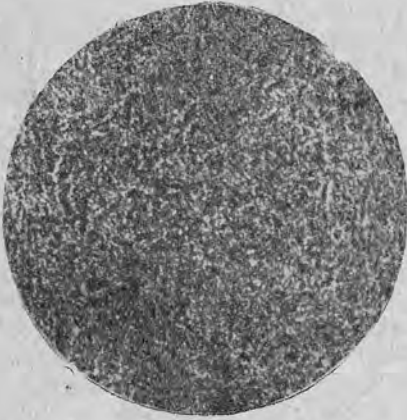


Рис. 34.

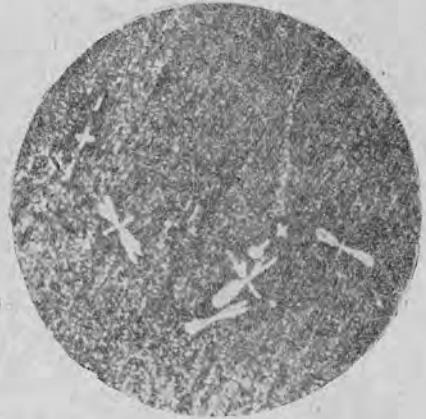


Рис. 35.

туре, находится всегда только один из двух компонентов. Этот один компонент в большинстве случаев встречается в форме больших, хорошо образованных кристаллов. Далее мы должны заметить, что всегда кристаллы чистых веществ выделяются раньше, чем эвтектика. Эвтектика должна поэтому до некоторой степени следовать за формой кристаллов. Кристаллы ранее выделившегося вещества, как говорят петрографы, будут идиоморфны.

Рис. 34 — 36 показывают нам три сплава цинка и кадмия. А именно, рис. 34 изображает эвтектику обоих металлов. Сплав, к которому относится рисунок 35, более богат кадмием, в нем различаются в эвтектике стрекозоподобные кристаллы кадмия. На рис. 36 изображен сплав более богатый цинком. В эвтектике большие кристаллы цинка. Рис. 37 — 39 показывают нам три различных сплава меди и серебра. Рис. 37 предста-



Рис. 36.

Рис. 34 — 36. Сплавы кадмия и цинка по Шенку (Schenck, Phys. Chemie der Metalle. Halle a. S. 1909).

¹ Чтобы сделать видимой структуру металлического расплава, нужно прежде всего приготовить шлифовкой и полированием ровную зеркальную поверхность, которую затем вытравить быстрым смачиванием какой-либо подходящей кислотой с последующим прополаскиванием. Полученную поверхность наблюдают в микроскоп в отраженном свете (халькографическое исследование).

влияет эвтектику, рис. 38 — богатый серебром сплав. Большие белые кристаллы серебра включены в эвтектику. Рис. 39 относится к сплаву, богатому медью, в эвтектике можно различить темные кристаллы меди. Представляется совершенно простой задачей решить, который из двух компонентов должен раньше выделиться из расплава. Если например, расплав имеет состав x рис. 32, то при охлаждении сначала будет выделяться вещество A , если он имеет состав y , то сначала будет выделяться B . Порядок кристаллизации, как это легко видеть, не является поэтому простою функцией точек плавления (или какого-нибудь другого свойства компонентов), как это часто принимали раньше, когда предполагали, что всегда сначала выделяется компонент с более высокой точкой плавления (это заключение было в ясной форме высказано еще Бунзеном), но функцией состава и точки плавления. Теоретически порядок кристаллизации конечно зависит только от состава и положения эвтектики. Эвтектика же вообще лежит на стороне того вещества, которое обладает более низкой температурой плавления (рис. 40).



Рис. 37.



Рис. 38.

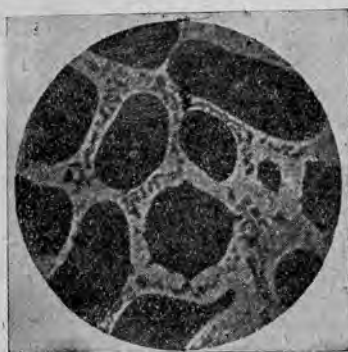


Рис. 39.

Рис. 37—39. Сплавы серебра и меди по Б. Рузебуму (B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, 21. Braunschweig, 1904).

Это правило о порядке выделения, строго говоря, относится только к случаю бесконечно медленного охлаждения, при конечной скорости охлаждения может легко случиться, что кристаллизации вследствие переохлаждения сначала совсем не будет. Но если затем переохлаждение пойдет достаточно далеко, то может легко случиться, что из обоих веществ сначала будет кристаллизоваться как раз то, которое при достаточно медленном охлаждении могло бы появиться только в эвтектике. Так мы нередко встречаем, что в изверженных породах кварц появляется в качестве последнего члена порядка кристаллизации, хотя он обладает самой высокой температурой плавления, и в некоторых из этих изверженных пород содержится до 30% свободной, не связанной кремнекислоты.

Как будут вести себя в случае переохлаждения вещества при кристаллизации, мы можем видеть, если мы продолжим линии плавления за эвтектическую точку,

как это показано пунктиром на рис. 41.¹ Рисунок делится таким образом на четыре поля, значение которых следующее: в поле I все находится в жидком состоянии, в поле II расплав пересыщен веществом А, в поле III, наоборот, расплав пересыщен веществом В. В поле IV господствует наконец одновременно пересыщение и по отношению к веществу А и по отношению к веществу В. Если мы попадем поэтому в это поле без предварительного выделения какого либо из веществ, то

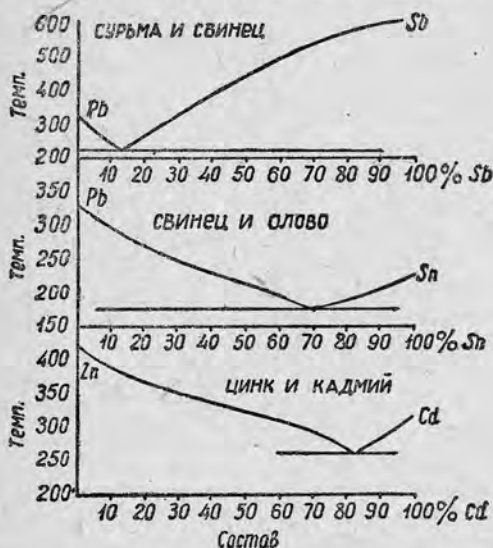


Рис. 40. По Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys. Chem. Tabellen, 3. Изд.

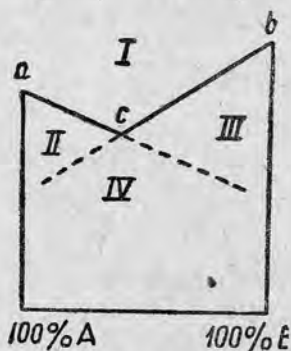


Рис. 41.

тут может произойти сперва выделение как вещества А, так и вещества В.

Чем дальше состав отстоит от эвтектической точки, тем больше должно быть переохлаждение для того, чтобы порядок выделения был обратный тому, который можно ожидать по теории на основании точки плавления и состава. Частое соблюдение правила Розенбуша (Rosenbusch)¹ относительно порядка выделения несомненно нужно отнести к тому, что часто кислые породы и особенно чистая кремниевая кислота трудно кристаллизуются и легко сильно переохлаждаются.

Пойдем еще дальше!

Положим, что обе составные части А и В имеют возможность давать друг с другом несколько соединений, напр., оба соединения A_2B и AB_2 . Каждое из этих соединений должно иметь, если оно предварительно не разлагается, точку плавления, высота которой не зависит от точек плавления составных частей (точка b и c рис. 42). Между чистым веществом А и соединением A_2B , между соединением A_2B и соединением AB_2 и между последним и точкой плавления чистого вещества В должны лежать эвтектики. Кривая точек плавления таким образом приобретает зигзагообразную форму.

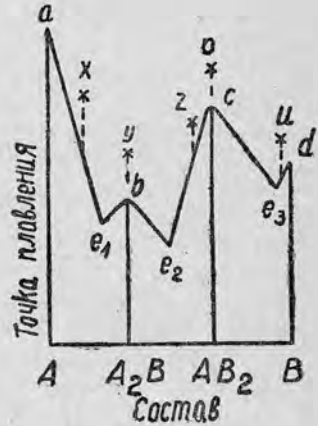
¹ Meyerhoffer, Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge. Zeitschr. für Krist., 26 (1902).

В семи случаях расплав затвердеет в одной точке, а именно при составе:

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 1) чистое A | 5) чистое AB_2 |
| 2) эвтектика $A + A_2B$ | 6) эвтектика $AB_2 + B$ |
| 3) чистое A_2B | 7) чистое B . |
| 4) эвтектика $A_2B + AB_2$ | |

Рис. 42.

- a = Т. пл. чист. A .
 b = Т. пл. чист. соедин. A_2B .
 c = Т. пл. чист. соедин. AB_2 .
 d = Т. пл. чист. B .
 e_1 = Эвтектика $A + A_2B$.
 e_2 = Эвтектика $A_2B + AB_2$.
 e_3 = Эвтектика $AB_2 + B$.
 ae_1 = Т. пл. вещества A при возраст. колич. B .
 e_1b = Т. пл. A_2B при возраст. колич. A .
 be_2 = Т. пл. вещества A_2B при возраст. колич. B .
 ce_2 = Т. пл. AB_2 при возраст. колич. A .
 ce_3 = Т. пл. AB_2 при возраст. колич. B .
 de_3 = Т. пл. B при возраст. колич. A .



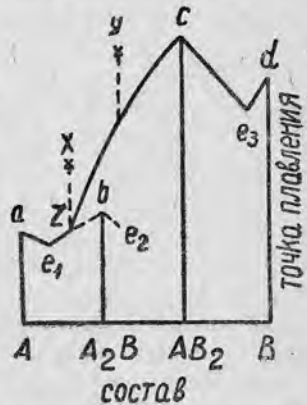
Получение кривых точек плавления дает нам возможность сделать выводы, могут ли два вещества образовать соединение друг с другом, и в каких отношениях находятся между собой компоненты в этих соединениях. Это как раз было применено к металлическим сплавам и привело к заключению, что многие металлы в состоянии вступать в соединения в самых различных отношениях. Если мы имеем сплав состава, который изображается точкой x , то при понижении температуры из него кристаллизуется сначала вещество A , далее при постоянной температуре в точке e_1 —эвтектическая смесь A и соединение A_2B . Из расплава состава y при постоянной температуре будет кристаллизоваться только вещество A_2B . Из расплава z сначала выделяется чистое AB_2 при понижающейся температуре и в точке e_2 —эвтектическая смесь A_2B и AB_2 при постоянной температуре. Расплавы o дает при охлаждении при постоянной температуре чистое AB_2 , расплав u — сначала при понижающейся температуре — чистое B и далее при постоянной температуре — эвтектическую смесь B и AB_2 .

Отсюда мы видим, что в системе из двух компонентов при изобарном (при постоянном давлении) охлаждении в конечной точке может получаться всегда только одно из возможных чистых веществ или соединений на ряду с эвтектикой, и никогда не получаются одновременно несколько.

Приведенный выше рисунок 42 сделан в предположении, что из всех возможных соединений каждое может быть получено в чистом виде и обладает настоящей (конгруэнтной) точкою плавления. Но может случиться, что вещество разлагается прежде, нежели будет достигнута точка плавления. Так как получающийся расплав будет иметь другой состав, нежели соединение, то говорят о инконгруэнтном плавлении. В таких случаях кривая одного из соединений пересекается кривой точек плавления другого соединения или чистого вещества прежде, чем будет достигнута точка

¹ Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, 40 — 41.

его плавления. Положим, что вещество A_2B претерпевает разложение прежде, нежели оно в чистом состоянии может расплавиться в точке b , и при этом разложении будет выделяться вещество AB_2 на ряду с A . Химическое уравнение представилось бы в следующем виде: $2A_2B = AB_2 + 3A$. Пусть точка плавления вещества AB_2 будет c (рис. 43). Устойчивые точки плавления системы такого рода даются сплошными линиями ae_1 , zc и e_3d . В шести точках этой линии система кристаллизуется с сохранением постоянной температуры, а именно: в точке a выделяется чистое вещество A , в точке e_1 —эвтектика $A + A_2B$, в точке c — чистое соединение AB_2 , в e_3 — эвтектика $(AB_2 + B)$ и в точке d —чистое вещество B , точка z представляет точку разложения, т. е. иначе инвариантную точку, в которой на ряду друг с другом могут существовать твердые A_2B и AB_2 и расплав. Если мы имеем расплав состава y , то сначала выкристаллизуются AB_2 , и точка плавления и состава будут передвигаться вдоль линии cz до точки z . В точке z появится A_2B , расплав будет богаче A ; AB_2 делается поэтому неустойчивым и должно при постоянной температуре перейти в A_2B . Когда этот процесс закончится, то температура и состав будут меняться далее вдоль линии ze_1 . Если бы расплав имел состав x , и мы охладжали бы его, то одновременно могли бы выделяться A_2B и AB_2 , но только в ничтожно малых количествах, так как вследствие этого расплав делался бы более богат компонентом A , чем это отвечает точке z , так что выделившееся сначала AB_2 снова сделалось бы неустойчивым и должно было бы перейти в A_2B . Кристаллизация совершается теперь вдоль линии ze_1 , до тех пор, пока в точке e_1 не начнется кристаллизация эвтектики $A_2B + A$.



Точки b и e_2 будут тоже инвариантными точками, но неустойчивыми (лабильными). Но при некоторых условиях их можно осуществить, если перешагнуть через область устойчивых соединений. b —неустойчивая (лабильная) точка плавления чистого вещества A_2B , e_2 —неустойчивая эвтектическая точка $A_2B + AB_2$. Кратко упомянем еще об изменениях модификаций, которые встречаются в бинарных системах. Явление протекает различно в зависимости от того, происходит ли переход из одной модификации в другую ниже или выше эвтектической температуры.

1. П р е в р а щ е н и е п р о и с х о д и т н и ж е E. Реакция протекает в твердом состоянии.

При U_a происходит переход из одной модификации в другую $A\alpha \rightleftharpoons A\beta$, которому не препятствует B , не реагирующее ни с α , ни с β . Поэтому эта температура превращения относится ко всем концентрациям системы (горизонтальная линия) (рис. 44).

Рис. 43. Значение точек a , e_1 , b , e_2 , c , e_3 , d то же, что на рис. 42, однако b представляет здесь неустойчивую точку плавления, равно и e_2 — неустойчивую эвтектическую точку.

Состояния, отвечающие пунктирной кривой zbe_2 могут быть реализованы только, если перешагнуть через устойчивое состояние.

z — точке разложения по формуле $2A_2B = AB_2 + 3A$.

2. Превращение в присутствии раствора: на кривых растворимости при всех концентрациях системы наблюдаются при температуре превращения переломы, так как каждая твердая фаза имеет свою собственную кривую растворимости.

Исследования над двойными системами будут, напр., следующие: $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. В первой из этих трех систем мог быть установлен ортосиликат Ca_2SiO_4 , соединение, которое в чистом состоянии в природе не встречается, но встречается в изоморфной смеси с соответственной солью Mg в виде монтичеллита. Другое соединение CaO и SiO_2 известно в виде CaSiO_3 (метасиликат), которое встречается в природе в виде волластонита.

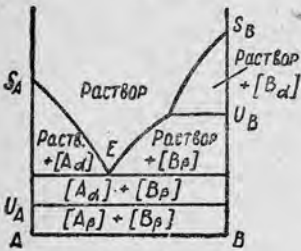


Рис. 44.

Система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ показала присутствие четырех соединений компонентов, а именно: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Третья система дала соединение, отвечающее природной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Приведем еще отношения, господствующие при системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, на которые указывалось еще в главе V (рис. 45). Кроме форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ в природе наблюдается еще четыре модификации $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, которые обозначаются:

- I. Моноклинический магнезиальный пироксен (клино-энстатит).
- II. Энстатит (ромбический пироксен).
- III. Купферит (орторомбический амфибол).
- IV. Моноклинический амфибол.

Из всех этих форм только, повидимому, первая на основании физикохимических данных вплоть до точки плавления является устойчивой, тогда как три другие находятся в отношении монотропии к первой.

Диаграмма давления пара имеет согласно этому форму, показанную на рис. 45.¹

Все три модификации II — IV должны поэтому при повышении температуры перейти в моноклинический пироксен. В природе, наоборот, энстатит встречается чрезвычайно часто, тогда как моноклинический магнезиальный пироксен в чистом виде почти не наблюдается (только в некоторых метеоритах).² Этот факт можно объяснить, если мы рассмотрим удельные веса отдельных модификаций, каковые, согласно данным названных авторов, будут следующие:³

- | | |
|----------|-----------|
| I. 3,19 | IV. 2,85. |
| II. 3,17 | Расплав? |
| III. ? | |

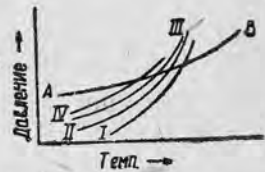


Рис. 45. AB — кривая давления пара расплава. Линии I — IV = кривые давления пара четырех твердых модификаций.

¹ Клиноэнстатит представляет инконгруентно (с разложением) плавящееся соединение в двухкомпонентной системе. Поэтому диаграмма (рис. 45) имеет только приблизительное значение.

² Fouqué et Lévy, Bull. Soc. Minéral., стр. 279 (1881).

³ Allen, Wright и Clement, l. c. 385.

Удельный вес расплава неизвестен, однако он еще меньше, чем для модификации IV. Между I и II существует поэтому чрезвычайно малая разность объема; $\frac{dT}{dp}$ будет приблизительно $= 0$, т. е. кривая давления для точек перехода должна проходить почти вертикально, тогда как между объемом модификации I и расплавом существует очень большое различие. Кривая давления для точек плавления будет поэтому очень сильно наклонена направо, т. е. при сравнительно незначительных давлениях энстатит будет более устойчивая модификация. В глубинных породах энстатит выделится поэтому из расплава как устойчивый продукт. В породах изливания вследствие быстрого охлаждения прекращение выделения более устойчивой модификации само собой понятно.

Литература к главе VI

- B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, II.
 Schenck, Phys. Chemie der Metalle.
 Day и Shepherd, Die Kalk-Kieselsäurereihe der Mineralien. Tscherm. Mitteilungen, 26, 169 (1907).
 N. L. Bowen und J. W. Greig, Journ. Americ. Ceram. Soc., 7, 238—254 (1924). Исследования системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

VII. Влияние давления на системы двух компонентов, порядок выделения в них и форма выделения

До сих пор мы рассматривали процессы, которые могут протекать, когда состоящий из двух компонентов расплав охлаждается при постоянном давлении.

Помимо простоты состава польза от рассмотрения таких систем для понимания природных явлений ограничена еще и потому, что при затвердевании пород процессы не всегда протекают изобарно (при постоянном давлении), но на ряду с понижением температуры меняются и давления. Прежде всего мы конечно часто встречаемся с такими породами, которые после своего образования попали в другие условия давления, чем те, при которых они образовались. И наша задача заключается в том, чтобы узнать, как могут влиять могущие встретиться изменения давления на форму появления породы.¹

Большое влияние давления на появление или непоявление отдельных минералов, напр., тридимита, мы уже рассматривали при однокомпонентных системах. Тогда мы имели возможность пользоваться для нашего рассмотрения плоскостными диаграммами; теперь это более невозможно, так как мы кроме температуры и давления должны еще принимать во внимание и концентрации. Мы применяем поэтому пространственную модель. Модель (рис. 46) и рис. 47, должны пояснить наблюдающиеся здесь отношения. Сначала мы выберем самый простой случай, когда между компонентами не существует никаких соединений ни при высоких, ни при низких давлениях. Передняя сторона модели AEBDC представляет отношения при низких давлениях, A и B—точки плавления обоих чистых ве-

¹ Этот вопрос рассматривался уже Бунзеном [Bunsen. Pogg. Ann., 81, 562 (1850)].

ществ E — эвтектическая точка. Задняя плоскость показывает отношения при высоких давлениях, точка плавления вещества A повышается только незначительно, точка плавления B — относительно сильно с возрастанием



Рис. 46. Модель изменений положения эвтектики в зависимости от давления.

давления, переходя соответственно в точки A' и B' . Благодаря этому меняется и положение эвтектики, назовем его через E' . Линия AA' связывает поэтому все точки плавления A при различных давлениях, линия BB' делает тоже самое для вещества B , линия EE' связывает эвтектические точки в то время, как плоскости $AA'EE'$ и $BB'E'E$ обозначают границы, при которых начинается кристаллизация магм различного состава при различных давлениях.

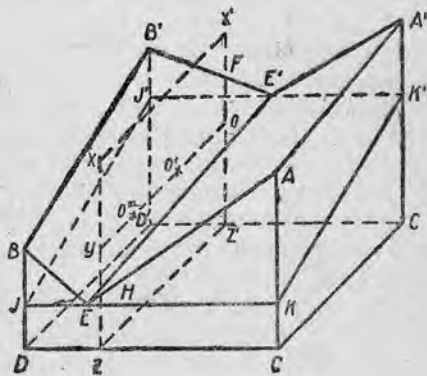
Представим себе прежде всего следующее: при очень высоком давлении, которое должно отвечать задней плоскости модели, начинается охлаждение магмы состава x' . Охлаждение сначала идет изобарно при постоянном давлении. В точке F будут выделяться тогда

кристаллы B , которые постепенно будут расти, пока не будет достигнута точка E' , когда начинает выделяться эвтектика A и B в виде тесной смеси, пока все не затвердеет. Пускай температура спустится ниже до

Рис. 47.

B = т. пл. чист. B при атм. давл.; A = т. пл. чист. A при атм. давл.; E = эвтект. т. при атм. давл.; B' = т. пл. чист. B при выс. давл.; A' = т. пл. чист. A при выс. давл.; E' = эвтект. т. при выс. давл.; EE' = эвтект. линия; $BEE'B'$ = плоск., показ. т. пл. B при перем. сост. и давл.; $AEE'A'$ = плоск., показ. т. пл. A при перем. сост. и давл.; $JKK'J'$ = эвтект. плоск.

Ниже эвтектической плоскости все находится в твердом состоянии. Выше $EKK'E'$ крист. A наход. в равнов. с расплавом. Выше $EJJ'E'$ крист. B наход. в равнов. с расплавом. Выше плоск. $BEE'B'$ и $AEE'A'$ все наход. в жидк. состоянии.



точки z' , после чего произойдет уменьшение давления, линия $z'z$. Тогда мы будем иметь при обычном давлении породу состава z , в которой кристаллы B будут включены в эвтектику $A + B$. Причин к какому либо дальнейшему изменению в этой системе нет, если не появится каких нибудь внешних влияний, как, например, новое повышение температуры, так как вещества A и B устойчивы в соприкосновении друг с другом.

Но может случиться обратное, а именно, магма попадет в места с меньшим давлением, пока она еще находится в жидком состоянии, и

только тогда начнет охлаждаться. Мы изобразим это линией $x'hz$. Все остается тогда в жидком состоянии, пока кривая охлаждения не пересечет точку H . (Мы видим, что последняя точка лежит на кривой затвердевания вещества A). Теперь сначала из расплава будут выделяться кристаллы A и расти, пока наконец в точке E не начнет кристаллизоваться эвтектика A и B . Порода будет после полного охлаждения иметь совершенно другую структуру, чем выше описанная, хотя исходный расплав магмы в том и в другом случае был совершенно один и тот же, и была она получена при тех же самых операциях; разница только в том, что эти операции были проведены в обратном порядке.

Из этого примера мы можем научиться многому. Порядок кристаллизации является функцией не только точки плавления и состава, но и функцией давления. Поэтому не только глубинные и излившиеся породы, но и глубинные породы различных горизонтов при одном и том же химическом составе могут обладать отклоняющимися друг от друга структурами.

Но даже когда все затвердеет, может случиться, если температура не очень сильно понизилась, благодаря внезапному уменьшению давления, частичное расплавление уже застывшей магмы. Перерасплавление затронет прежде всего эвтектику, и при нормальном давлении она снова закристаллизуется, но в другой форме. Пусть состав снова будет выражен через x' . При охлаждении под давлением сначала будет кристаллизоваться B и затем эвтектика AB , температура понизится до точки o ниже эвтектической плоскости $KK'JJ'$. Если теперь произойдет внезапное уменьшение давления, то мы будем двигаться по линии, параллельной линии давления DD' , в точке o' эта линия снова выходит на эвтектическую плоскость, и эвтектика начнет плавиться. В точке o'' линия придет в область полного расплавления. Тут должны были бы расплавиться и кристаллы B . Но если уменьшение давления протекает достаточно быстро, или одновременно с этим уменьшением происходит уменьшение температуры, то это расплавление может и не дойти до конца и ограничиться только округлением ребер, и теперь расплав снова начнет кристаллизоваться, при чем охлаждение пойдет по линии uHz ; сначала произойдет выделение кристаллов A , затем эвтектики A и B .

Получающаяся в результате этого процесса порода будет содержать кристаллы B с округленными ребрами, на ряду с этим кристаллы A и, наконец, эвтектику A и B , или снова расплавленная часть застынет вследствие быстрого охлаждения в стекло, мы получим тогда одни кристаллы с округленными ребрами в стеклообразной основной массе. Такие округленные ребра, которые вызываются частичным вторичным расплавлением часто встречаются в природных породах, и особенно, как можно ожидать, в таких породах, в которых произошло внезапное уменьшение давления, — в излившихся породах. Так, в кварц-порфирах и витрофирах часто встречаются большие, сильно разведенные кварцы и оливины в мелкокристаллической или стеклообразной основной массе (рис. 48 и 49).

Конечно ни в коем случае нельзя утверждать, что единственной причиной позднейшего разъедания ранее выделившихся кристаллов является изменение давления. Ниже мы ознакомимся еще с другою причиною этого явления.

Нужно отметить, что рис. 46 представляет только очень крайний случай. Вообще же для различных силикатных пород значение $\frac{dt}{dp}$ (изменение точки плавления с давлением) меняется относительно незначительно.

Р у з е б у м¹ вычисляет для двух веществ с температурой плавления 1000 и 1200° при допущении, что $\frac{dt}{dp} = 0,03^\circ$ и $0,02^\circ$, и параллельном смещении линий точек плавления, перемещения эвтектики на 10% для 10 000 атмосфер (т. е. около 35 км глубины).



Рис. 48.



Рис. 49.

Ф о г т (Vogt)² считает это вычисление слишком высоким, так как значения для $\frac{dt}{dp}$, которые взяты из измерений Б а р у с а (Barus) слишком высоки.

С другой стороны, предпосылка, что линии точек плавления проходят параллельно друг другу, а также, что они представляют прямые линии, конечно неправильна, а поэтому можно было бы ожидать даже при значительно меньших значениях $\frac{dt}{dp}$ все таки довольно значительных смещений эвтектической линии. З н а ч и т е л ь н о е влияние давления, а в особенности внезапное изменение давления в течение кристаллизации, на порядок выделения ни в коем случае нельзя считать столь мало правдоподобным, как это принимает Ф о г т.

То, что мы установили для простейшей системы из двух компонентов, а именно, что порядок выделения и структура образующейся породы зависят не только от динамических влияний, но и от порядка, в котором они следуют друг за другом, оправдывается еще в гораздо большей мере при более сложных системах, при которых кроме эвтектики могут встречаться также соединения.

Почти само собой разумеется, что некоторые соединения, которые при высоких давлениях устойчивы, при более низких давлениях разлагаются ниже их точек плавления и наоборот. Является ли соединение при возра-

¹ R o o z e b o o m, см. цитированный в начале труд.

² V o g t, Tscherm. Mitteil., 27, 105 и след.

стающем давлении более устойчивым или менее устойчивым, зависит исключительно от отношений объемов и поддается предсказанию на основании правила действия и противодействия. Если сумма объемов обоих компонентов меньше, чем объем возникающего соединения, то давление будет способствовать разложению и наоборот. В таких случаях может случиться, что возникшее при высоком давлении соединение распадается при понижении давления, или что при этом образуются новые соединения. Так в породах, подвергающихся давлению, мы встречаемся чрезвычайно часто с явлением превращения, вызванным давлением—с так называемым динамометаморфизмом. Такому динамометаморфизму обязаны кристаллические сланцы своими минералогическими особенностями (подробнее об этом ниже).

Литература к главе VII

Rozeboom, Heterogene Gleichgewichte, II, 423 — 432 (1904).
J.H.L. Vogt, Silikatschmelzlösungen, II (1904).

VIII. Понятие раствора и твердые растворы

До сих пор мы предполагали, что выделяющиеся из расплава кристаллы не смешиваются друг с другом, что каждый из них представляет отдельную фазу. Теперь мы это предположение отбросим. Если два или несколько химических соединений соприкасаются, то они могут вступать друг с другом в реакцию с образованием или соединений, или растворов. Основным свойством всех растворов является их однородность. При этом безразлично, наблюдается ли эта однородность в кристаллическом, жидком или газообразном состояниях: раствор всегда представляет одну фазу. Равновесия внутри раствора относятся к группе гомогенных равновесий. Компоненты раствора могут более или менее сильно изменять внутри раствора свои относительные количества без нарушения гомогенного характера системы. Растворы являются таким образом гомогенными фазами, которые сохраняют свою гомогенность также при непрерывном изменении их процентного состава.

Наше определение понятия раствора сейчас же говорит нам, какой род твердых систем нескольких компонентов мы должны будем рассматривать как раствор. Несомненно сюда не принадлежат двойные соли, так как хотя здесь компоненты и образуют одну единственную фазу, но они могут соединиться только в определенных стехиометрических отношениях; точно также не можем мы причислять к твердым растворам и различные горные породы, потому что в них в большинстве случаев можно уже простым глазом, но вернее под микроскопом, отчетливо различить отдельные фазы. Но вот изоморфные смешанные кристаллы отлично подходят под наше определение, потому что в известных пределах они могут давать любые смеси, оставаясь при этом все время одной фазой.

Понятие твердого раствора было введено в науку Вант Гоффом и как раз относилось к таким изоморфным смешанным кристаллам. Такие смешанные кристаллы во всех пропорциях могут давать различные

к в а с ц ы , сульфаты двухвалентных металлов Zn, Mn и другие. Но также неизоморфные вещества могут давать твердые растворы. Так, например, углерод растворяется в железе в очень значительных количествах.

Что способность давать твердые растворы имеет очень важное значение при м и н е р а л о о б р а з о в а н и и , легко видеть из рассмотрения таблицы минералов. Здесь мы встретим многочисленные случаи, в которых один элемент может быть замещен другим в переменных отношениях. Существование многих формаций делается возможным только благодаря тому, что они находятся в смеси с другими образованиями, напр., ортосиликат кальция, Ca_2SiO_4 , который в чистой форме в природе никогда не встречается, но в виде монтичеллита встречается в твердом растворе с ортосиликатом магния, Mg_2SiO_4 .

С целью охватить с одной точки зрения и классифицировать разнообразные явления частичного и полного образования смешанных кристаллов попытаемся теперь построить по возможности всеобъемлющую теорию твердых растворов.

Мы будем безусловно придерживаться воззрения, что какое либо вещество, образуя какой либо продукт растворения, обладает той самой формой состояния, в которой является сам продукт растворения. Но в то время как жидкая и газообразная формы постоянны совершенно определены, и имеется только одна форма каждого из этих состояний, ¹ число твердых форм состояния нужно рассматривать как очень большое. Мы видели, что переход в точке плавления совершенно аналогичен точке превращения: в обоих случаях дело идет об изменении формы состояния. По существу твердые формы состояния мы можем подразделить на 32 главные группы, которые отвечают 32 классам симметрии. Каждый из этих классов симметрии можно подразделить согласно симметрии пространственной решетки на многочисленные подгруппы, и каждую из них надо рассматривать как совершенно самостоятельную форму состояния. Каждая подчиняется закону правила фаз, который говорит, что для каждого данного вещества она устойчива только при определенных условиях температуры и давления.

Далее мы знаем, что все известные вещества, поскольку мы их вообще можем получить, при определенных условиях могут существовать в газообразном и жидком состояниях и в виде целого ряда твердых форм, и отсюда можно сделать естественное заключение, что все вещества возможны во всевозможных формах, и если мы не все их можем осуществить, то это зависит только от того, что мы, с одной стороны, не обладаем экспериментальными средствами, чтобы создать необходимые условия температуры и давления, и что, с другой стороны, область существования большинства из этих форм находится по ту сторону точки плавления, т. е. что они лежат в области неосуществимых состояний. Это заключение кажется настолько же правдоподобным, как возможность получения пара углерода или его расплава, существование которых также никогда не удалось экспериментально доказать.

¹ Интересно существование многих изотропных форм у серы, из которых одна обладает меньшим содержанием энергии по отношению к кристаллу. [G. Linsch и E. Korinth, Zeitschr. f. anorg. Chem., 171, 312 — 316 (1928)].

Итак, согласно нашим воззрениям, каждое вещество может кристаллизоваться во всех 32 классах, и каждая из этих модификаций имеет определенную область существования. Для веществ с очень высокой точкой плавления, твердое состояние которых мы можем проследить на большом протяжении, мы уже узнали о существовании довольно большого количества форм состояния. Другие возможные формы состояния не осуществимы, потому что, как упоминалось выше, вещество ранее плавится (разлагается или испаряется), т. е., что они монотропны, и их области устойчивости лежат может быть настолько выше точки плавления, что она не может быть достигнута, даже если переступить через эту область неустойчивости, тем более, что при возрастании температуры явления перехода через области неустойчивых состояний встречаются все реже. Часто некоторые из этих возможных форм состояния могут быть получены путем повышения давления, как это имеет место для воды, где Тамманн¹ путем повышения давления открыл кроме обычной модификации льда еще три другие, из которых одну мы выше подробно рассмотрели. Тот факт, что порядок следования, в котором при полиморфных веществах появляются отдельные агрегатные состояния, будет не один и тот же, не является противоречием против нашего допущения. Кривые давления пара различных форм состояния могут пересекать друг друга и кривую давления расплава под самыми различными углами. Мы знаем многочисленные случаи, где при атмосферном давлении точка кипения вещества лежит ниже его точки плавления. Примером этого может служить мышьяк, моноклинический фосфор, твердая углекислота и другие вещества, которые возгоняются, не плавясь. Здесь тоже можно в большинстве случаев путем повышения давления реализовать жидкое состояние. С другой стороны, как впервые показали Беллатти и Люссана (Bellatti и Lussana),² точка превращения вещества может быть понижена путем растворения в нем другого вещества совершенно подобно тому, как точка замерзания жидкостей. Поэтому возможно, что твердые вещества в форме твердых растворов с другим веществом делаются устойчивыми при температурах, при которых они в чистом состоянии в соответственной модификации неустойчивы.

Для того чтобы получить более наглядное представление о возможных здесь отношениях, представим себе два вещества A и B , из которых оба при какой либо высокой температуре устойчивы в одном и том же классе симметрии. Обозначим соответственную модификацию цифрой 1. Пусть A в этой модификации 1 при низкой температуре t , при которой мы хотим выполнить исследование, будет еще устойчивым, тогда как B при этой температуре будет устойчивым в другой модификации, которую мы назовем цифрой 3. В свою очередь A должно тоже перейти при какой либо температуре, лежащей ниже t , в модификацию 2. На диаграмме рис. 50, в которой по оси ординат отложены температуры, а по оси абсцисс — относительные количества A и B , линия CD должна представлять температуру исследования. Точка b — точка перехода 1-модификации чистого B в 3-модификацию. Точка a точно также будет точкою превращения же, модификации A во 2-модификацию. В 1-модификации A и B мы да вы-

¹ Тамманн, Zeitschr. f. phys. Chem. 72, 609 (1910).

² Atti del R. Inst. Ven. 495 (1891).

высокою
формальное
в минимуме

образовать смешанные кристаллы во всех отношениях. Благодаря присутствию вещества *A* точка превращения вещества *B* в модификацию 3 понижается, совершенно аналогично тому, как точка плавления понижается благодаря присутствию другого вещества. Это понижение выражается линией *be*, точно также благодаря присутствию *B* понижается превращение *A* в модификацию 2 (линия *ae*). *e* представляет собой, как видно, совершенно аналогично эвтектической точке плавления, наиболее низкую точку превращения. Выше линий *ae* и *be* будут устойчивы твердые растворы в 1 форме, ниже линии *be* устойчиво будет *B* в 3 форме, ниже *ae* устойчиво будет *A* во 2 форме. При данной температуре *t* устойчивы будут только твердые растворы *A* и *B*, отвечающие составу не свыше *x* процентов *B*. Более богатые веществом *B* растворы должны распадаться с выделением чистого *B* в 3 модификации. В метастабильном (неустойчивом) состоянии конечно могли бы при этой температуре существовать и более богатые *B* растворы.



Рис. 50. $CD = t^\circ$ исследования. $a = t$. превращ. *A*. $b = t$. превращ. *B*. e = самая низк. т. превращ. $ae =$ кривая т. превращ. *A* при возраст. колич. *B*. $be =$ кривая т. превращ. *B* при возраст. колич. *A*.

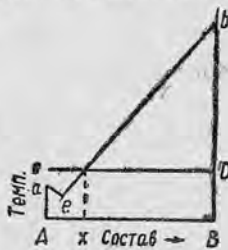


Рис. 51. Значение линий и точек как на рис. 50.

Чем выше вообще точка превращения *B* лежит над температурой *t*, тем больше оно должно содержать *A*, чтобы быть устойчивым в 1 форме при температуре *t* (рис. 51). Если наконец область существования *B* в 1 форме чрезвычайно

высоко лежит над областью существования *A*, то при температуре *t* получение в этой форме твердых растворов *B* в *A* практически становится невозможным. Отсюда мы видим, что спо-

собность при данной температуре давать твердые растворы в измеримых количествах зависит, с одной стороны, от того, способны ли данные вещества принимать в какой либо области температур одну и ту же форму, а с другой стороны—от соблюдения условия, чтобы их переход в несмешиваемые модификации происходил не при слишком различных температурах. Если точка превращения для общей модификации для одного из веществ лежит выше температуры опыта, т. е. если она при этой температуре неустойчива, то в совершенно общей форме можно сказать, что вещества будут смешиваться только частично, совершенно подобно тому, как для жидкостей и газов мы нашли, что полная смешиваемость возможна только там, где оба компонента раствора сами по себе при данных условиях давления и температуры обладают той же формой состояния, как и продукт растворения.

Но так же, как нельзя утверждать, что два вещества, находящиеся при данных условиях давления и температуры в жидкой форме, будут поэтому смешиваться во всех пропорциях, так нельзя утверждать, что это будет и при твердых телах, которые принадлежат к тому же классу симметрии. Таким образом вещества *A* и *B*

даже там, где они в 1-форме устойчивы, могут образовать смешанные растворы только в ограниченных пределах, или даже смешиваться незаметно мало. Далее возможно, что как *A*, так и *B* при данной температуре будут неустойчивы, но что их эвтектика превращения будет лежать ниже этой температуры. В зависимости от обстоятельств, совершенно отказываясь от рассмотрения более сложных возможностей, мы можем различить следующие случаи:

1. Точка превращения обоих компонентов смеси лежит ниже температуры наблюдения.

а) Вещества общей формы обнаруживают полную смешиваемость.

б) Вещества общей формы обнаруживают лишь ограниченную смешиваемость.

2. Точка превращения одного компонента *A* лежит выше, а другого компонента — ниже температуры наблюдения.

а) Общая форма обнаруживает полную смешиваемость.

б) Общая форма обнаруживает лишь частичную смешиваемость, и растворимость *B* в *A* так ничтожна, что точка превращения *A* не может спускаться ниже температуры наблюдения.

в) Общая форма обнаруживает только частичную смешиваемость, и растворимость *B* в *A* так велика, что точка превращения последней спускается ниже температуры *t*.

3. Обе точки превращения лежат выше температуры наблюдения, а эвтектическая точка превращения, наоборот, ниже ее.

а) Наблюдается полная смешиваемость общей формы.

б) Наблюдается частичная смешиваемость общей формы, и только точка превращения одного из веществ спускается ниже температуры опыта.

в) Наблюдается частичная смешиваемость, но обе точки превращения опускаются ниже температуры наблюдения.

Каждый из вышеуказанных случаев схематически изображен на рис. 52.

Случай 1а. Линия *CD* означает здесь, так же как и во всех следующих случаях, линию температуры наблюдения *t*. Точки превращения обоих компонентов *A* и *B*, *a* и *b* лежат, как это было сказано выше, ниже этой температуры, эвтектическая точка превращения *c* — конечно еще ниже. В поле *I*, выше линии *acb*, образование смешанных кристаллов возможно во всех отношениях. В этом поле лежит наша температура, следовательно при этой температуре образование смешанных кристаллов возможно во всех отношениях. В полях *II* и *III*, т. е. при более низких темпе-

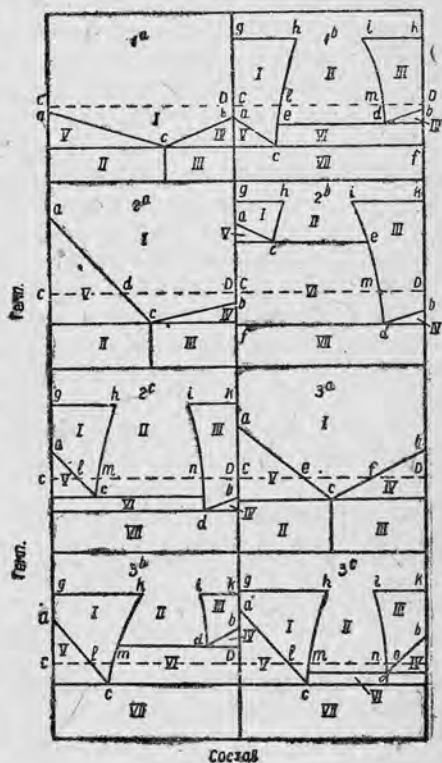


Рис. 52.

ратурах, могут существовать только A в форме 2 и B в форме 3 не смешенными, в полях IV и V — чистое B в форме 3 и чистое A в форме 2, на ряду с твердым раствором.

Случай 1б. Этот случай будет уже несколько более сложным. Пускай линия CD будет снова линией температуры наблюдения. Линии gh и ik обозначают растворимости B в A и A в B при какой-либо более высокой температуре. В интервале hi при этой температуре однородные растворы существовать не могут, они распадаются на гетерогенные смеси ненасыщенных смешанных кристаллов A и B . При понижении температуры гетерогенная область расширяется вследствие уменьшения растворимости (см. рис. 56). Это выражается линиями he и id . В точках l и m эти линии пересекают линию температуры наблюдения. При этой температуре устойчивыми будут: в интервале Cl смешанные кристаллы, богатые A , в интервале Dm смешанные кристаллы, богатые B , а в интервале lm гетерогенные смеси тех и других. При более низких температурах произойдет следующее. Точка превращения 1-й модификации A во 2-ую модификацию понижается вследствие присутствия B от a до c . Более сильного понижения произойти не может, так как в этой точке A будет насыщено B . Совершенно аналогично точка превращения B в 3-ью модификацию спускается от b до d . Значение полей будет следующее: в поле I и III устойчивы будут смешанные кристаллы, богатые A или B , в поле II — гетерогенные смеси тех и других; в поле IV — богатые B , в поле V — богатые A смешанные кристаллы на ряду с чистым B в 3-ей модификации или с чистым A во 2-ой модификации, в поле VI — богатые B смешанные кристаллы на ряду с чистым A во 2-ой модификации и наконец в поле VII — чистое A во 2-ой модификации и чистое B в 3-ей модификации.

Так как значение подразделения на поля в следующих рисунках будет всюду одно и то же, то мы можем в дальнейшем ограничиться обсуждением лишь тех соотношений, которые господствуют при данной температуре t .

Случай 2а. Точка превращения общей модификации для одного из компонентов лежит выше температуры наблюдения. Существует полная смешиваемость общей модификации; этот случай уже обсуждался, к нему относится рис. 50. При температуре наблюдения мы можем ожидать смешанные кристаллы A и B до содержания A , отвечающего точке d . Если состав первоначальных смешанных кристаллов при более высоких температурах будет богаче A , то при температуре t они распадутся на смешанные кристаллы состава d и чистое A во 2-ой форме.

Случай 2б. Здесь во всем интервале St устойчивыми будут только чистое A во 2-ой модификации на ряду со смешенными кристаллами, богатыми B , которые содержат A в количестве, отвечающем точке m , и в интервале Dn — богатые B смешанные кристаллы до максимального содержания A , отвечающего точке n .

Случай 2с. Здесь при температуре t могут существовать чистые кристаллы A во 2-ой форме соответственно отрезку Cl , богатые A смешанные кристаллы в форме 1 с минимальным содержанием B , отвечающим точке l , и максимальным, отвечающим точке m , и богатые B смешанные кристаллы 1-ой формы с максимальным содержанием A , отвечающим точке n .

Случай 3а. Здесь, как не трудно видеть, устойчивы будут смешанные кристаллы в 1-ой форме с минимальным содержанием B , отвечающим

щим точке *e*, и максимальным, отвечающим точке *f*. На ряду с этим только чистое *A* в форме 2 и чистое *B* в форме 3.

Случай 3б. В этом случае при температуре *t* устойчивы будут *A* во 2-ой форме, смешанные кристаллы в 1-ой форме, содержащие минимальное количество *B*, соответственно точке *l*, и максимальное, соответственно точке *m*, и кроме того чистое *B* в 3-ей форме.

Случай 3с. В этом случае, наконец, мы можем ожидать чистое *A* во 2-ой форме, чистое *B* в 3-ей форме, богатые *A* смешанные кристаллы формы 1-ой с максимальным и минимальным содержанием *B*, соответственно точкам *l* и *m*, и смешанные кристаллы, богатые *B* 1-ой формы с максимальным и минимальным содержанием *A*, соответственно точкам *o* и *n*.

Многие встречающиеся в природе случаи твердых растворов, о которых с некоторою долею вероятности можно судить, что они находятся в устойчивом состоянии, могут быть классифицированы согласно рассмотренным возможностям.

Для случая 1а примеры так многочисленны, что пожалуй их вряд ли стоит перечислять: квасцы, сульфаты, двойные сульфаты и много других веществ образуют устойчивые смешанные кристаллы во всех отношениях.

1б будет отвечать тем случаям, где изоморфные вещества только частично смешиваются друг с другом, как это наблюдается при серноокислом и селенокислом бериллии, при азотнокислых калии и таллии и в др. случаях.

Под рубрики 2а и б можно отнести случаи, как уже выше часто упоминалось, ортосиликатов кальция и магния, где чистый силикат кальция устойчив в моноклинической, чистый силикат магния в ромбической модификации, и кроме того смеси ортосиликатов магния и кальция устойчивы в ромбической форме.

Углекислые соли щелочных земель могли бы составить, пожалуй, пример для случая 2с. Здесь повидимому устойчивы:

стронцианит чистый	SrCO_3	ромбический
стронцианит, содержащий кальций	$\text{Sr}(\text{Ca})\text{CO}_3$	»
кальциостронцианит	$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$	»
кальцит	CaCO_3	гексагональный

Для случая 3а мы могли бы иметь пример в группе пироксенов, где таковые, содержащие магний и железо, кристаллизуются в ромбической форме (гиперстен), содержащие марганец в триклинической (родонит) и их смеси в моноклинической (шефферит). Подобным же образом для других случаев 3б и 3с можно будет несомненно найти примеры среди природных или искусственных веществ.

Гораздо разнообразнее будут отношения, когда пары веществ имеют при какой либо температуре не один общий класс симметрии, но несколько, и в пределах каждого из этих классов могут образовывать частично или во всех отношениях твердые растворы. Это случаи, которые обозначаются терминами изодиморфизм или в более общей форме изополиморфизм. Наблюдающиеся здесь отношения очень подробно изучены Р у з е б у м о м, ¹ отсылаю поэтому к этой статье.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 30, 413.

Случай превращения для пары веществ, обладающих общию формой состояния, только в одной модификации был совершенно аналогичен кристаллизации из бинарного расплава таких веществ, которые практически не смешиваются в твердом состоянии, то есть не обладают общей твердой формой состояния. Подобно этому и превращение из одной модификации в другую для кристаллов, смешивающихся во всех отношениях или только частично, протекает совершенно аналогично кристаллизации смешанных кристаллов (смешивающихся во всех пропорциях или только частично) из их частично или во всех пропорциях смешивающихся расплавов. Рассмотрим поэтому здесь некоторые случаи кристаллизации из их расплавов смешанных кристаллов.

Как известно, закон Рауль-Вант-Гоффа (Raoult-van t'Hoff) о понижении температуры замерзания применим только к тому случаю,

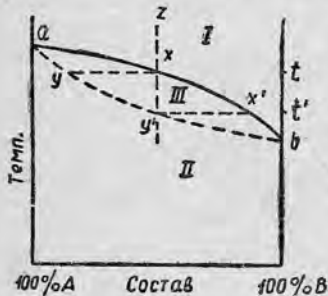


Рис. 53. a —т. плавл. чист. A . b —т. плавл. чист. B . axb —линия начинающ. затвердевания для смесей A и B . ayb —линия кончивш. затвердевания для смесей A и B . Поле I —область полного расплава. Поле II —область полного затверд. Поле III —область частичн. затверд.

Выделяющ. кристаллы все время более богаты A , чем расплав.

когда из раствора выкристаллизовываются только чистые компоненты раствора. Если этого не наблюдается, а, наоборот, компоненты раствора образуют твердые растворы, т. е., если из расплава выделяется единая фаза неоднородного состава, то закон теряет свою силу, в некоторых случаях даже в отношении знака. Смешанные кристаллы образуются при выделении из газообразной, жидкой или твердой фазы. Кристаллы и остаточный раствор имеют состав, меняющийся с концентрацией, который вообще будет не идентичен для обеих фаз, находящихся в состоянии равновесия. Поэтому кривая плавления системы, в которой происходит образование смешанных кристаллов, будет не идентична с кривой затвердевания. Кривая точек плавления или солидуса дает температуры, при которых начинается плавление твердой фазы; точки, в которых начинается выделение смешанных кристаллов, лежат на кривой затвердевания или ликвидуса.

Опыт показал, что при кристаллизации твердых во всех отношениях смешивающихся растворов возможны три случая:

1. Точки плавления смешанных кристаллов лежат между точками плавления чистых веществ.
2. Точки плавления смешанных кристаллов обладают максимумом по отношению к точкам плавления чистых веществ.
3. Точки плавления смешанных кристаллов обладают минимумом по отношению к чистым веществам.

Эти точки плавления обозначим сплошной линией ab рис. 53. Если мы теперь в первом случае будем охлаждать расплав состава z , то он начнет выкристаллизовываться в точке пересечения x . Состав выпадающих смешанных кристаллов ни в коем случае не будет совпадать с составом кристаллизующегося расплава, но они всегда будут богаче, как по к а з а л

самый общий опыт, более высоко плавящимся компонентом. Состав выделяющихся смешанных кристаллов будет более богат содержанием A , он будет отвечать, например, точке y . Вследствие этого расплав должен обедниться A , и его точка плавления должна поэтому передвигаться вдоль линии ab в направлении точки b . Соответственно этому перемещается и состав смешанных кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом, они также обедняются веществом A . Если наконец температура спускается до A' , то смешанные кристаллы состава y' будут находиться в равновесии с расплавом состава x' . Если температура спустится еще ниже, то все затвердеет.

Таким образом расплав, способный к выделению смешанных кристаллов, обладает интервалом плавления, который в этом специальном случае дается температурными точками A и A' ; в течение этого интервала непрерывно меняется как состав смешанного кристалла, так и состав расплава, оба все время обедняются A . Последний из выделяющихся кристаллов должен иметь точный состав первоначальной смеси.

Совершенно то же самое наблюдаем мы при плавлении смешанных кристаллов. Если кристалл состава y' начинает плавиться при температуре A' , то впервые возникающий расплав имеет состав x' , он непрерывно меняется с повышением температуры, пока наконец при температуре A он не достигнет состава, отвечающего первоначальному смешанному кристаллу в то время, как последний из присутствующих кристаллов имеет состав y .

Совершенно ясно, что мы получим совершенно однородные смешанные кристаллы, которые во всех точках будут обладать одинаковым составом только тогда, когда потеря тепла совершается достаточно медленно, и когда кристалл достаточно долгое время будет находиться в соприкосновении с расплавом. Потому что только в этом случае в каждую минуту могло бы устанавливаться равновесие с расплавом. В противном случае на кристалл, более богатый B , будет отлагаться слой, более бедный B и т. д., т. е. его состав будет непрерывно меняться изнутри кнаружи.

В природе мы нередко встречаем такие непрерывно меняющиеся смешанные кристаллы: если охлаждение было не равномерное, но то более быстрое, то более медленное, то состав будет меняться скачками. Возникают слоистые кристаллы, кристаллы с зонарной структурой.

Если мы соединим линией все точки y , которые находятся в равновесии с определенными точками x , то мы получим пунктирную линию ayb , которая на протяжении всего пути лежит ниже линии axb . Вышнее поле I является областью совершенной жидкости, низшее поле II является областью полного затвердевания. Лежащая между ними область III является областью частичного затвердевания.

В случаях, когда встречается максимум и минимум для точек плавления, термодинамика учит, что в максимуме и минимуме состав смешанных кристаллов и расплава должен быть одним и тем же, в остальных точках применимо вышеприведенное правило, что всегда выделяющийся смешанный кристалл будет богаче веществом с более высокой точкою плавления. На это утверждение мы имеем только формальное право, если рассматривать выделяющуюся в максимуме или в минимуме

единую смесь как особое вещество, так что и здесь кривая, дающая состав кристаллов, всегда проходит целиком под кривой, дающей состав расплава (рис. 54 и 55).

Наконец нужно упомянуть еще случаи, где наблюдается только частичная растворимость. Здесь возможны два случая:

Или точки плавления смешанных кристаллов лежат ниже, чем для чистых веществ, или они лежат между точками плавления чистых веществ. Кривая точек плавления таких пар веществ будет во всех случаях неустойчива; так как

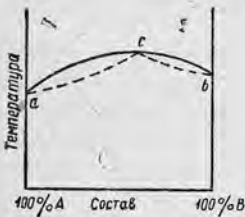


Рис. 54. $a = t. пл. чист. А.$ $b = t. пл. чист. В.$ $acb =$ начало затверд. различн. смесей A и $B.$ ac и cb (пунктиром) = окончание затверд. различн. смесей A и $B.$

Из расплавов, состав которых падает налево от c , выделяются кристаллы более богатые B , из таковых направо от c — более богатые A , чем то наблюдается для расплава.

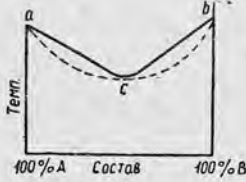


Рис. 55. $a = t. пл. чист. А.$ $b = t. пл. чист. В.$ $acb =$ начало затверд. различн. смесей A и $B.$ ac и cb (пунктиром) = окончание затверд. различн. смесей A и $B.$

Из расплавов, состав которых падает налево от c , выделяются кристаллы более богатые A , из таковых — направо от c более богатые B , чем то отвечает расплаву.

если расплав имеет такой состав, что находящийся в равновесии с ним смешанный кристалл будет насыщен по отношению к одному компоненту, то дальнейшее возрастание содержания этого компонента вызовет появление новой твердой фазы. Данная точка будет поэтому инвариантной (две твердых и одна жидкая фаза, два компонента при данном давлении).

Рис. 56 представляет первый из двух упомянутых случаев. Точки плавления смешанных кристаллов лежат ниже, чем компонентов. Линии ac и cb да-

ют начало затвердевания при переменных количествах A или B в расплаве; линии ad и be — составы смешанных кристаллов, которые находятся в равновесии с кристаллизующим расплавом.

В интервале de смешиваемости не наблюдается. В этом интервале всегда выделяются насыщенные B кристаллы A на ряду с насыщенными A кристаллами B . Так как растворимость с понижением температуры все время убывает, то область гетерогенного состояния изображена раздвигающимися книзу линиями df и eg .

Если мы представим себе теперь расплав состава x , то из него будут выделяться смешанные кристаллы состава y и наконец смешанный кристалл состава y' , если, как мы всегда предполагаем, кристаллы будут иметь время входить в состояние равновесия с расплавом. Если этот смешанный кристалл последнего состава будет продолжать охлаждаться, то он попадет в точке z в гетерогенную область и дифференцируется на кристаллы, богатые A , и кристаллы, богатые B , т. е. на смешанные кристаллы, насыщенные в отношении B и насыщенные в отношении A . Но если расплав имеет состав o , то сначала при охлаждении выделяются смешанные кристаллы, в которых содержание A будет непрерывно возрастать, пока в точке e не будет достигнута граница насы-

щения. В то же время расплав достигнет состава c , и теперь будет кристаллизоваться при постоянной температуре эвтектика богатых A и богатых B насыщенных смешанных кристаллов.

Другой случай, когда точки плавления смешанных кристаллов лежат между точками плавления чистых веществ, изображен на рис. 57. Линии ac и bc имеют то же значение, что на рис. 56, точно также как и пунктирные линии ad и be ; на протяжении отрезка de смешиваемости не будет. Гетерогенная область $defg$ расширяется также и здесь при переходе к более низким температурам.

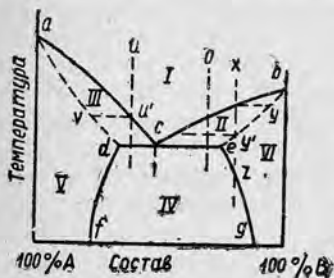


Рис. 56. Область I. Полное плавл. Область II. Богатые B смеш. кристаллы на ряду с расплавом. Область III. Богатые A смеш. кристаллы наряду с расплавом. Область IV. Совершенно затверд. гетерогенные смеси смеш. кристаллов, насыщенных A и B . Область V. Совершенно затверд. однородные, богатые A , смеш. кристаллы. Область VI. Совершенно затверд. однородные, богатые B , смеш. кристаллы. $a = t$. пл. чист. A . $b = t$. пл. чист. B . $ac =$ начало затверд. богатых A смеш. кристаллов. $ad =$ конец затверд. богатых A смеш. кристаллов. $bc =$ начало затверд. богатых B смеш. кристаллов. $be =$ конец затверд. богатых B смеш. кристаллов. $d =$ состав насыщенных B богатых A смеш. кристаллов. $e =$ состав насыщ. A богатых B смеш. кристаллов. $c =$ состав и точка затверд. эвтектики смеш. кристаллов, насыщ. A и насыщ. B .

Типичное различие обоих рассмотренных случаев заключается в том, что в первом случае состав одного рода смешанных кристаллов богаче A , а другого — богаче B , нежели находящийся с ними в состоянии равновесия расплав. Пунктирные линии ad и be идут в первом случае налево и направо от линий точек плавления ac и bc , во втором случае, наоборот, пунктирные линии проходят в обоих случаях направо от линий точек плавления: оба рода смешанных кристаллов будут богаче B , чем расплавы.

Это обстоятельство делает возможным при известных условиях для встречающихся в природе смешанных кристаллов

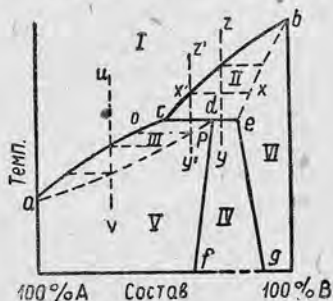


Рис. 57. Значение линий и подразделений полей, как на рис. 56.

с ограниченной смешиваемостью решать, принадлежат ли они к типу I или типу II смешанных кристаллов.

Из бинарного расплава I типа, если он будет богат A , например, будет отвечать точке u , при охлаждении будет выделяться сначала богатый содержанием A смешанный кристалл состава v и к концу в точке c — тесная эвтектическая смесь смешанных кристаллов, богатых A и богатых B . Точно также, если расплав будет богат B , то сначала могут выделяться смешанные кристаллы, богатые B , и затем — эвтектическая смесь.

Из расплава типа II-го (рис. 57), наоборот, если он богат *A*, всегда будут выделяться только смешанные кристаллы, богатые *A*, но никогда не появятся эвтектическая смесь (линия *uv*). Если он будет богат *B*, то могут выделиться или только смешанные кристаллы, богатые *B*, или смешанные кристаллы, богатые *B*, и затем смешанные кристаллы, богатые *A*, но никогда не может появиться эвтектическая смесь обоих.

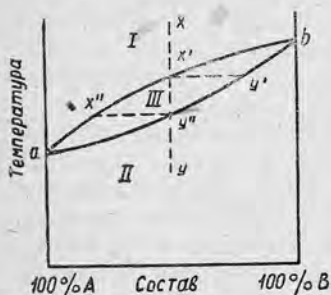


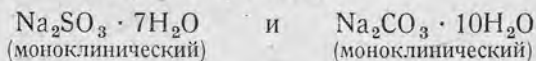
Рис. 58. *a* = т. превр. *A* 1 → 2. *b* = т. превр. *B* 1 → 2. *ax'* *b* = начинающ. превр. 1 → 2 для различных смесей *A* и *B*. *ay''b* закончивш. превращ. 1 → 2 для различн. смесей *A* и *B*. *I* область общей модификации 1. *II* область общей модификации 2. *III* интервал превр. Модификация 1 на ряду с 2.

Последний случай дается линией *z'u'*. Состав смешанных кристаллов в каждый данный момент до окончательного затвердевания дается здесь точками *xedp*. В точке *e* происходит дифференциация на смешанные кристаллы, богатые *B*, состава *e* и богатые *A*, состава *d*, и при дальнейшем охлаждении кристаллизуются только последние, пока их состав не сделается равным *p*.

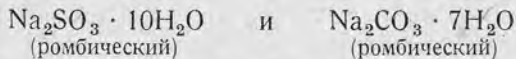
О способности давать твердые растворы в зависимости от химического состава можно подобно тому, как это было для жидкостей, делать только неопределенные допущения.

Очень подробное исследование по этому вопросу находится в цитированном выше труде Бруни (Bruni). Вообще в этом случае к образованию твердых растворов склонны бывают скорее вещества со сход-

ными химическим строением, чем химически несходные. Но с другой стороны, в то время, как многие соли натрия и лития с соответственными солями калия и алюминия не могут давать твердых растворов, совершенно не сходная пара веществ



также как



могут давать ромбические и моноклинические смешанные кристаллы с 10 и 7 молекулами воды в различных отношениях. ¹

Для превращения смешанных кристаллов в другие смешанные кристаллы, как уже было сказано, практически применимо то же, что и для затвердевания или плавления бинарных образующих смешанные кристаллы систем. ² Поэтому мы кратко обсудим только один случай. Пусть на рис. 58 *a* и *b* будут точки превращения веществ *A* и *B*, встречающихся в двух модификациях, которые мы назовем 1 и 2, и в этих обоих модификациях пусть они могут давать смешанные кристаллы во всех отношениях.

¹ Traube, Zeitschr. f. Kristallogr., 22, 143.

² Сравни здесь Nacken, Über die Bildung und Umwandlung von Mischkristallen und Doppelsalzen. Neues Jahrb. f. Min., Beil., 24, 1 (1907).

Точки превращения смешанных кристаллов пусть лежат между таковыми для чистых веществ, и так как система все время будет двухфазная—на сплошной линии $ax'b$.

Состав смешанного кристалла 2-ой формы не будет равен составу смешанного кристалла 1-ой формы, с которым он находится в равновесии, совершенно подобно тому, как кристалл и расплав имеют различные составы. Мы получаем следовательно и здесь вторую линию $ay'b$ под линией $ax'b$. Таким образом получаются три поля: I—область формы 1, II—область формы 2, III—интервал превращения.

Пусть, например, дан смешанный кристалл 1-ой формы состава x , и мы будем охлаждать его, тогда в точке x' он попадет на линию превращения $ax'b$. Он начнет переходить в другую модификацию, и первый полученный при этом смешанный кристалл формы 2-ой будет иметь состав y' .

Далее при продолжающемся охлаждении совершенно подобно тому, как при кристаллизации, состав смешанного кристалла формы 1-ой должен был бы перемещаться по кривой $x'x''$, а состав смешанного кристалла 2-ой формы—по кривой $y'y''$. Но фактически никогда не наблюдается равновесия при превращении смешанных кристаллов. Гораздо чаще встречается случай, что вследствие замедления превращение наступает только тогда, когда температура уже опустится ниже линии $ay'b$, тогда смешанный кристалл может превратиться в другую модификацию, как единое вещество.

Но если превращение будет совершаться в течение интервала превращения, что конечно вполне возможно, тогда сначала произойдет разделение смеси, и это разделение благодаря неподвижности среды после завершения окончательного превращения не может быть снова устранено. В результате получится гетерогенный в своих мельчайших частях смешанный кристалл 2-ой формы, который поэтому будет иметь мутный внешний вид. Само собой понятно, что при таком превращении, когда превращение в известной мере может совершаться только скачками, особенно часто будут встречаться псевдоморфозы образующейся 2-ой формы по первоначальной 1-ой форме.

После того как мы выяснили отношения в бинарной системе, обратимся к конкретному примеру и рассмотрим образование смешанных кристаллов в ряде полевых шпатов. Самый распространенный член этого ряда это калиевый полевой шпат $KAlSi_3O_8$ или $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]KAl$, далее натриевый полевой шпат и наконец известковый полевой шпат $CaAl_2Si_2O_8$ или $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot AlO_2]CaAl$.

Рассмотрим сначала систему **анортит-альбит**, которая была исследована Дей и Алленом (Day и Allen), а также Боуэнном (Bowen). Оба компонента в твердом и жидком состоянии обнаруживают полную смешиваемость. Несмотря на комплексную природу они ведут себя так, как будто они простые вещества. Вследствие полной растворимости в твердом состоянии обе точки плавления в диаграмме связаны сплошной кривой. Эвтектической точки между обоими компонентами не существует. Чем больше будет прибавлено альбита к анортиту, тем ниже будет точка начала затвердевания расплава, пока наконец не будет достигнута точка плавления чистого альбита при 1100° (рис. 59).

Кривая ACB дает начало затвердевания различных расплавов. Сначала всегда выделяется основной полевой шпат, в котором по направлению кнаружи отлагаются более кислые молекулы. Средний состав затвердевшего продукта совпадает с составом расплава. Поэтому для каждой концентрации должно быть дано как начало, так и конец затвердевания. Если мы рассмотрим расплав состава 50 Ab и 50 An или Ab_1An_1 , то точка C (1450°) дает начало затвердевания. Точка D (1287°) отвечает концу процесса затвердевания или началу плавления. Если установить для всех возможных концентраций интервалы затвердевания, то получаются две кривые ACB и ADB , которые нам наглядно показывают ход процесса затвердевания. Проследим теперь ближе ход затвердевания упомянутого уже расплава Ab_1, An_1 . Точка C означает начало затвердевания. Чтобы найти состав выделившегося полевого шпата, проведем через C прямую,

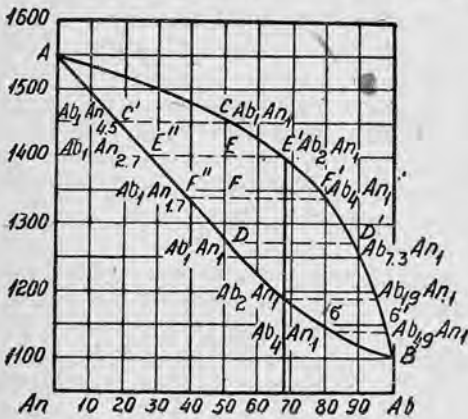


Рис. 59.

параллельную оси абсцисс, которая пересечет кривую точек плавления в C' . Эта точка обозначает концентрацию 18% Ab и 82% An , что отвечает битовниту $Ab_1An_{4.5}$.

Когда температура спустится до 1400° , то благодаря выделению богатого известью плагиоклаза остающийся расплав обогащается натриевым полевым шпатом. Тогда с расплавом E' в состоянии равновесия будет находиться полевой шпат E'' ($Ab_1An_{2.7}$), т. е. основной лабрадорит.

Если расплав охладится до точки F , то состав расплава F будет (Ab_4An_1), и будет выделяться полевой шпат состава $Ab_1An_{1.7}$ (лабрадорит). При температуре D затвердевает остаток расплава, который имел состав $Ab_{7.3}An_1$. Природа выделяющихся соединений при этом зависит от двух факторов: от быстроты охлаждения и от большего или меньшего покоя, который господствует при затвердевании.

Только что описанный случай возможен только тогда, когда выделившиеся кристаллы при охлаждении, вследствие диффузии молекул альбита, могут принимать концентрацию альбита и анортита, отвечающего первоначальному составу расплава. Это однако будет невозможно, когда выделившиеся кристаллы будут удаляться из расплава, или когда скорость охлаждения будет превышать скорость диффузии.

Когда мы охладим, например, расплав Ab_1An_1 до точки F (1340°), то расплав F' и кристаллы F'' будут находиться в состоянии равновесия. Если мы оставим расплав в покое, то кристаллы могут быть удалены механически. Дальнейший ход затвердевания пойдет так, как будто мы даем затвердеть расплаву F' (Ab_4An_1), как первоначальному расплаву. Этот расплав имеет свою точку затвердевания при G (1145°), при чем выделяется олигоклаз Ab_4An_1 . Таким образом мы видим следующее: если продукт кристаллизации остается в расплаве, то как последний про-

дукт выделения, получается лабрадор-андезин $Ab_1 Al_1$, но если удалить первоначально выделившийся лабрадорит, то получается олигоклаз $Ab_4 Al_1$, как последний продукт кристаллизации.

В другом случае при непрерывном перемешивании расплава можно препятствовать отделению кристаллов. Если при этом скорость охлаждения будет сильно повышена, то молекула альбита не будет в состоянии проникнуть до центра кристалла. Следствием этого будет нарастание на ранее выделившийся кристалл оболочек других делающихся все более кислыми полевых шпатов. Дело происходит так, как будто при каждом следующем друг за другом расплаве процесс затвердевания только что начинается. Поэтому при некоторых обстоятельствах в качестве внешней оболочки может образоваться чистый альбит.

Для олигоклазов получается таким образом три условия образования:

1. Медленное охлаждение, полный покой, затем удаление путем ликвации основных плагиоклазов из расплава. С одной стороны получают основные, с другой стороны — кислые плагиоклазы.

2. Медленное охлаждение, менее покойное состояние, отсутствие ликвации кристаллов. Следствием будет образование полевых шпатов среднего состава.

3. Большая быстрота охлаждения, медленная скорость диффузии. В результате получают плагиоклазы с зонарным строением. Внешняя оболочка может состоять из чистого альбита.

Между этими крайними случаями конечно возможны все переходы. Так, например, при затвердевании периоды полного покоя могут чередоваться с периодами энергичного размешивания.

Рассмотрим далее систему **Na-полевой шпат и K-полевой шпат**. Они известны в природе в виде моноклинического ортоклаза или санидина и триклинического альбита, из которых первый содержит меняющиеся количества натриевого полевого шпата, последний — меняющиеся количества калиевого полевого шпата.

В изверженных породах альбит никогда не встречается в чистом виде, но всегда с большим или меньшим количеством анортита в виде плагиоклаза. Мы сначала рассмотрим такие случаи, в которых количество анортита очень незначительно, и можно им пренебречь.

Исследования Фогта привели к убеждению, что пара веществ Na—K—полевой шпат представляет собой прерывающийся ряд смесей, а именно: с минимумом для точек плавления и, соответственно этому, с эвтектикой для смешивающихся кристаллов. Это представление изображено на рис. 60.

Точки *a* и *b*, изображающие точки плавления чистых натриевых и калиевых полевых шпатов, были установлены Дейем и Алленом на искусственных продуктах. Они приблизительно одинаковой величины для обоих веществ и лежат при температурах около 1100° или 1200° — точное определение нельзя привести вследствие очень высокой вязкости расплавов.¹

¹ G. W. Morey и N. L. Bowen [Americ. Journ. of Sc. (5), 4 (1922), 1—21] установили однако в результате недельного нагревания искусственного ортоклаза при 1200° образование лейцита. Согласно этому ортоклаз плавится инконгруентно с образованием лейцита и SiO_2 .

Убеждение, что тут имеется случай частичной смешиваемости с минимумом для точек плавления, получено было Фогтом впервые на основании изучения последовательности кристаллизации полевых шпатов в изверженных породах. Можно найти изверженные породы, в которых выделились сперва ортоклаз и затем альбит (или плагиоклаз), и такие, в которых, наоборот, сперва выделился альбит и затем ортоклаз. Далее на примере пород изливания можно было показать, что выделившиеся

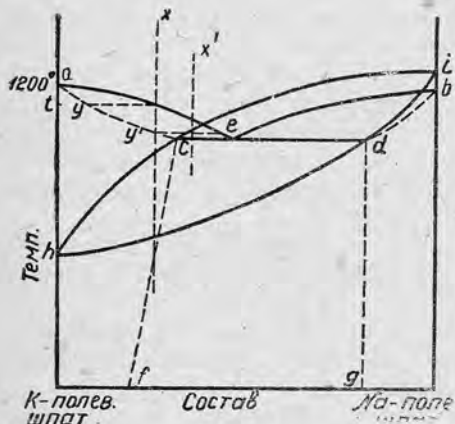


Рис. 60. a — т. пл. ортоклаза. b — т. пл. альбита. e — эвтектика смеш. кристаллов моноклин. полевых шпатов, богатых ортоклазом и триклин. полевых шпатов богатых альбитом. cf и dg — границы смешиваемости. h — т. превращ. монокл. калиевого полевого шпата \rightleftharpoons в триклин. i — т. превращ. монокл. натриевого полевого шпата в триклин. hdi — граница триклин. состояния. hci — граница монокл. состояния. Интервал $hcidh$ = интервал превращений. Т. превращ. i лежит над т. плавл. b , поэтому она не существует.

шпата к 56—60% натриевого полевого шпата (к последнему причислен анортит, содержание которого во внимание анализах не превышает 3%).

Это определяет также, до некоторой степени, точно положение эвтектики для смешанных кристаллов (точка e на рис. 60, около 42 орт.: 58 альб.).

Положение точек c и d , которые показывают границы взаимной смешиваемости, было также приблизительно определено тем, что был установлен состав ортоклазов, выделяющихся из сравнительно богатых натрием горных пород. Для них было получено довольно постоянное отношение 3,5—4 части $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$: 10—12 частей K_2O . Принимая во внимание самые надежные анализы, Фогт приходит к отношению 72% калиевого полевого шпата и 28% натриевого полевого шпата.

ортоклазы были богаче калиевым полевым шпатом, чем то отвечало составу магмы горной породы, и, наоборот, выделившиеся альбиты (или плагиоклазы) были богаче натриевым полевым шпатом, чем то отвечало составу магмы.

По воззрениям Фогта эвтектическую смесь полевых шпатов мы имеем в известном классе полевых шпатов, так называемых криптопертитах. Этот криптопертит представляет собою нечто иное, как приводимый под названиями натронмикроклин, натронортоклаз или анортотоклаз, натриевый полевой шпат, который, по Брёггеру (Brögger), нужно рассматривать не как самостоятельный однородный полевой шпат, но как тесное прораствание альбита и ортоклаза. Отношение натриевого и калиевого полевых шпатов в этих криптоперритах колеблется до некоторой степени в узких границах: около 40—44% калиевого полевого

Совершенно аналогичным образом на основании многочисленных анализов было фиксировано положение точки d при 12% калиевого и 88% натриевого полевого шпата.

Из расплава, имеющего, например, состав x , выделился бы при температуре t ортоклаз (или санидин) состава y , и, наконец, ортоклаз состава y' . Но если бы расплав имел состав x' , то сначала выделился бы ортоклаз и затем эвтектическая смесь ортоклаза и альбита, так называемый криптопертит. Из магмы, богатой натрием, должен был бы выделиться альбит или альбит и криптопертит.

Несомненно вследствие того, что в очень многих случаях не может установиться равновесия между кристаллами и расплавом, что особенно затрудняется при высокой вязкости последнего, могут возникнуть некоторые колебания в ходе кристаллизации.

Первоначально выделившийся ортоклаз состава y может при охлаждении попасть в гетерогенную область $cdfg$. Здесь он должен постепенно дифференцироваться. К этому процессу мы должны отнести образование так называемых микропертитов.

Из этих микропертитов и точно также из непосредственно выделившихся криптопертитов мог бы быть при посредстве растворяющих агентов извлечен альбит и снова отложен в другом месте. Таким образом мы можем прийти к вторичным настоящим альбитам, которые иногда могут совершенно не содержать калия и извести, тогда как в изверженных породах они не встречаются.

Калиевый полевой шпат, который сначала остается, должен был бы равным образом подвергнуться метаморфизму. Если он будет извлечен растворяющими агентами, например, выделяющимися магматическими водами, то он может выделиться из последних при охлаждении, как триклинический микроклин, который, как известно, всегда встречается как продукт пневматолитической фазы образования.

Таким образом калиевый полевой шпат, как упомянуто, может встречаться в двух модификациях — моноклинической как ортоклаз и санидин, и триклинической, как микроклин. Факт, что микроклин образуется как вторичный продукт, т. е. во всяком случае при более низких температурах, может быть с достаточной достоверностью установлен на том основании, что при этой температуре он представляет устойчивую форму состояния. Конечно при некоторых обстоятельствах калиевый полевой шпат может выделиться и вторично, как неустойчивый (лабильный) ортоклаз из теплых растворов.

Натриевый полевой шпат в моноклинической форме не известен. Но тот факт, что моноклинические ортоклазы содержат большие количества натриевого полевого шпата, дает право на заключение, что моноклинический полевой шпат тоже возможен.

Если мы примем, что точка превращения моноклинического калиевого полевого шпата в триклинический лежит ниже точки плавления этого шпата, т. е. что обе эти формы будут энантиотропны, тогда как обе формы натриевого полевого шпата монотропны, т. е. точка превращения лежит выше точки плавления, то это совершенно просто объясняет, почему не встречается чистый моноклинический

натриевый полевой шпат. Точки h и i рис. 60 обозначают точки превращения обоих полевых шпатов. Если мы предположим полную смешиваемость во всех отношениях как для триклинических, так и для моноклинических кристаллов, то линия, проходящая между обеими точками и дающая точки превращения для всех смесей, должна быть сплошной. Но, как мы видели, смешанные кристаллы, превращающиеся в другие смешанные кристаллы, не имеют точки перехода, но дают интервал перехода. Мы получаем следовательно две кривые между h и i , которые, как не трудно показать, должны проходить через точки c и d .

Выше линии hci устойчивы будут моноклинические полевые шпаты, ниже линии hdi —только триклинические и в области $ichdi$ —триклинические на ряду с моноклиническими.

Большая инертность, которая уже наблюдается при кристаллизации из расплава, делается еще более ярко выраженной при явлениях превращения, так что превращений в первичных породах мы совсем не наблюдаем. Но что наше допущение довольно близко к истине, показывает тот факт, что микроклины, которые, нужно полагать, во всяком случае возникли ниже температуры h , обнаруживают часто довольно значительное содержание натрия. Случайное появление иногда очень богатых калием альбитов может быть следовало бы объяснить тем, что кристаллизация, вследствие пересыщения, началась только при низких температурах под линией de , где уже устойчивыми являются относительно богатые калием смеси в триклинической системе.

Нужно обратить внимание на то, что вышеприведенные соображения основаны не на опыте, а исключительно на рассмотрении природных явлений. Но не трудно видеть, что здесь отношения складываются гораздо сложнее. Все изверженные породы содержат на ряду с компонентами полевых шпатов еще большие или меньшие количества кремнезема, слюды и многочисленные примеси. Прежде всего значительную роль играет магматическая вода. Поэтому бесспорно, что вследствие этого картина может быть сильно изменена. Но как бы то ни было эти соображения дают хорошую первую ориентировку.

Согласно наблюдениям, до настоящего момента в системе калиевый полевой шпат—известковый полевой шпат заметной смешиваемости не существует.

Литература к главе VIII

- Bruni, Über feste Lösungen, Stuttgart (1901).
 van t'Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem., 5, 323.
 B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 385 и 413.
 J. H. L. Vogt, Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitteil., 24 (1905), стр. 437 и сл.
 Он же, Silikatschmelzlösungen, I и II.
 Bodländer, N. Jahrb. f. Min. Beil. B., 12, 52 (1899).
 Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Bd. VIII von
 Bredig's Handb. d. angewandten phys. Chemie.

IX. Трехкомпонентные системы

При появлении нового компонента, отношения снова усложняются тем, что система определяется однозначно только в том случае, когда кроме температуры и давления заданы еще концентрации двух веществ, или когда при данных температуре и давлении имеется налицо три фазы.

Любое изменение концентрации двух веществ в системе, состоящей из трех веществ, мы можем только в том случае изобразить на плоском треугольнике, если мы будем считать давление и температуру заранее заданными.

Рисунок на плоскости дает нам изотерму и изобару. Для одновременного изменения температуры мы должны прибегнуть к третьему измерению. Таким образом мы приходим к пространственной модели. Одновременное изменение концентраций, температуры и давления в одной единственной фигуре вообще изобразить нельзя.

Для изображения изменений концентраций при данной температуре и давлении для трехкомпонентной системы мы вообще будем пользоваться не прямолинейными координатами, но равносронным треугольником.

В этом треугольнике мы можем изобразить относительный состав двумя путями. Первый метод, предложенный Гиббсом, состоит в том, что высота треугольника принимается равной общей массе (выраженной в молекулах) и проре всего равной 1 (или 100). Концентрации, в которых каждое отдельное вещество принимает участие в системе, выражаются дробями от общей концентрации. Такая треугольная диаграмма изображена на рис. 61.

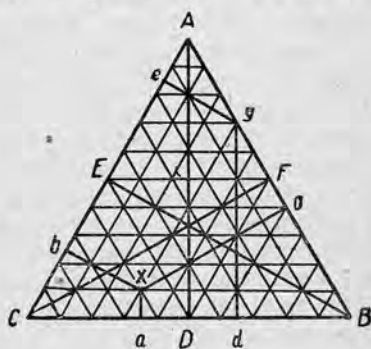


Рис. 61.

Через каждую точку этого треугольника проводятся три высоты, параллельные высотам треугольника, сумма которых равна общей высоте.

Так через точку x проводятся высоты xa , xb и xc , сумма которых равна $xa + xb + xc = h$. Если мы теперь представим себе, что параллельно высоте AD нанесена концентрация вещества A , параллельно высоте BE — концентрация вещества B и параллельно высоте CF — концентрация вещества C в дробях от общей концентрации, то точка x будет отвечать тройной системе состава $\frac{xa}{h}$ грамм-молекул A , $\frac{xb}{h}$ грамм-молекул B , и $\frac{xc}{h}$ грамм-молекул C .

Какая-либо точка y , лежащая на стороне AB , отвечала бы составу $\frac{ya}{h}$ молекул A и $\frac{yb}{h}$ грамм-молекул B и нулю молекул C , т. е. бинарной системе.

Этот род координатной системы хорошо известен петрографам, так как они пользуются им для изображения состава пород по методу **Озанна** (Osann).

Другой способ предложен Рузевумом. Он состоит в том, что длина равностороннего треугольника принимается равной общему количеству, и это количество произвольно принимается за единицу или сто, и концентрации отдельных веществ, принимающих участие в системе, выражаются в дробях от этого общего количества. Какая либо точка внутри треугольника и здесь также изобразит состав тройной системы. Концентрацию отдельных компонентов в этой системе мы найдем, если мы от этой точки проведем линии, параллельные трем сторонам треугольника.

Точка x на рис. 62 изображает систему, в которой присутствует xa грамм-молекул вещества A , xb грамм-молекул вещества B и xc грамм-молекул вещества C на общее количество 100 грамм-молекул.

Чтобы найти точку x , нанесем на одной стороне треугольника, напр., на стороне AB , начиная с B , сначала относительное количество A в тройной смеси. Это будет отрезок Bc , затем относительное количество C , т. е. отрезок cc . Отрезок ca будет отвечать тогда относительному количеству B . Из обеих точек c проведем параллели к сторонам треугольника. Точка пересечения будет искомая точка. Линия cd , проведенная через точку x и какой-либо угол, например C , делит сторону AB , противоположную углу, в том же отношении, как линия ab . Точка d дает нам поэтому

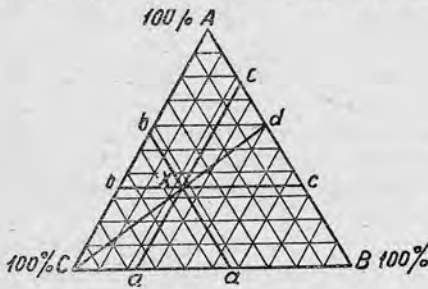


Рис. 62.

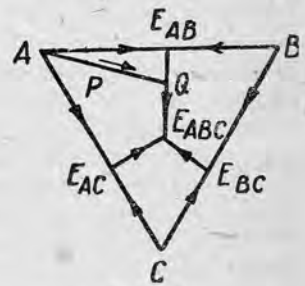
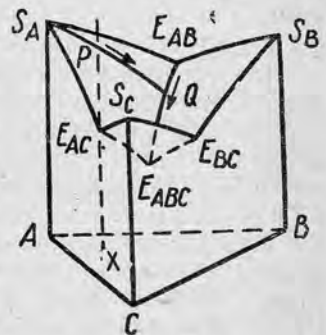


Рис. 63.

прямо отношение двух компонентов системы A и B , перечисленных на 100. Линия, параллельная одной стороне, является геометрическим местом всех точек, в которых концентрация одного компонента и сумма концентраций двух других компонентов остается постоянной, в то время как относительная концентрация двух других компонентов изменяется. Так вдоль линии ac концентрация B остается постоянной, так же как сумма концентраций A и C , в то время как содержание обоих последних от точки a , где $A = 0$, до точки c , где $C = 0$, меняется.

Бинарная система изображается точкой на одной из сторон треугольника. Так точка a изображает точку в бинарной системе $B-C$, точка b — таковую в системе $A-C$ и точка c — в системе $B-A$.

При дальнейшем обсуждении мы будем придерживаться способа изображения Р у з е б у а.

Так как для изображения температурных изменений мы должны будем прибегнуть к помощи третьего измерения, то мы приходим к трехгранной призме как основной форме.

Рассмотрим прежде всего простой случай, когда три вещества не могут давать между собою соединений, и когда исключена возможность образования твердых растворов. Мы приходим тогда к трем двухкомпонентным системам, которые изображены на боковых гранях призмы и которые дают знакомую картину: две точки плавления и одна эвтектика (рис. 63; нижняя часть—проекция на основание).

Так как при прибавлении третьего компонента точки плавления двойной системы понижаются, то понижается и положение бинарной эвтектики, и мы приходим к самой глубокой точке, лежащей внутри фигуры, тройной эвтектике. В этой точке наряду друг с другом существуют три твердых фазы и расплав при определенном давлении, это будет инвариантная точка.

Для того чтобы определить состав в какой-либо точке внутри модели, мы должны только провести перпендикулярную проекцию на основание призмы и, как описано, выше получить состав этой точки.

Если, например, расплав x охлаждается, то в точке P достигается поверхность насыщения для компонента A . Так как A будет удаляться из расплава, то относительные количества B и C будут возрастать, поэтому температура кристаллизации и состав расплава изменяются вдоль кривой APQ . В точке Q наряду с A будет кристаллизоваться и B , кристаллизация протекает от Q к E_{ABC} , где одновременно выпадает остаток всех трех компонентов при постоянной температуре. Совокупность отрезков, показывающих последовательное выделение кристаллов называется путем кристаллизации. Для состава x он состоит из отрезков PQ и QE_{ABC} .

Вследствие возможности образования соединений между отдельными компонентами как бинарных, так и тройных соединений, далее вследствие образования твердых растворов—отношения могут быть гораздо более сложными. Остановившись на отдельных случаях не представляется возможным. Детальных экспериментальных исследований важных для минералогии систем известно пока еще очень немного.

Мы сначала рассмотрим тройную систему известково-калиево-натровый полевой шпат, исследованную Ф о г т о м.

Три относящиеся сюда бинарные системы обладают следующими свойствами: пара известково-натровый полевой шпат обнаруживает смешиваемость во всех пропорциях. Пара калиево-натровой полевой шпат дает только частичную смешиваемость и имеет эвтектический минимум точки плавления. Также для бинарной системы известково-калиевый полевой шпат Ф о г т принимает ограниченную смешиваемость с эвтектическим минимумом. Если мы нанесем три бинарные системы на три боковых плоскости трехреберной призмы, то получим рис. 64. Точки плавления чистых отдельных компонентов A , B , C более или менее точно известны. Точно также ход линии A/B относительно точно установлен. Наконец состав точек E , g , i выведен Ф о г т о м на основании его наблюдений.

Ничего надежного не знаем мы относительно точек h, k, E' . Соединением точек h и g, i и k, E и E' мы получаем линии, которые идут внутри фигуры и имеют следующее значение.

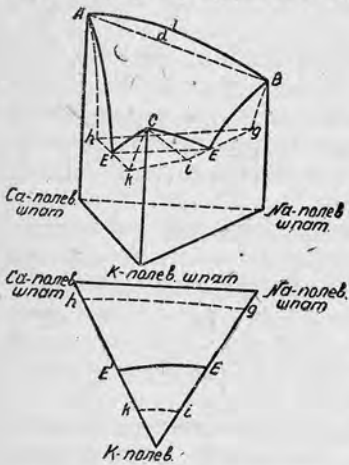


Рис. 64.

Из расплавов, состав которых таков, что при охлаждении приходим в область между EE' и hg , сначала будут выделяться бедные калием триклинические плагиоклазы; из расплавов, состав которых лежит между EE' и ik , сначала будут выделяться моноклинические ортоклазы с незначительной примесью натрового и известкового полевого шпата.

Отношения принимают более наглядный вид, когда мы сделаем вертикальную проекцию на основание призмы. Мы получаем таким образом плоский треугольник, который тремя линиями разделен на четыре поля. Точки i, g, E на рис. 65 известны. Далее ход линий $gh, E'E$ и ik был прослежен до содержания известкового полевого шпата приблизительно в 10%. Соответственная часть линии изображена крестиками.

Остальное течение трех кривых построено на основании вероятности и по этой причине нарисовано пунктиром. Относительно положения

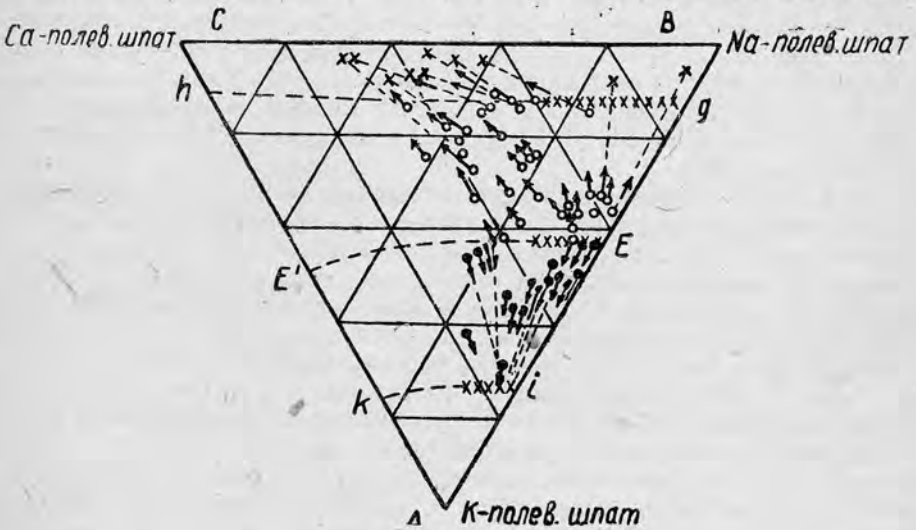


Рис. 65.

точки E' во всяком случае надо принять, что она лежит ближе к A , так как точка плавления известкового полевого шпата значительно выше, чем точка плавления калиевого полевого шпата.

На основании очень богатого аналитического материала различных изверженных пород Фогт вычислил первоначальное содержание извест-

кового, натрового и калиевого полевого шпатов в расплавленной породе и нанес полученные таким образом значения на вышеприведенный треугольник. Из расплавов, состав которых лежит выше линии EE' , сначала должен был выделиться плагиоклаз, а из расплавов, лежащих ниже этой линии, сначала должен был выделиться ортоклаз.

Состав расплавов, из которых фактически получается как первичный продукт выделения ортоклаз, обозначен сплошными точками, а составы, из которых сначала выделяется плагиоклаз, показаны маленькими кружочками. Мы видим, что действительно кружки все лежат выше эвтектической линии EE' , а точки ниже ее.

Если состав расплава отвечает точно эвтектике, т. е. если он лежит точно на линии EE' , то одновременно должен выделяться и плагиоклаз и ортоклаз. Это равным образом происходит при двух расплавах, лежащих на этих линиях. Они обозначены стрелками, расходящимися в двух направлениях.

Состав полевых шпатов, выделившихся первично из расплавов, состав которых падает на поле $EghE'$, должен был бы, если при выделении все время устанавливалось бы равновесие, отвечать точке, лежащей на линии gh . Но если равновесие не устанавливалось, то образующийся плагиоклаз может быть также беднее калием, чем то отвечает этой линии, его состав следовательно может падать на поле $BCgh$. И действительно в этой области мы видим ряд крестиков, которые отвечают составу выделившихся плагиоклазов, более бедных калием.

Совершенно аналогичное относится и к области, находящейся по другую сторону линии EE' . Из растворов, состав которых отвечает какой-либо точке области $EE'ki$, должны выделяться полевые шпаты, в которых максимальное содержание плагиоклазов дается линией ki .

Состав получающегося полевого шпата не показан для всех растворов. Направление, в котором их нужно искать, показано стрелкой. Как видно, выделившийся плагиоклаз всегда содержит больше извести, чем это отвечает составу раствора (стрелки в верхней части рисунка все направлены влево), и, наоборот, ортоклазы всегда беднее известью, чем раствор, из которого они кристаллизуются. Стрелки в нижней части рисунка более или менее сильно отклонены направо.

Сравнительно незначительное содержание извести в горных породах, содержащих полевой шпат, является причиной того, что относительно левой стороны фигуры ничего точного установить было нельзя.

Согласно статической диаграмме состояния Р. Герценберга (R. Herzenberg),¹ двойные системы альбит-анортит и альбит-ортоклаз нужно принимать как сплошные ряды смешанных кристаллов, тогда как в системе ортоклаз-анортит имеется широкий промежуток смешения (рис. 66). Триклинические анортклазы получают при этом образующее выражение чем при изображении Фогта. Гроспиетч (O. Grosspietsch) произвел подробные физические исследования, которые однако не привели

¹ Diss. Kiel (1911).

к определенным решениям относительно тройной смешиваемости полевых шпатов.

Рассмотрим теперь еще случай, когда в тройной системе два компонента смешиваются между собой, а третий с этими двумя не смешивается. Важным для петрографии примером будет система альбит-анортит-диопсид (рис. 67). На этом рисунке изображен тройной разрез в пятикомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$. Экспериментальные исследования взяты у Н. Л. Боуена.¹

Двойная система альбит-анортит была рассмотрена уже ранее.

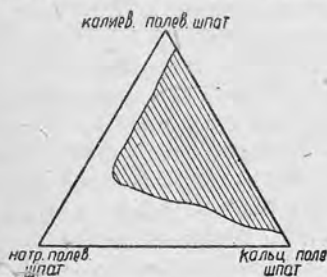


Рис. 66.

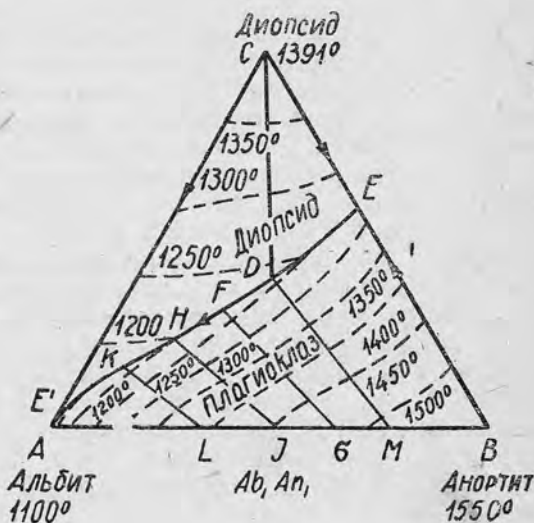


Рис. 67.

Между диопсидом и анортитом существует простой эвтектический ход кристаллизации, а именно, эвтектика лежит при 42 весовых процентах анортита и температуре 1270°. То же отношение показывает система диопсид-альбит, эвтектика которой была установлена приблизительно при 97% альбита и при температуре около 1085°. Для лучшего понимания эти системы изображены в пространственной фигуре (рис. 67а). Рис. 67 дает проекцию на плоскость основания. Мы можем установить, что поверхность выделения состоит из двух частей: в одной части выделяется диопсид, в другой — смешанные кристаллы альбита и анортита. Кривая, разграничивающая эти две части, называется «эвтектической кривой». Сразу бро- сается в глаза, что тройной эвтектики не существует. Далее на диаграмме своеобразно то, что эвтектика между диопсидом и анортитом от при- савления альбита понижается, а эвтектика между диопсидом и альбитом от прибавления анортита, наоборот, повышается.

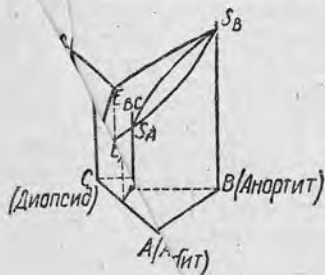


Рис. 7а.

вающая эти две части, называется «эвтектической кривой». Сразу бро- сается в глаза, что тройной эвтектики не существует. Далее на диаграмме своеобразно то, что эвтектика между диопсидом и анортитом от при- савления альбита понижается, а эвтектика между диопсидом и альбитом от прибавления анортита, наоборот, повышается.

¹ Americ. Journ. of Sci., 40, 161 — 185 (1915); Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 23 — 50 (1915).

На диаграмме дан ряд изотерм, отличающихся друг от друга на 50° , и так называемые конъюгационные линии (линии, связывающие соответственные точки обеих твердых фаз).

Представим себе расплав, состав которого дан какою-либо точкой на линии CJ . При охлаждении до соответственной температуры будет выделяться диопсид, и состав непрерывно меняться по направлению к точке D . В этой точке на ряду с диопсидом будет выделяться еще плагиоклаз состава M . При дальнейшем охлаждении состав перемещается в направлении DF , и выделяющиеся полевые шпаты будут соответственно богаче альбитом. В точке H будет последняя стадия кристаллизации, точка H дает состав расплава, соответствующего концу кристаллизации. Если исходный расплав не задан точкою, лежащею на прямой CJ , то конечная температура и концентрация должны быть изображены другою точкою.

Эту систему в части, богатой анортитом, можно сравнить с габброидною магмою, в части богатой альбитом—с диоритовой магмой. Из этого видно, что габброидная магма вследствие гравитационной дифференциации при кристаллизации может постепенно перейти в диоритовую и затем в сиенитовую магму. В согласии с петрографическими наблюдениями, содержание темной составной части, диопсида, все время убывает, когда магма делается более кислой, для полевого шпата наблюдается обратное. Содержание альбита в полевых шпатах увеличивается когда магма переходит к диоритовому составу. Очень интересны следующие числа. При одновременной кристаллизации диопсида и полевого шпата (т. е. вдоль эвтектической линии) весовое содержание выделившегося количества диопсида по отношению к весовому содержанию полевого шпата может меняться от 59% до 3%. Если не принимать во внимание содержание железа и калия, то выделение минералов из расплава, отвечающее средним частям диаграммы, почти совпадает со средним составом диорита [по Д э л и (Daly)]. Диаграмма показывает, что диоритовой или габбровой эвтектики не существует.

Общие замечания о многокомпонентных системах

Переход от двухкомпонентной к трехкомпонентной системе, показал как сильно увеличиваются при этом экспериментальные затруднения. Почти безнадежным кажется толкование четырехкомпонентных систем. Только лишь один состав кватернарной системы, как называют четырехкомпонентную систему, требует три измерения, т. е. пространственную фигуру (тетраэдр). Для температур не остается другой ординаты.

Чтобы распространить все-таки исследование и на эти системы, можно сделать целый ряд упрощений, для того чтобы охватить по крайней мере самое главное в этих явлениях. Приведем вкратце главные упрощения:

1. Колебания в содержании отдельных компонентов в магме ограничено. SiO_2 колеблется между 75% и 40%.
2. Вследствие изоморфизма некоторые компоненты можно пропустить. Например, заменить друг другом мо^{но}: Al_2O_3 и Fe_2O_3 , FeO и MgO , CaO и Na_2O (последние в плагиоклазе).

3. Ограничивают число свобод; многокомпонентная система благодаря этому делается менее изменчивой и может быть изображена графически.

4. Некоторые сечения многокомпонентных систем ведут себя как двухкомпонентные системы, исследование которых позволяет делать важные заключения.

5. При некоторых условиях в качестве компонентов можно брать не только элементы или окислы, но и самые соединения. Конечно эти соединения должны тогда себя вести как простые компоненты (например, плавиться без разложения).

При этих обстоятельствах надежда, что синтетическая петрография в скором времени приведет к цели, становится более реальной, чем если породы рассматривать только как специальный случай в системах со многими компонентами.

Далее основные породы вследствие большей способности к кристаллизации более подходящи для этих исследований, чем кислые породы, составные части которых кварц, ортоклаз и кислый плагиоклаз нельзя заставить кристаллизироваться из сухого расплава. Правда, известны средства для ускорения кристаллизации, однако применение их вызывает осложнения, которые отсутствуют при сухих расплавах.

Л и т е р а т у р а к г л а в е IX

Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, II³. Gleichgew. 3. Ordnung, стр. 934 и след.

Schreinemakers, Zeitschr. phys. Chemie, томы 1897—1900.

C. R. A. Wright, Proc. Roy. Soc. (1889—1893).

J. H. L. Vogt, Tschermaks Mitteil., 24, 542 (1905); 25, 361 и след. (1906).

Charpy, Contribution à l'étude des alliages.

Boeke-Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, Berlin (1923).

X. Системы с легколетучими компонентами

До сих пор при рассмотрении выделения горных пород из расплавов мы пренебрегали важным фактором, который играет роль в природе. Мы рассматривали так называемые сухие расплавы, расплавы, состоящие исключительно из чрезвычайно высококипящих, не обладавших даже при высоких температурах заметной летучестью составных частей. Однако при процессе затвердевания, который испытывали наши глубинные породы, вопрос идет о расплавах, содержавших летучие составные части не в малых количествах. В качестве таковых первую очередь занимают вода и углекислота.

О том, что действительно находящаяся внутри нашей земли магма содержит большие количества воды и углекислоты, достаточно свидетельствуют вулканические извержения. Многочисленные включения жидкостей в минералы, а именно — в кварце глубинных пород, тоже указывает на то, что затвердевшая магма была насыщена водой.

В то время как в системах, содержащих только труднолетучие компоненты, требуются очень высокие давления, чтобы произвести заметное смещение эвтектических точек, температур плавления и тому подобных,

в системах с легколетучими компонентами изменение давления играет важную роль.

На однокомпонентных системах здесь можно не останавливаться, так как диаграмма давление—температура уже много раз упоминалась.

При двухкомпонентных системах мы выберем один случай, который дает ясное понятие о главных чертах этих явлений в применении к петрографии. Речь будет идти о двухкомпонентной системе с одним летучим компонентом, однако вне области критических явлений. Это значит, что критические температуры легколетучих компонентов будут лежать выше областей плавления труднолетучих компонентов. К применявшейся до сих пор диаграмме температура—

концентрация для двухкомпонентных систем мы должны прибавить еще давление как третью переменную. Таким образом получится пространственная диаграмма, изображенная на рис. 68. Речь пойдет о простой эвтектической схеме кристаллизации без образования смешанных кристаллов. S_A —тройная точка для вещества A (легколетучий компонент). S_B —тройная точка для B . Так как B является труднолетучим компонентом, то упругость пара компонента B в этой точке еще незаметно

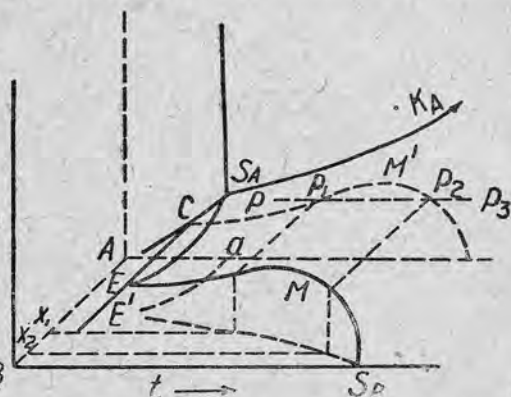


Рис. 68 (по Эрдмансдёрферу).

мала. Кривые выделения в диаграмме tx даны буквами $aE'S_B$ под давлением парообразной фазы. Вдоль кривых aE' и $E'S_B$ можно восстановить перпендикуляры, длины которых будут отвечать соответственным давлениям паров. Тогда получится пространственная кривая $S_A E$, которая отвечает равновесию: твердое A —бинарный расплав—пар A , и пространственная кривая EMS_B , которая представляет равновесие: твердое B —бинарный расплав—пар A . Эти пространственные кривые изображают поэтому линии, отвечающие трем фазам. Из кривой EMS_B следует, что упругость пара насыщенного раствора при M имеет максимум. Далее он быстро падает и в S_B , благодаря труднолетучести B , практически делается равным 0. Своеобразный ход этой кривой обуславливается противоположным действием двух факторов:

1. Содержание B увеличивается в направлении к S_B , поэтому упругость пара падает.
2. С другой стороны, благодаря повышению температуры упругость пара растет.

На пространственной фигуре изображена проекция на плоскость pA . Если мы проследим за изобарой $p-p_3$, начиная от p , то при p_1 достигается линия, отвечающая трем фазам. Если мы будем двигаться дальше по направлению к p_3 , то жидкость состава x_1 перейдет к кипению. Система имеет здесь свою первую точку кипения. Когда в

точке p_2 будет достигнута вторая линия, отвечающая трем фазам, то жидкость состава x_2 сконденсируется. Между p и p_2 в равновесии будет находиться ненасыщенный пар A с B . Если проследить за изобарой от p_3 к p , то при p_2 произойдет отделение одной жидкости. Эта точка называется поэтому второй точкой кипения. Говорят также о ретроградном кипении. На значение этих процессов при затвердевании магмы было уже здесь указано.

Проекция на плоскость tx показывает, что падение кривой $E'S_B$ очень крутое. Разница в точках плавления обоих компонентов очень большая, поэтому температура, при которой выделяется B , сильно понижается от присутствия небольшой примеси A .

Отношения, наблюдаемые при затвердевании магмы, Ниггли (P. Niggli) изобразил очень красивым и наглядным образом (рис. 69). Пусть

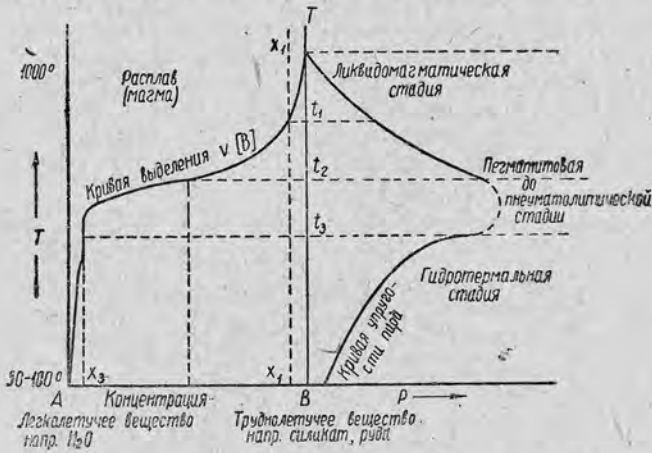


Рис. 69 (по Ниггли).

A будет легколетучий, B —труднолетучий компонент. На этом чертеже (левая сторона) наблюдающиеся отношения изображены в самой простой форме, которую себе можно представить. Пусть A и B не образуют между собой соединений и не дают смешанных кристаллов. B выпадает из расплава всегда как один и тот же минерал. Пусть состав магмы изображается точкой x_1 .

Содержание трудно летучего компонента составляет более 90%. Если охладить такую магму, то вследствие кристаллизации B состав раствора будет меняться вдоль кривой, которая дает довольно плоскую среднюю часть и два крутые конца. Если при охлаждении достигается эта средняя часть, то уже незначительное понижение температуры вызывает сильное изменение химизма раствора. Так как почти все B выкристаллизовывается, то остается раствор, в котором A будет в избытке. Этот вид застывания магмы, который относится к глубинной магме, позволяет различить две главные стадии: 1) приблизительно до температуры t_2 образуются изверженные породы, 2) остающаяся часть обуславливает образование акцессорных минеральных месторождений (между прочим рудных залежей). В переходной стадии образуются пегма-

титовые растворы, которые могут давать все переходы между нормальными горными породами и рудами (см. пологую часть кривой). При дальнейшем охлаждении кривая делается крутой, это значит, что состав мало меняется с понижением температуры. Собственно говоря, на рис. 69 должна была бы появиться эвтектическая точка. Но если мы возьмем воду в качестве легко летучего компонента, то эта точка должна была бы лежать под 0°C и совершенно близко к А. Поэтому для выделения минералов она не имеет значения. Медленно застывшая в глубинах земли магма обнаруживает три стадии кристаллизации:

1. ликвидомагматическую (изверженные породы),
2. пегматито-пневматолитическую (пегматиты),
3. гидротермальную (богатую H_2O).

На диаграмме (рис. 69) главные черты выступают очень хорошо. Правая часть дает диаграмму *PT*. Что давление пара дает максимум

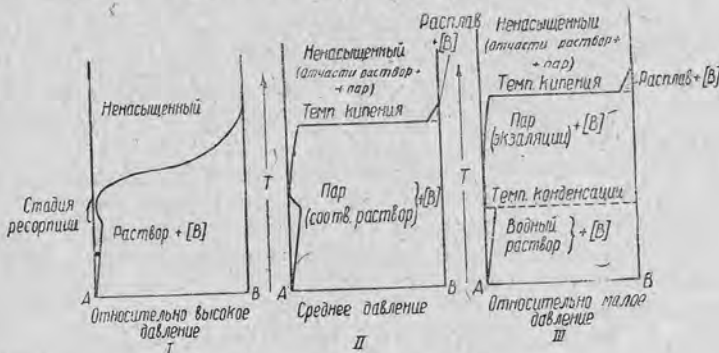


Рис. 70 (по Н и г г л и).

в пневматолитической области, обуславливается накоплением легколетучих компонентов. Н и г г л и показал, что в случае самой крайней разности между летучестью компонентов должна появиться область надкритических явлений (пунктирная часть кривой давления пара).

Раствор находится тогда в флюидном состоянии. Его вязкость показывает минимум, он в то же время и жидкий и газообразный. Отделение пара произойти не может.

Так как растворы различных стадий обладают различными внутренними давлениями, то они с большей или меньшей силой могут вдавливаются в трещины или в соседние горные породы. Если магма застывает на очень больших глубинах, то гидротермальные образования будут отсутствовать, так как такие низкие температуры не достигаются.

Чтобы понять влияние изменения давления и температуры на затвердевание магмы, рассмотрим рис. 70. На рисунке 70 I внешнее давление выше, чем давление паров насыщенных растворов. Этот рисунок отвечает рисунку 69 с той только разницей, что гидротермальная кривая растворимости до некоторой степени имеет обратный ход, так что ранее выделившиеся минералы снова растворяются. Если времени недостаточно, то происходит только частичная ресорпция (обратное растворение) ранее выделившихся минералов.

На рис. 70 II давление будет меньше, чем высшее критическое давление, и больше, чем низшее критическое давление. В этом случае пегматито-пневматолитическая фаза отсутствует. Если происходит небольшое накопление легколетучих составных частей, то раствор начинает кипеть, при чем образуется парообразная фаза, которая из флюидного состояния переходит в гидротермальное. Кипение начинается, когда внутреннее давление P_i становится равным внешнему давлению P_a . Тогда происходит выкристаллизовывание труднокипящего компонента, и выделяется фаза, богатая А. Следует ли обозначить эту фазу как флюид или как пар, зависит от относительного давления насыщения (относительно высокое — флюид, относительно низкое — пар). Если она находится в форме флюида, то она обладает относительно высоким содержанием труднолетучего компонента. Ниггли показал, что при этом могут происходить так называемые дестилляционные процессы, так как магма в природе представляет из себя сложную полинарную систему. Мы имеем тогда не одну точку кипения при определенном давлении, но кипение распространяется на большую или меньшую область давлений, при чем конечно происходит непрерывное изменение в составе отделяющихся фаз (дестиллятов). Также при среднем давлении кривая выделения показывает обратный ход.

Рис. 70 III показывает наблюдающиеся отношения при совсем низком давлении, как это примерно имеет место при вулканических извержениях. Легколетучие составные части отходят в виде газов или паров; только незначительные количества остаются в магме. При более низких температурах они снова конденсируются, и снова делаются возможными явления ресорпции.

Хотя имеются все переходы от плутонического затвердевания магмы до вулканического, как видно из рис. 70, но все-таки собственно плутонический процесс отличается совершенно характерными особенностями от вулканического. Об этом свидетельствует следующее сопоставление:

На большой глубине земли	{	ликвиδοмагматические пегматито-пневматолитические	}	образования
--------------------------	---	--	---	-------------

На средней глубине земли	{	ликвиδοмагматические пегматито-пневматолитические гидротермальные	}	образования
--------------------------	---	---	---	-------------

На незначительной глубине	{	ликвиδοмагматические гидротермальные	}	образования
---------------------------	---	---	---	-------------

Для приведенных здесь отношений природа дает многочисленные примеры.

Что касается до химических отношений, наблюдающихся в остаточных растворах, то Ниггли показал, как в нормальном случае химизма меняется остаточный раствор, и какие парагенетические соотношения наблюдаются между элементами.

Литература к главе X

- Niggli, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma, Leipzig (1920).
 Он же, Versuch einer natürlichen Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagereisätze. (Abh. z. prakt. Geol. u. Bergwirtschaftslehre, I), Halle (1925).
 Ваиг, Chemische Kosmographie, München (1903).

XI. Пневматолитически-гидротермальный синтез минералов

В этой главе мы не можем претендовать на то, чтобы рассмотреть все отдельные случаи пневматолитических процессов и посмотреть, какую пользу в каждом отдельном случае может нам дать учение о равновесии.

Мы удовлетворимся только обсуждением одного случая, а именно — возникновения гренландских криолитов.

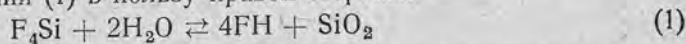
При изложении фактов, касающихся месторождения, образования и сопровождающих минералов, мы будем придерживаться обстоятельного труда Бальдауфа (V. Baldauf).¹

Согласно его указанию, криолит покоится в граните, который заключает криолит в куполообразной форме, и с своей стороны выдается из большой области гнейсов. Криолитовое месторождение было обнажено действием глетчера. Между гранитом и криолитом залегают род пегматита, представляющего из себя массы полевого шпата и кварца крупнокристаллического сложения, в которых кварц иногда достигает весьма внушительных размеров; так отсюда происходит находящийся в Копенгагенском минералогическом институте кристалл кварца, длиной в 1 м и толщиной в 0,6 м. Кроме кварца и полевого шпата этот пегматит содержит еще большие количества слюды и криолита, а также плавикового шпата, сидерита, оловянного камня и многочисленные металлические сульфиды, которые все хорошо окристаллизованы. Сам криолит содержит в виде аксессуарных составных частей оловянный камень, кварц, свинцовый блеск, медный и серный колчедан, сидерит и цинковую обманку, присутствие топаза также было доказано Бёггильдом (Böggild), тогда как турмалин совершенно отсутствует.

Отсюда мы можем нарисовать следующую картину образования криолита.

В пустоты затвердевшего гранита проникают жидкие водные остатки затвердевающей в глубине магмы, согласно воззрению Баура, в значительной степени в виде щелочно-алюминиевых растворов. Еще очень горячие растворы насыщены газами, в особенности фтористым кремнием, который, как мы видели, при высоких температурах устойчив относительно воды.

Эта водная магма начинает в пустом пространстве медленно охлаждаться, что значительно быстрее происходит у верхней более холодной стороны пустот. При этом происходит, как мы помним, смещение равновесия в направлении образования фтористого водорода и кремнекислоты. То-есть, в уравнении (1) в пользу правой стороны:



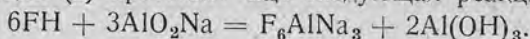
Образующаяся кремнекислота будет, с одной стороны, реагировать с алюминатом щелочи с образованием полевого шпата по уравнению (2):



а, с другой стороны, вследствие пересыщения выкристаллизовываться. Как полевой шпат, так и кварц вследствие медленного выделения будут отлагаться на крыше полости в виде больших кристаллов и таким образом приведут к образованию крупнокристаллического слоя пегматита.

¹ Zeitschr. f. pr. Geol., XVIII, 432 (1910).

Кроме реакции (2) протекает еще следующая реакция:



Таким образом за одно основание борются две кислоты и из них та кислота приводит к образованию соли, которая является наиболее сильной и которая присутствует в большей концентрации. При высоких температурах более сильной будет кремнекислота. При понижении температуры более сильной делается фтористо-водородная кислота.

Одновременно происходит выпадение образующейся кремнекислоты. Поэтому ее концентрация не возрастает, тогда как концентрация фтористо-водородной кислоты все время возрастает, и в той же мере возрастает образование криолита. Наконец наступает момент, когда образование полевого шпата больше не происходит, выкристалливывается только кремнекислота и когда наступает насыщение криолитом, то выкристалливывается кремнекислота вместе с криолитом и наконец только чистый криолит.

Возможно, что насыщение криолитом наступит тогда, когда еще продолжается образование полевого шпата, и тогда мы получаем моновариантную систему (четыре составные части: FH , SiO_2 , AlO_2Na , H_2O при четырех фазах: трех твердых — полевого шпата, кварц, криолит — и одной жидкой). Таким образом в то время как выкристалливывается кварц, криолит и полевой шпат, при понижающейся температуре состав раствора должен меняться: он все время обедняется SiO_2 пока, наконец, не наступит вышеупомянутая точка, в которой выделение полевого шпата более не может происходить.

Такой совместной кристаллизации полевого шпата и криолита обязаны своим происхождением интересные, подобные письменному граниту, прорастания полевого шпата и криолита, как они описаны Б а л ь д а у ф о м.

Легко понять, что при падающей температуре также и другие газы, растворенные в водной магме, как углекислота и сероводород, образуют соединения; точно также образование оловянного камня и титанистых соединений легко объяснить

на основании предыдущего. Именно этот процесс неоспоримо подтверждает взгляд о водном образовании криолита.

Для образования криолита важную роль играет система $\text{NaF} - \text{AlF}_3$. Рис. 71 дает данные опытов Федотьева и Ильинского.¹ Кроме криолита существует соединение $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$.

Приведем также один пример гидротермального образования породы. Е. Б а у р исследовал выделение горных пород из водосодержащих магм. (Система $\text{SiO}_2 - \text{AlO}_2\text{K} - \text{H}_2\text{O}$). Существуют следующие соединения:

- | | | | |
|-----------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Ортоклаз | KAlSi_3O_8 | Альбит | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ |
| Лейцит | KAlSi_2O_6 | Нефелин | $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ |
| Калинефелин | KAlSiO_4 | | |

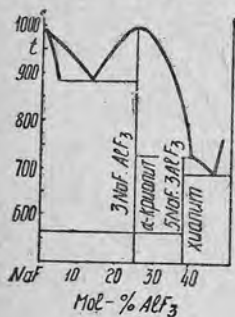
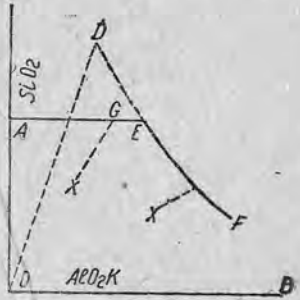


Рис. 71.

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem., 80, 113 (1913).

Сначала мы рассмотрим только наиболее важные соединения, полевые шпаты.

На диаграмме (рис. 72), которая относится к высокой температуре t , мы нанесем по оси ординат концентрации кремнекислоты, а по оси абсцисс направо — концентрации алюмината. ¹ Пусть точка A обозначает насыщение кварцем. Растворимость кварца, по Бауру, мало изменяется от присутствия алюмината калия в растворе, т. е. линия растворимости пойдет по оси абсцисс (AE). Растворимость полевого шпата пусть изображается кривою DEF . Состав полевого шпата представляется линией OD (отношение кремнекислоты к алюминату в полевом шпате равно 3 : 1). Отсюда видно, что чистый полевой шпат в присутствии воды неустойчив, он должен будет разлагаться. Устойчив же он будет при составе раствора, который отвечает избытку компонента B , а именно алюмината калия. Пусть дан раствор, отвечающий точке X . Если мы подвергнем его изотермическому сгущению, то в точке G он встретит линию растворимости кварца, при чем должен будет выпадать кварц, пока состав не достигнет точки E . В этой точке начнется выделение полевого шпата, который будет более богат SiO_2 , чем это отвечает точке E . Поэтому в течение кристаллизации полевого шпата выделившийся кварц будет снова растворяться. Когда он будет совершенно растворен, то вдоль линии EF будет кристаллизоваться только полевой шпат, причем магма будет делаться все более и более основной. Но если будет дан раствор состава X' , то выделяться будет только полевой шпат.



Так как при более низких температурах полевой шпат неустойчив по отношению к воде и каолинизируется с образованием кварца, то Баур делает заключение, что область устойчивости полевого шпата должна расти с повышением температуры и, обратно этому, при низкой температуре должна совершенно исчезнуть.

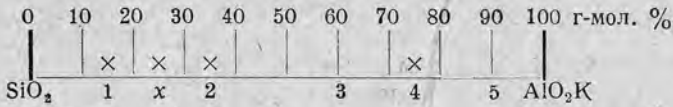
Рис. 72. A = Раствор. чист. SiO_2 . AE = Раствор. кремнекислоты при возрастающих количествах AlO_2K . EF = Растворимость полевого шпата при изменяющ. количествах алюмината калия и кремнекислоты. DO отвечает составу полевого шпата.

Если мы перейдем поэтому к пространственной модели (рис. 73), то последняя должна принять форму, аналогичную только что рассмотренной диаграмме (рис. 72). Область полевого шпата изображается поверхностью, острием спускающейся по направлению к низким температурам. Возможно, что сверху эта область ограничена лейцитовым полем, а снизу — полем калиевого нефелина, но ничего определенного об этом неизвестно. Чтобы узнать что-нибудь о границах поля полевого шпата, Баур нагревал смеси кремнекислоты и алюмината калия с водой при 520° в стальной бомбе.

Если мы на прямую линию нанесем справа грамм-молекулы AlO_2K , а слева — грамм-молекулы SiO_2 , то точка x дает нам состав ор-

¹ Более подробно об изотермической диаграмме см. главу XII.

токлаза. Точки 1, 2, 3, 4 и 5 отвечают составам исследованных Б а у - р о м смесей.



Микроскопически можно было установить, что произошло образование.

В точке 1 — кварца на ряду с неидентифицируемым кристаллическим веществом.

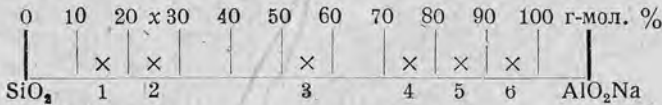
В точке 2 — кварц на ряду с ортоклазом.

В точке 3 — кварц и по преимуществу ортоклаз.

В точке 4 — ортоклаз (на ряду с аморфным основанием).

В точке 5 — ортоклаз (на ряду с аморфным основанием и кристаллами, которые желатинировали с соляной кислотой).

Для расплавов алюмината натрия при составах расплава, отвечающих точкам 1, 2, 3, 4, 5 и 6 приведенной линии, были получены:



В точке 1 — кварц.

В точке 2 — кварц.

В точке 3 — кварц (частично тридимит), альбит (пластинки двойников).

В точке 4 — альбит.

В точке 5 и 6 — альбит наряду с аморфным основанием и кристаллами, которые желатинировали с соляной кислотой.

Из этих измерений повидимому следует, что как альбит, так и ортоклаз в соприкосновении с чистой водой при 520° непостоянны, но делаются постоянными при избытке алюмината щелочей. Для других температур, к сожалению, опыты еще не произведены. Лейцит не мог быть получен; нужно принять, что область его устойчивости лежит при еще более высоких температурах, если он вообще обладает областью устойчивости, что конечно ни в коем случае не необходимо. Во всяком случае здесь нужно заметить, что модель носит предварительный характер. Для количественного представления действительных отношений приведенный экспериментальный материал далеко недостаточен, однако он весьма полезен при освещении различных возможностей.

На основании модели Б а у р а мы можем вывести следующие заключения о продуктах выделения, которые должны получаться из водной магмы кварца и алюмината.

Представим себе прежде всего случай, что богатый кварцем раствор теряет воду при постоянной температуре, как это, например, может случиться, когда давление, тяготеющее над магмой, внезапно разрежается, например, при образовании трещины: тогда прежде всего произойдет насыщение кварцем, и кварц будет выделяться, пока не будет достигнута точка *D* рис. 73. Теперь на ряду с кварцем может кристаллизоваться полевой шпат и заполнить остающиеся между кварцевыми кристаллами пустоты и мы получим породу, обладающую структурой порфира: идиоморфные

кварцевые включения в основной массе кварца и полевого шпата. Если изотермическое затвердевание происходит при температуре, которая лежит внутри интервала превращения, то, как легко видеть, сначала будет выделяться кварц. В точке K' рис. 73 появляется полевой шпат, более богатый содержанием кремнекислоты, чем то отвечает составу магмы, поэтому состав последней будет меняться вдоль линии $K'K$, при чем магма непрерывно обедняется кремнекислотой. Кварц делается неустойчивым и снова должен быть ресорбирован. Эта ресорбция может быть полной или частичной. В последнем случае мы получим породу, которая содержит включения кварца и полевого шпата, из которых первый будет отличаться сильно округленными ребрами. Основная масса будет состоять из полевого шпата. При медленном интрателлурическом затвердевании, где пар не может удаляться, мы будем двигаться по прямой, параллельной T_1T_2 . Тут могут быть два случая: или магма делается настолько богата кремнекислотой, что поле ортоклаза вообще не пересекается, и тогда мы получим только кварц, в то время как алюминат остается в маточном растворе, или прежде всего состав будет отвечать какой-либо

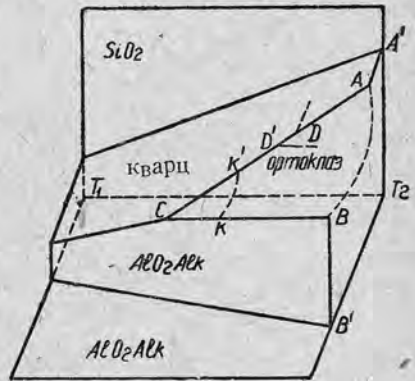


Рис. 73.

точке в поле ортоклаза, тогда последний будет выделяться в первую очередь и расти, в то время как магма будет обогащаться кварцем. В точке D' она выходит из поля ортоклаза, и выделяться будет кварц. Полевой шпат делается неустойчивым и может быть снова ресорбирован. В а у р видит остатки такого ресорбированного полевого шпата в «quartz de corrosion» (кварц коррозии). Структура таких пород была бы ипидиоморфно-зернистая, известная структура гранита.

Если, наконец, при комбинации испарения и охлаждения затвердевание пойдет вдоль линий AC , то одновременно будут выделяться и кварц и полевой шпат, что приведет к панидиоморфному образованию, как оно встречается в жилах аплитов и пегматитов и в особенно однородном виде в письменном граните. В зависимости от скорости процесса затвердевания будет изменяться и величина зерна.

Систему $H_2O - K_2SiO_3 - SiO_2$ подробно исследовал М о р е й (G. W. Morey).

Разложение гидратов

Если два вещества, из которых одно летучее, встречаются вместе в определенном соотношении, то мы будем говорить о соединениях. В специальном случае, когда летучий компонент будет вода, эти соединения будут обозначаться как г и д р а т ы.

Когда мы обезвоживаем изотермически гидрат, то пока он не совсем еще разложился, давление должно оставаться постоянным. Это факт, который само собою вытекает из правила фаз. Такой разлагающийся

гидрат представляет собой систему из двух компонентов и трех фаз, двух твердых (разлагающийся и образующийся гидрат) и одной парообразной. Возьмем, например, обезвоживание хлористого железа при температуре t . Мы исходим из чистого двенадцативодного гидрата (точка А). Давление остается постоянным (p), в то время как двенадцативодный гидрат постепенно разлагается до семиводного гидрата. В тот момент, когда весь двенадцативодный гидрат разложится до семиводного (точка В), давление падает до p' ; при дальнейшем обезвоживании оно снова остается постоянным, в то время как семиводный гидрат разлагается до пятиводного. В точке D мы имеем чистый пятиводный гидрат, давление сразу падает до упругости, соответствующей последнему, p'' , и остается постоянным до F, где вдруг падает до упругости пара четырехводного гидрата p''' , и эта упругость остается снова постоянной, пока четырехводный гидрат не разложится до ангидрита, чтобы в тот момент, когда последний четырехводный гидрат исчезнет, принять значение, равное нулю. Если мы на рис. 74 нанесем по линии ординат давление паров, а по линии абсцисс справа налево — состав в грамм-молекулах воды на грамм-

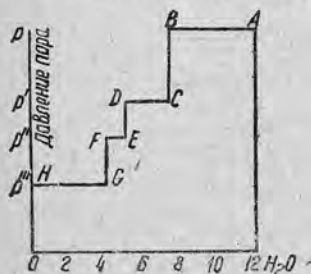


Рис. 74.



Рис. 75.

молекулу соли, то для изотермического обезвоживания гидратов мы получаем подобную лестнице линию ABCDEFGHO. Давление пара меняется скачками при переходе от одного гидрата к другому.

Это скачкообразное изменение не произойдет, если твердое вещество будет в состоянии связывать воду не в

определенных стехиометрических отношениях, но в пределах определенного интервала в непрерывно меняющихся отношениях. Здесь речь идет, согласно нашему определению, о растворе, а именно—о твердом растворе воды и соли.

Такой случай представляют цеолиты. Цеолиты являются кристаллическими водосодержащими силикатами, содержание воды в которых меняется с упругостью водяного пара. Как известно, мы можем систематически обезвоживать цеолиты без того, чтобы менялась их кристаллическая форма, или чтобы они мутнели. Во время всего постепенного процесса обезвоживания они образуют только одну фазу. Вследствие этого система имеет две степени свободы. При постоянной температуре давление может как угодно меняться, и только тогда определяется, когда состав твердой фазы определен. Изотермическое обезвоживание цеолитов представилось бы на диаграмме, подобной рис. 74, сплошной падающей к нулю кривую (рис. 75).

Образование твердых растворов кристаллических солей и воды ни в коем случае нельзя считать редким случаем. Аллен и Клемент (Clement) доказали, что в тремолите вода играет ту же роль, что в цеолитах. Также другие амфиболы, как купфферит, актинолит, глаукофан и другие содержат согласно этим исследованиям массы воды в 1 — 3%.

на которую несомненно надо смотреть как на растворенную воду. При всем том в большинстве случаев смешиваемость будет только относительно незначительная. Такая большая смешиваемость, как у цеолитов, встречается до сих пор только в единичных случаях.

Многочисленные случаи, где аморфные вещества поглощают воду в больших количествах, явления набухания, согласно данному нами определению аморфного состояния, мы конечно не должны сюда причислять. К подробному рассмотрению процессов обезвоживания студней, например, студней кремнекислоты и глинозема, мы еще вернемся в главе XII.

Литература к главе XI

- W. Eitel, Fortschritte d. Mineralogie и т. д., **10**, 157 (1925).
 J. Koenigsberger, Fortschritte d. Mineralogie и т. д., **11**, 41 (1927).
 Boeke-Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie (1923).
 E. Baur, Kosmographie, стр. 77; Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 567.
 G. W. Morey, Zeitschr. f. anorgan. Chem., **86**, 305 (1914).
 F. Rinne, Fortschritte d. Mineralogie. и т. д. **3**, 159, (1913) (цеолиты).

XII. Магматическая дифференциация

После обсуждения общих физико-химических основ науки об изверженных породах займемся химизмом магм и минеральных ассоциаций, отвечающих определенным физическим условиям.

Средний химический состав внешней земной коры до глубины около 16 км, по Кларке и Вашингтону (Clarke и Washington) будет следующий:

SiO ₂ . . .	59,12	FeO . . .	3,80	Na ₂ O . . .	3,84
TiO ₂ . . .	1,05	MnO . . .	0,12	K ₂ O . . .	3,13
Al ₂ O ₃ . . .	15,34	MgO . . .	3,49	H ₂ O . . .	1,15
Fe ₂ O ₃ . . .	3,08	CaO . . .	5,08	P ₂ O ₅ . . .	0,30

Для лучшего сравнения весовые проценты делятся на молекулярные веса компонентов. Таким образом получаются молекулярные числа.

Для этих сравнительных целей очень удобен метод пересчета по Ниггли.

Весовые проценты анализов сначала пересчитываются на молекулярные проценты. Чтобы получить целые числа, умножают на 1000. Все железо пересчитывается на FeO. Затем составляются следующие группы веществ:



Сумма al + fm + c + alk считается равной 100. Из таких же отношений вычисляются молекулярные значения для SiO₂, TiO₂, P₂O₅ и т. д.

¹ Proc. Nat. Acad. Sci., **8**, 108 (1922). Так как изверженные породы составляют свыше 90% состава земной коры, и так как осадочные породы образуются из них, то для этой сводки были применены только анализы изверженных пород.

Таким образом получаются значения si, ti, p и т. д. Например, si вычисляется по следующему уравнению.

Молекулярное число для Al_2O_3 : молекулярное число для $SiO_2 = al : si$.

Важное значение имеют еще следующие числа:

$$\text{отношение калия } k = \frac{K_2O}{K_2O + Na_2O + Li_2O}$$

$$\text{отношение магния } mg = \frac{MgO}{MgO + FeO + MnO}$$

кроме того отношение c : fm.

Перечисление анализа мелафира из Фалькенграбена в Тюрингии:

	Весовые проценты	Молекулярные числа		
SiO_2	48,46	808	808	si = 130
Al_2O_3	15,29	150	150	al = 24
Fe_2O_3	11,10	69	} 285	fm = 46
FeO	2,43	33		
MgO	4,58	114		
CaO	7,04	125	125	c = 20
Na_2O	2,25	36	} 63	alk = 10
K_2O	2,47	27		
H_2O	2,80			
CO_2	2,76		623	100
TiO_2	0,26			k = 0,43
P_2O_5	0,28	4		mg = 0,40
SO_3	0,11	2		ti = 0,64
	<u>99,83</u>			p = 0,32
				e/fm = 0,43

Так как для характеристики горной породы в большинстве случаев бывает достаточно значений si, al, fm, c, alk, и так как этот метод допускает строгое сравнение между различными породами, то он представляет для петрографов особый интерес.

Кроме того можно четыре основных значения al, fm, c, alk изобразить в пространственной модели в виде тетраэдра (рис. 76). Этот метод можно применить как к изверженным, так и к осадочным и метаморфическим породам.

Колебания в химизме изверженных пород наглядным образом дает следующая таблица.

Весовые проценты	Молекулярные числа
SiO_2 между 80 и 30	si между 600 и 50
Al_2O_3 » 0 и 25	al » 0 и 50
Fe_2O_3 » 0 и 13	fm » 0 и 100
FeO » 0 и 15	c » 0 и 50
MgO » 0 и 30	alk » 0 и 50
CaO » 0 и 17	
Na_2O » 0 и 14	
K_2O » 0 и 12	
H_2O » 0 и 7	

Эти границы переступаются очень редко. Колебания обуславливаются молекулярным строением и находятся в зависимости друг от друга. В тетраэдре концентраций числа Ниггли образуют замкнутое поле. Чтобы это ясно показать, через alk -ребра тетраэдра проведем секущие плоскости, которые пересекают ребро c/fm в 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95%. После этого вычерчивают рядом друг с другом две симметрические плоскости (напр., I и X), в виде равнобедренных треугольников, так как отклонения очень незначительны (рис. 77).

При данных значениях температуры, давления и концентрации компоненты магмы образуют единую (жидкую) фазу, в которой господствует однородное равновесие. Если концентрация остается постоянной, но происходит изменение давления и температуры, то на ряду с этим происходит смещение состояния равновесия.

Так как магматические системы чрезвычайно сложны, то наши знания об однородных магматических равновесиях очень скудны. Экспериментальные затруднения тоже очень велики. Нам приходится иметь дело с концентрированными растворами, поэтому более хорошо изученные законы слабых водных растворов к ним безоговорочно не применимы. Во всяком случае твердо установлено, что магматические растворы также частично расщеплены на ионы, но только мы мало знаем о том, до какой степени и каким образом может протекать этот процесс.

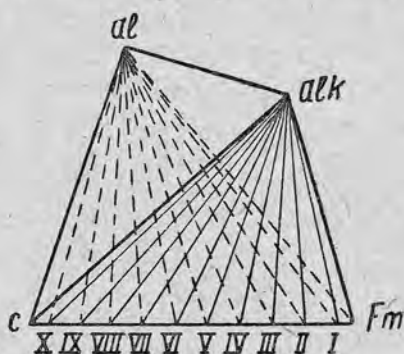


Рис. 76.

Исследования Ниггли над однородными системами с одной газовой фазой дают нам хороший пример для только что указанных отношений. В расплаве углекислых щелочей с SiO_2 при избытке углекислоты и давлении в одну атмосферу SiO_2 и CO_2 связаны со щелочами. Если температура непрерывно меняется, то меняются соответственным образом упомянутые соединения с SiO_2 и CO_2 . Повышение температуры вызывает отщепление CO_2 и изменение содержащихся в расплаве соединений. Прежнее состояние может быть снова восстановлено, если принять соответственные меры.

Вместо SiO_2 может быть применена также TiO_2 . При этом настоящем равновесии, к которому можно притти с обеих сторон, в расплаве всегда имеются определенные молекулы, природа которых зависит от давления и температуры.

Если сравнить друг с другом анализы родственных пород, то в относительном содержании различных окислов наблюдается известная аналогия. В то время как увеличивается содержание Al_2O_3 и щелочей, значения для CaO , MgO и FeO падают. Отсюда сделали заключение о присутствии определенных молекулярных видов в магме.

Однако представляется вероятным, что формы связи меняются с давлением и температурой. Естественно, что для петрографов большой интерес

представляют те молекулы, которые присутствуют непосредственно перед кристаллизацией магмы.

Б р ё г г е р в заключение своих исследований в районе Христиании пришел к выводу, что возможна диффузия соединений в жидком состоянии и что они в основном совпадают с теми соединениями, из которых строятся минералы изверженных пород. Ф о г т высказал противоположные воззрения.

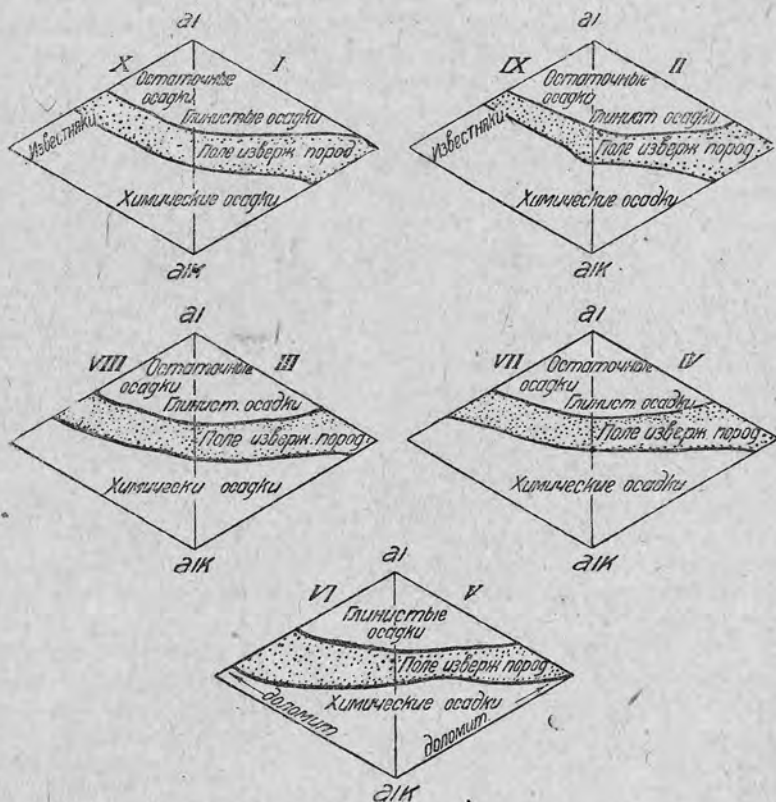


Рис. 77.

По Б р ё г г е р у, следует делать различие между компонентами брутто и нетто, при чем под первыми нужно понимать наименьшее число соединений, которое необходимо принять, а под последними—вообще все присутствующие виды молекул.

Состав изверженных пород довольно хорошо выясняется при допущении следующих брутто-компонентов; действительно повидимому магма состоит только из девяти главных составных частей:

- | | |
|---|--|
| 1. $[\text{SiO}_4]_{\text{K}}^{\text{Al}}$ = Кр (калинефелин) | 4. $[\text{SiO}_4]_{\text{H}}^{\text{Al}}$ = Gl (молекула слюды) |
| 2. $[\text{SiO}_4]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$ = Ne (нефелин) | 5. $[\text{SiO}_4]_{\text{Na}_4}$ = Ns (Na = силикат) |
| 3. $[\text{SiO}_6]_{\text{Ca}}^{\text{Al}_2}$ = Ts (молекула Чермака) | 6. $[\text{SiO}_4]_{\text{K}_4}$ = Ks (K = силикат) |
| | 7. $[\text{SiO}_4]_{\text{Ca}_2}$ = Co (Ca = ортосиликат) |

- | | |
|---|--|
| 8. $[\text{SiO}_4] \text{Fe}_2 = \text{Fa}$ (файялит) | 12. $\text{O}_2 = \text{O}$ (кислород) |
| 9. $[\text{SiO}_4] \text{Mg}_2 = \text{Fo}$ (форстерит) | 13. $[\text{Fe}_2\text{O}_4] \text{Fe} = \text{Mt}$ (магнетит) |
| 10. $\text{SiO}_2 = \text{Q}$ (кварц) | 14. $[\text{Al}_2\text{O}_4] \text{Mg} = \text{Sp}$ (шпинель) |
| 11. $\text{H}_2\text{O} = \text{W}$ (вода) | |

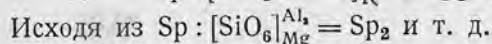
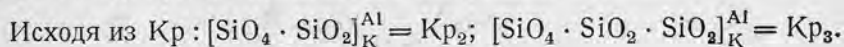
Состав образующих горные породы минералов получается сложением этих компонентов. Вследствие существования девяти химических компонентов какой либо химизм, однозначно определяется самое большее девятью брутто-компонентами.

По Ниггли из 98% безупречных анализов изверженных пород выясняются следующие брутто-компоненты:

- или $\text{Kp, Ne, Ts, Co, Fa, Fo, Q, W, O}$
- или $\text{Kp, Ne, Ns, Co, Fa, Fo, Q, W, O}$
- или $\text{Kp, Ne, Ts, Gl, Fa, Fo, Q, W, O}$

Эти брутто-компоненты можно до некоторой степени определить как прототипы молекулярных видов магмы. В пределах этих прототипов возможны реакции, полимеризации и образование комплексов, при чем могут образоваться молекулы, соответствующие каждой области температур и давления. Правда, магматические растворы представляют собою электролиты, но это обстоятельство не имеет здесь значения. Во всяком случае приведенные компоненты хорошо объясняют ограниченную изменчивость в химизме горных пород.

По Ниггли образование минералов основывается прежде всего на присоединении SiO_2 и образовании двойных солей. Силификация может между прочим происходить следующим образом:



Если мы представим себе магматический раствор при определенных условиях давления, температуры и концентрации, то между компонентами господствует состояние равновесия. При изменении давления и температуры равновесие смещается в пользу определенных брутто-компонентов. Концентрация их тогда возрастает.

Когда магма пересыщается этими компонентами, то соответственный минерал может выкристаллизоваться. С другой стороны, почти во всех минералах наблюдается образование смешанных кристаллов. Поэтому выяснение равновесий, господствующих между различными родами молекул, очень затрудняется.

При охлаждении магматического раствора результирующий состав минералов является поэтому прямым следствием господствующих внутри-молекулярных отношений. Затвердевание магмы происходит, когда растворы вследствие геологических причин попадают на поверхность земли или в верхние части земной поверхности. Обыкновенно в какой либо геологической единообразной области встречаются не только один род пород, но целую серию. Мы имеем основание принять, что эти серии горных пород произошли из первоначально однородной магмы вследствие так называемой «д и ф ф е р е н ц и а ц и и». Такого рода горные по-

роды имеют кое что общее в минеральном и химическом составе. Поэтому геологически однородную область, в которой они встречаются, обозначают, как петрографическую провинцию. Спрашивается, каким образом из однородной магмы могут возникнуть такие разнообразные частные растворы, которые далее при затвердевании дают соответственные горные породы.

Прежде всего можно было бы подумать о магматическом расслоении. Исследования Фогта показали, что содержащиеся в магме сульфиды тяжелых металлов (напр. FeS) при длительном покое магмы могут скопиться в нижней части очага магма. Этот процесс имеет большое значение для образования некоторых рудных месторождений, но не играет роли при ликвидо-магматическом образовании горных пород.

Вообще в очаге магмы, если он находится достаточно близко к поверхности земли и если он обладает большим протяжением, не во всех частях господствуют одинаковые физические условия. Рис. 78 показывает, что давление и температура убывают по направлению к поверхности. Кроме того действует сила тяжести. Таким образом происходит, что в различных частях очага магмы господствуют различные условия равновесия между видами молекул. Вследствие этого делаются возможными смещения концентрации в брутто-компонентах.

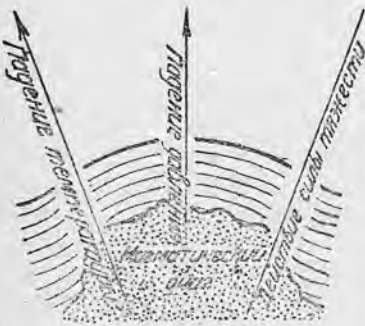


Рис. 78.

Однако исследования показали, что эти изменения концентрации вообще возможны не в широкой мере. Напротив того, два других фактора играют большую роль, при чем они переводят одно-

родную магму в неоднородное тело. Один фактор—это сила тяжести, которая в особенности выступает тогда, когда части магмы, наиболее близко прилегающие к поверхности, начинают кристаллизоваться. В случае, когда дело идет о габброидной магме, прежде всего выделяется Fe-Mg-силкаты (оливин) и основные плагиоклазы. Когда они следуют силе тяжести, вследствие чего они нацело или частично снова растворяются. Благодаря опусканию этих кристаллов расплав обедняется железом, магнием и известью, напротив того, накаплиются SiO_2 и щелочи.

Восстановление прежнего состояния, несмотря на жидкое состояние магмы, более невозможно, так как если бы накопившиеся внизу молекулы диффундировали бы наверх, то вследствие понижения температуры соответственные минералы снова выделились бы, опустились и растворились бы. Можно себе представить, что описанный процесс при некоторых условиях весь протекает в жидкой фазе, образование же кристаллов дает только до некоторой степени к этому повод. Но во всяком случае этот процесс всегда подчиняется законам химического равновесия.

На ряду с действием силы тяжести для магматической дифференциации имеет значение поведение легколетучих составных частей. Как уже упоминалось, легколетучие компоненты образуют с труднолетучими

составными частями магмы легкоподвижные, комплексные соединения, которые очень чувствительны к изменению давления. Они поэтому будут устремляться к местам, где господствует наименьшее давление. Если боковая порода пориста, или в ней присутствуют трещины, то они могут

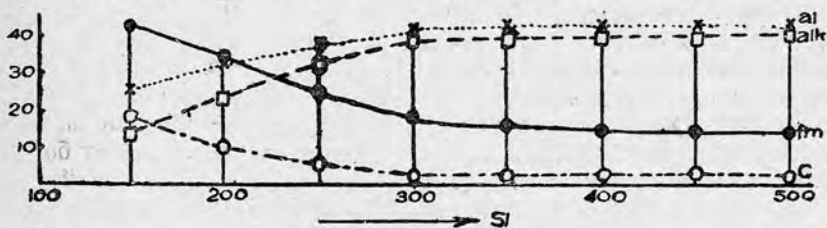


Рис. 79. Нормальная диаграмма ряда известково-щелочных пород (тихоокеанский).

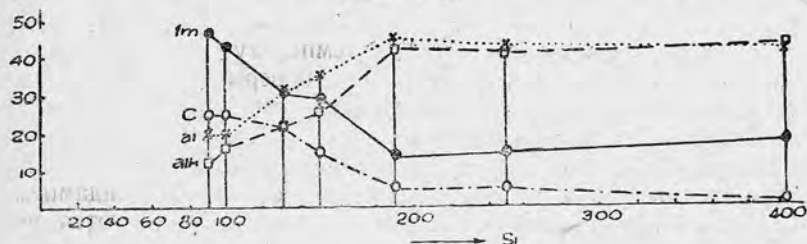


Рис. 80. Нормальная диаграмма ряда натровых пород (атлантический).

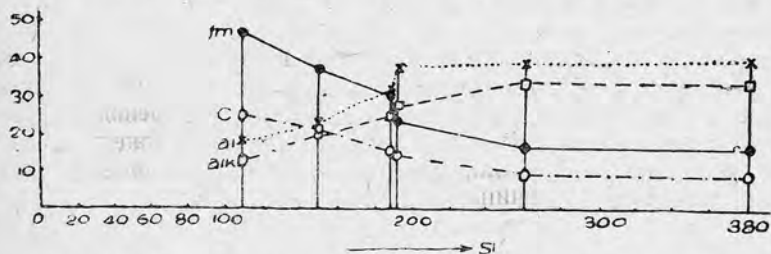


Рис. 81. Нормальная диаграмма ряда калиевых пород (средиземноморский).

испариться, отчего в магме опять-таки могут возникнуть конвекционные токи.

Вследствие изложенных факторов из однородной магмы могут образоваться отдельные растворы различного химического состава.¹ Затверждение до настоящей горной породы происходит или на самом месторождении, или частные магмы переносятся тектоническими процессами в другие части земной коры. Конечно такая частная магма может затем снова дифференцироваться при благоприятных условиях.

¹ Хороший пример смотри у С. Burri (Schweiz. Min. Petr. Mitt. VIII, вып. 2, 374 — 436 (1928)); при образовании описанных здесь пород из Alter Pedroso (Португалия) значительную роль играет гравитационное опускание Na-Fe-силиката (озаннит).

Здесь указывалось только на общее течение дифференциации. В зависимости от химического состава первоначальной магмы и физических условий можно ожидать специальных процессов. Большое значение для дифференциации имеет далее явление вплавления находящихся в соприкосновении с магмой боковых горных пород.

При магматическом цикле часто образуются горные породы в интервале всех возможных содержаний SiO_2 . Если мы хотим сравнить между собою несколько пород, то мы должны вычислить значение для si , al , fm , alk и нанести величины si на ось абсцисс прямоугольной системы координат и прочие значения — на ось ординат. Если соединить затем все значения al , все значения fm и т. д. друг с другом, то получатся характерные кривые, взаимное расположение которых свидетельствует о родственных отношениях.

Бекке (Becke) сравнил породы богемских Миттельгебирге с породами американских Андов, а Н и ггли — очень большое число семейств горных пород на основании их диаграмм дифференциации. Несмотря на разнообразие выявляются три главных типа, которые обуславливаются геологически-тектоническими отношениями. Один ряд наблюдается в Фальтенгебирге (средиземноморский), другой в предгорьях складчатых гор (атлантический ряд, ряд натрия), и третий ряд (ряд средиземноморский, ряд калия) занимает особое среднее положение. Эти обозначения являются признаками только провинциальных отношений, так как, например, на Тихом океане могут встретиться также породы ряда натрия. Лучше всего было бы оставить выражения тихоокеанский и т. д., введенные Бекке для областей крайне различающихся друг от друга Богемских Миттельгебирге и американских Андов (рис. 79 — 81).

Что в областях складчатости встречаются другие ряды пород, чем в областях разломов, обуславливается различными условиями температур и давления. Там и тут господствуют различные условия равновесия и поэтому другие отношения концентрации молекулярных видов. Подробное сравнение диаграмм дифференциации обнаружит еще наверное некоторые закономерности магматической дифференциации.

Литература к главе XII

- C. Burri, *Chemismus und provinzielle Verhältnisse der Gesteine des pazifischen Ozeans und seiner Umrandung*. Diss., Zürich (1926).
P. Niggli, *Gesteins- und Mineralprovinzen*, 1, Berlin (1923).
W. Stark, *Petrographische Provinzen*. Fortschr. d. Min. Petrogr. и т. д., IV, 251 (1914).
H. Jung, *Die chemischen und provinziellen Verhältnisse der jungen Eruptivgesteine Deutschlands und Nordböhmens*. Chem. d. Erde, III, 137 — 340 (1927).
O. H. Erdmannsdörffer, *Grundlagen der Petrographie* (1924).
W. Eitel, *Die Naturwiss.*, 6, 385 и 400 (1918). (Теории дифференциации).
J. H. L. Vogt, *Die physikal.-chemischen Gesetze der magmatischen Differentiation*. Vidensk. Skr., mathem.-naturw. Kl., 1, Nr. 17, 3 (1923).
F. Loewinson-Lessing, *Compt. rend. Congr. Inter. Géol.*, St. Petersburg (1897). 347, (Теории дифференциации).

ХIII. Основы учения о выветривании

(Коллоидная минералогия)

Под влиянием атмосферных агентов и всех действующих на поверхности земли факторов происходит изменение минералов, образовавшихся при других физико-химических условиях, они выветриваются. Уже при охлаждении затвердевшей магмы происходит вследствие неравномерной температуры в различных частях тела горной породы и вследствие неодинакового сокращения объема отдельных минералов сильное растрескивание застывшего массива и образование отдельностей. При этом играют роль следующие факторы:

Изменение объема кварца при превращении (575°).

Изменения температуры днем и ночью (инсоляция).

Проточная вода.

Прибой.

Глетчеры, ветер.

Разрывное действие замерзающей воды (увеличение объема $1/11$) (табл.3).

Эти механическо-термические процессы мы обозначаем, как физическое выветривание.

На ряду с физическими факторами главную роль при выветривании играют химические факторы. Здесь проявляется стремление физико-химических сил приводить к равновесиям, которые по возможности не изменяются. Делается следовательно попытка к образованию устойчивых соединений, которые становятся все менее и менее доступны дальнейшим превращениям и изменениям. Чем сильнее отличались условия при образовании химических соединений, тем более они будут склонны к распаду и переходу к устойчивым соединениям, тем легче они будут «выветриваться».

Нужно теперь исследовать, какие вещества действуют выветривающе. Легко придти к заключению, что все известные нам химически активные агенты должны принимать в этом участие. Повсюду распространенными и главным образом действующими выветривающе соединениями являются вода и углекислота. Приходится принимать в расчет также серную и соляную кислоты.

Для выяснения выветривающего действия этих веществ были поставлены многочисленные экспериментальные исследования. По Раманну (Ramann), действие обоих веществ в начале выветривания различно, практически же приходится принимать во внимание только действие гидроксильных ионов. Вследствие содержания (конечно незначительного) ионов H^+ и OH^- , вода может в зависимости от условий проявлять то кислотные, то щелочные свойства. Сила кислот и оснований зависит от концентрации ионов H^+ или OH^- . Концентрацию водородных ионов выражают в логарифмах объема (литр), содержащего 1 г ионов водорода. Этот показатель водорода обозначают знаком P_H . В каждом водном растворе произведение концентраций водородных ионов и гидроксильных ионов будет постоянным. P_H дает поэтому концентрацию и гидроксильных ионов ($P_H = 7$ отвечает нейтральной реакции, числа ниже 7 относятся к кислотным, выше 7—к щелочным реакциям). Различные кислоты

оказывают одно и то же действие при одинаковых концентрациях водородных ионов. Сильные кислоты в высокой мере диссоциированы на ионы.

ТАБЛИЦА 3
Ход выветривания (по Ниггли)
В зависимости от климата

Физическое выветривание	Химическое выветривание			
от	от			
колебания температуры, мороза, проточной воды, двигающегося воздуха, разрывного действия, растительных частей, горного давления.	<table border="0"> <tr> <td>воды (гидролиз), соляных растворов, атмосферных действий,</td> <td rowspan="2">} окисление карбонатизация растворение, разложение</td> </tr> <tr> <td>действия организмов</td> </tr> </table>	воды (гидролиз), соляных растворов, атмосферных действий,	} окисление карбонатизация растворение, разложение	действия организмов
воды (гидролиз), соляных растворов, атмосферных действий,	} окисление карбонатизация растворение, разложение			
действия организмов				
↓				

I. Остаточные почвы

Засушливые и сырые почвы, отвечающие сухому и сырому климату. Перенесенный материал остатков и не вполне выветрелые обломки горных пород.

II. Механические или кластические осадки

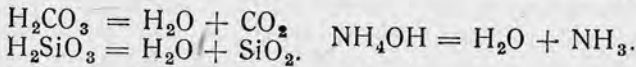
Вынесенный растворами материал образует

III. Химические и биогенные осадки

Слабые и сильные кислоты и щелочи отличаются тем, что свойственное им химическое действие прекращается лишь с израсходованием всех имеющихся ионов, так как молекулы, не расщепленные на ионы, почти отсутствуют.

Слабые соединения, наоборот, дают при дальнейшем распаде молекул малые количества водородных или гидроксильных ионов.

Вторая особенность, которая сообщает кислотам и щелочам свойства слабых соединений, это малая устойчивость. В большинстве случаев происходит распад на воду и неионизированную молекулу



Для процессов выветривания это свойство имеет основное значение, так как обе кислоты, которые приходится здесь главным образом принимать во внимание (CO_2 и SiO_2), отличаются этим свойством.

Кроме водорода и углекислоты выветривающе действуют также циркулирующие в породах растворы солей. Эти растворы стремятся вступить в равновесие с породами, входящими с ними в соприкосновение. Это наилучше достигается тогда, когда растворы относительно мало подвижны. При большой скорости течения растворов достигнутое равновесие снова нарушается. Отсюда вытекает, что на земной поверхности, где солевые растворы легче всего могут циркулировать, наиболее

сильно действует выветривание. Как установили Раманни Юнк (H. Junk) особенно разлагающе на алюмосиликаты действуют смеси растворов солей.

Процессы выветривания еще мало изучены в физико-химическом отношении. Только в вопросе о каолинизации мы до некоторой степени осведомлены. (Г. Штремме и его ученики). Тем не менее исследования до сих пор показали с полной ясностью, что образовавшиеся при выветривании новые вещества нужно признать за «коллоиды». Коллоиды отличаются благодаря малому размеру своих частиц большим поверхностным натяжением.¹ В дальнейшем будет вкратце изложен вопрос о значении равновесия больших поверхностей для минералогии и петрографии.

Если мы сообщим какой-либо системе энергию, совершенно безразлично в какой форме, то энергия этой системы возрастает. Это закон, который сам по себе ясен. Если мы сообщим воде тепло, то она нагревается, т. е. делается более богатой энергией. Если она нагреется до 100°, и мы сообщим ей еще тепло, то она теплее не станет, но перейдет в пар, который будет более богат энергией, чем вода.

Для того чтобы размельчить сплошной кусок какого-либо вещества, нужно приложить работу. Эта работа, правда, в большей части переходит в тепло (теплота трения при измельчении), но некоторая доля идет на то, чтобы преодолеть силу притяжения молекул и отделить частички друг от друга. Тонко размельченное вещество, т. е. вещество с большой поверхностью, должно быть более богато энергией, чем компактное, т. е. вещество с меньшею поверхностью.

Однако каждое вещество стремится с отдачею энергии перейти в состояние с меньшим содержанием энергии, например, пар с потерей тепла — конденсироваться. Это простое следствие испытанного закона действия и противодействия. Большая поверхность тоже, следовательно, должна стремиться уменьшиться. Ртуть, разбрызганная встряхиванием, снова собирается в одну ртутную массу. Свободно висящая жидкость, например, падающая в виде дождя вода принимает форму шариков, потому что шар представляет форму с наименьшей поверхностью.

Свойства поверхностного натяжения мы можем лучше всего изучить на растянутой пленке жидкости, напр., на мыльных пузырях. Если выдуть с помощью трубки такой мыльный пузырь и оставить его, то он сожмется и окажется при этом дующее действие. Сила такого дующего действия, как это легко убедиться, не зависит от степени растяжения пленки жидкости. Причина этого заключается в том, что поверхностное натяжение локализовано в слое, который значительно тоньше, чем самая тонкая пленка жидкости, какую только можно получить. Но правда,

¹ Прежде все коллоиды считали за аморфные вещества, т. е. некристаллические. Исследования с помощью рентгеновских лучей (Дебай-Шеррер) показали, что многие коллоиды состоят из агрегатов ничтожно малых кристаллов, которые обнаруживают ту же пространственную решетку, как и макроскопические кристаллы того же вещества. Другие коллоиды не дают указаний на кристаллическую структуру по отношению к рентгеновским лучам. Можно различить следовательно аморфные и кристаллические коллоиды. Резкой границы однако не провести. При этом играет роль вопрос, до каких пределов можно уменьшать размеры частиц без ущерба для кристаллического характера коллоида.

что поверхностное натяжение от вещества к веществу сильно меняется, — оно является совершенно определенной константой для каждого данного вещества при постоянной температуре.

Известные явления образования мениска жидкостей и подъема в капиллярных трубках являются следствием поверхностного натяжения и могут служить для определения величины последнего.

Поверхность такой жидкости примет таким образом более или менее напряженное состояние.

Если мы представим себе жидкость, смачивающую стекло, помещенную в стеклянный сосуд, то вдоль смоченной стенки сосуда мы имеем такую тонкую пленку жидкости, как только что описанная, которая

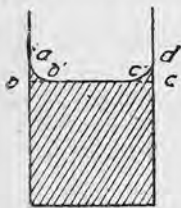


Рис. 82.

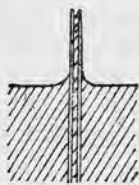


Рис. 83.



Рис. 84.

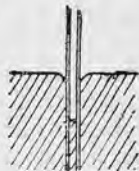


Рис. 85.

стремится сократиться. Вследствие этого она оказывает подъемное действие и придает поверхности жидкости вогнутую форму $ab'c'd$ (рис. 82).

Если мы опустим узкую с обеих сторон открытую трубку в смачивающую жидкость, то вследствие стремления смачивающей жидкости уменьшить свою поверхность весь столбик жидкости подыметя вверх по трубке на некоторое расстояние против силы тяжести, а именно на такую высоту, что вес столба жидкости будет уравнивать это стремление (рис. 83).

Высота, до которой подыметя жидкость, так называемая капиллярная высота поднятия, может поэтому служить для получения величины поверхностного натяжения. Если жидкость не смачивает стенки сосуда, то ее поверхность принимает выпуклую форму (рис. 84), а в капиллярных трубках происходит понижение поверхности жидкости (рис. 85).

Избыток энергии, которым обладает жидкость с растянутой поверхностью по сравнению с таковою для жидкости с возможно малою поверхностью, является произведением ее поверхностного натяжения на величину поверхности, мы называем его энергией поверхности или поверхностной энергией.

В твердых веществах стремление уменьшить поверхность менее бросается в глаза, но тоже на основании вышеизложенного должно иметь место.

Чтобы перейти в сплошной кусок, порошок твердого вещества вообще имеет два пути. Или он может испариться и снова конденсироваться на сплошном куске, или он может раствориться в соприкосновении с растворителем и снова выделиться на сплошном (компактном) куске. Поэтому форма с большой поверхностью должна иметь также большую растворимость и большую упругость пара, как мы это установили в совершенно общей форме для форм, более богатых энергией по сравнению

с формами, менее богатыми энергией, в главе IV на стр. 30. Это предположение многократно было проверено на опыте.

Системы с повышенным содержанием энергии обладают вообще свойством повышенной способности к реакциям. Так, вода более способна к реакции, чем лед, пар более способен, чем вода, горячая вода более способна к реакциям, чем холодная вода, и поэтому не удивительно, что поверхность, которая согласно предыдущему обладает повышенным содержанием энергии по сравнению с внутренними частями системы, также более способна к реакциям.

Блестящий кусок платины, внесенный в атмосферу водорода, поглощает его только немного; мелкораздробленная платиновая чернь, наоборот—чрезвычайно много. Если мы замкнем аммиачный газ ртутью и поместим в этот аммиачный газ кусок сильно пористого костяного угля, то аммиачный газ исчезнет почти нацело, и ртуть выполнит все пространство. Мы говорим, что водород адсорбируется платиной, а аммиак—углем. Адсорпция является реакцией поверхности. Она является следствием действия поверхностной энергии.

Состояние адсорбированного вещества на поверхности для наших соображений не имеет значения. Важно однако то, что мы имеем критерий для различения реакции адсорпции от других процессов. Этот критерий представляет собою изотерма адсорпции.

Под изотермой адсорпции мы понимаем соотношение между адсорбированным на определенной поверхности количеством вещества и его концентрацией в окружающей среде при данной температуре. При адсорпции газов изотерма адсорпции дала бы соотношение между давлением газа и адсорбированным количеством на определенной поверхности, при адсорпции растворенных веществ—соотношение между адсорбированным количеством и концентрацией в растворе.

Эта изотерма адсорпции имеет форму:

$$a = k \cdot C^{\frac{1}{n}},$$

где a будет количество вещества, адсорбированного единице поверхности, c —концентрация окружающей среды и k —постоянная. $\frac{1}{n}$ во всех случаях является правильной дробью, которая в большинстве случаев колеблется между 0,2 и 0,6, но иногда может также принимать меньшие или большие значения, оставаясь всегда однако меньше единицы.

Эта изотерма адсорпции показывает нам, например, ясно, что адсорбированное на поверхности вещество не может находиться в форме твердого раствора, потому что, как мы уже упоминали в главе II на стр. 13, какое-либо вещество распределяется между двумя растворителями—и под таким следовало бы тогда понимать поверхность—по закону Генри. Согласно этому закону изотерма распределения должна иметь форму

$$c_1 = k' \cdot c_2,$$

где c_1 —концентрация в одном растворителе, c_2 —в другом и k' —постоянная.

Реакция на поверхности, адсорпция, при некоторых условиях может быть так энергична, что она в состоянии преодолеть химические силы средства, например, поглотить частично основную или кислую часть

из нейтральных солей, так что остаток будет более кислый или более основной.

Поверхностные реакции, как не трудно видеть, будут играть важную роль там, где дело идет о системах с сильно развитыми поверхностями. Таковы, например, коллоидные растворы, которые, согласно всеми принятым ныне воззрениям, состоят из суспензий субмикроскопических тонких частичек. С ними граничат, естественно, прочие суспензии микроскопически и наконец макроскопически различимых частичек.

Чем тоньше размельчение, тем устойчивее суспензии и тем больше требуется времени, чтобы взвешенные частицы осели только под влиянием силы тяжести. Это показывает почти каждодневный опыт: мутные жидкости требуют иногда чрезвычайно продолжительное время, чтобы просветлиться, и коллоидные растворы часто бывают долгое время устойчивы.

Коллоидные растворы обозначаются так же, как дисперсные системы или дисперсоиды. Вместе с Вольфгангом Оствальдом (W. Ostwald) мы будем подразделять их следующим образом.

Дисперсоиды

Собственно (или грубые) дисперсоиды (суспензии, эмульсии и т. д.). Величина частиц больше $0,1 \mu$

Коллоидные системы (суспенсоиды, эмульсоиды и т. д.) между $0,1 \mu$ и 1μ

Молекулярные и супермолекулярные дисперсоиды. Ок. 1μ и меньше

→
Возрастающая степень дисперсности.

Различают дисперсионную среду (напр., вода, спирт) и собственно дисперсную фазу, которая может состоять из нескольких компонентов. В зависимости от агрегатных состояний дисперсной фазы и дисперсионной среды получают восемь возможных комбинаций. Для минералообразования значение имеют почти исключительно только твердые дисперсные фазы в жидкой дисперсной среде (суспенсоиды). Коллоидные растворы обнаруживают эффект Тиндаля. Обыкновенный луч света отклоняется частичками и дает поэтому линейно поляризованный свет. Благодаря значительной величине диспергированных частиц коллоиды обладают малою способностью к диффузии. Поэтому с помощью так называемого диализа можно отделить коллоидальные растворы от истинных, обладающих большою скоростью диффузии. Коллоидальные жидкости называются гидрозолями, когда дисперсионной средой является вода.

Золи делят вообще на суспенсоиды и эмульсоиды, из которых последние содержат вещества в еще более тонкой степени размельчения, чем первые. Но главное различие этих обоих классов заключается однако в том, что последние при осаждении увлекают с собою большое количество растворителя. Они образуют продукты набухания, так называемые гели. К этим веществам принадлежат, напр., желатина, аморфная кремнекислота, эмульсию которой, как известно, можно получить диализом и которая при осаждении дает известный студень кремнекислоты. Концентрированные растворы гидратов окисей железа и глинозема тоже могут образовать эмульсию.

К категории суспенсоидов принадлежат, например, известные коллоидальные растворы металлов, так называемые золи, напр., золи платины, серебра и золота и др. металлов. Суспенсоиды, принадлежащие к первой категории, обозначают также как лиофобные или, поскольку дело идет о суспензии в воде, как гидрофобные золи, последние соответственно как лиофильные или гидрофильные.¹

Вслед за суспензиями и суспенсоидами идут в зависимости от тонкости раздробления: растворы веществ с очень высоким молекулярным весом, как сложные органические соединения, белок, многие красящие вещества и др. и наконец обыкновенные растворы.

Определенной точки перехода во всем ряду, начиная с грубых суспензий, до настоящих растворов не наблюдается, однако все же до некоторой степени мы можем найти определенные признаки различия. Как уже упомянуто, грубые порошки, следуя действию силы тяжести, довольно быстро оседают на дно, а тонкие долго остаются взвешенными. Однако удается такие тонкие суспензии довольно быстро заставить осесть, если приложить к ним электрический потенциал, и действительно некоторые суспензии двигаются к катоду, но большинство—к аноду. Поэтому различают отрицательные и положительные суспензии. Они ведут себя, как электрически заряженные частички, как ионы.² Совершенно подобным же образом такие суспензии можно привести к осаждению, если прибавить к ним электрически заряженные частицы, ионы, т. е. если к ним прибавить какой-либо электролит. При действии электролитов вещества, находящиеся в коллоидальном растворе, выпадают, они коагулируют, а именно: гидрофобные—в виде более или менее мелких хлопьев а гидрофильные—в виде гелей. Как хлопья, так и гели могут или снова раствориться в воде, или потерять эту способность, поэтому различают обратимые коллоиды от необратимых. Также незначительные количества электролитов могут снова вызывать обратное растворение (пептизацию).

Коллоидальный раствор серебра—краснокрасный, ясный на вид и прозрачный; он получается, когда раствор азотнокислого серебра в присутствии азотнокислого аммония осаждается лимоннокислой закисью железа, и полученный продукт взмучивается с большим количеством воды. Коллоидальный раствор, полученный восстановлением слабощелочного раствора хлористого золота формальдегидом, также обладает красною окраской. Эти растворы могут стоять много недель без помутнения. Но достаточно прибавить несколько капель раствора хлористого бария, чтобы тотчас наступило возрастающее помутнение и затем довольно быстрое выделение зеленоватых хлопьев при просветлении жидкости.

В настоящее время не подлежит более сомнению, что процесс коагуляции основывается на адсорпции, что частицы коллоидального раствора селективно адсорбируют ионы электролита и тем самым вызы-

¹ Леофобные золи коагулируют уже от прибавления небольших количеств электролитов, лиофильные—только от прибавления больших количеств. Если поэтому прибавить к лиофобным зоям небольшое количество лиофильных, то коагуляция электролитами может быть устранена (защитные коллоиды).

² Поэтому, если смешать противоположно заряженные золи, то они вызывают взаимное осаждение.

вают возникновение электрического заряда на своей поверхности, или нейтрализуют электрический заряд, находящийся на этой поверхности.

Очень разнообразно могут протекать явления, когда растворы кроме находящегося в коллоидальном состоянии вещества и электролита содержат еще и другие суспендированные частички, которые в свою очередь могут адсорбировать на своей поверхности коллоидальное вещество. Представим себе четыре трубочки, из которых в три насыпан, по одному грамму в каждую, очень тонко кристаллический углекислый свинец, а четвертая пустая. В пустую трубку и в две других трубочки мы наливаем по 10 см^3 раствора краски понсорот, а в четвертую— 10 см^3 в три раза более слабого раствора краски. В чистом состоянии раствор краски устойчив бесконечно долгое время, также от прибавления электролита, BaCl_2 , как мы видим на первой трубке, он не меняется значительно. Поэтому мы должны рассматривать его как настоящий раствор вещества, но с большим молекулярным весом. Теперь мы хорошо встряхнем три остальных трубочки, благодаря этому кристаллики карбоната хорошо обволакиваются с поверхности красящим веществом. Мы видим, что окрашенные таким образом кристаллы в последней трубке быстро падают на дно, и находящийся над ними раствор делается светлым и почти бесцветным; но в обеих трубках с большим количеством красящего вещества только часть его скопилась на поверхности кристаллов, а большая часть осталась в растворе. Мы видим, что из такого раствора кристаллы выпадают только крайне медленно, раствор остается мутным, и только грубые частички падают на дно. Но если мы прибавим сюда немножко раствора электролита, то он осадит кристаллы с большей частью красящего вещества. Таким образом кристаллы, адсорбировавшие красящее вещество, ведут себя как коллоиды. Не подлежит сомнению, что такого рода явления могут играть существенную роль при суждении о возникновении геологических осадков, но в большинстве встречающихся в природе случаев в водных растворах имеются налицо все условия для образования эмульсий, точно также, как в них могут присутствовать крупнокристаллические и некристаллические суспензии. Укажем здесь только на условия, господствующие в устьях больших рек. Эти реки несут большие количества коллоидальных частиц наряду с грубыми материалами в море, содержащее в виде своих солей большие количества осаждающих электролитов. Таким образом образуются известные слоистые морские прибрежные образования, так называемые литоральные осадки.

Изучение коллоидальных растворов дает нам возможность понять структуру некоторых осадков, и, наоборот, мы могли бы ожидать, что структура осадков дает нам возможность разъяснить условия, при которых они возникли.

На большую роль, которую играют в неорганической природе коллоидальные растворы и выделившиеся из раствора коллоиды, также как затвердевшие гели и явления адсорпции, уже указывалось ранее отдельными исследователями, но в последнее время настойчиво подчеркивалось прежде всего Дёльтером (Doelter), Корню (Cornu) и их сотрудниками.

Обратимся прежде всего к наблюдениям, которые сделал медик Шаде (H. Schade) о возникновении природных икрных (оолиты) и горохо-

видных (пизолиты) камней.¹ Существует много наблюдений, что образующиеся в животном организме камни желчные, почечные и камни мочевого пузыря обладают концентрически скорлуповатой структурой и обладают чрезвычайным сходством с икрами камнями (рис. 86 — 88).

Вещество таких камней отчасти органической, отчасти неорганической природы. Органическое вещество удается извлечь хлороформом, а неорганическое — неорганическими кислотами, при этом структура этих камней не нарушается. А это может быть только в том случае, если одно вещество служит только связующим средством для другого, как это бывает для многих осадочных пород, напр., для псаммитов. Шаде мог установить, что такая концентрически скорлуповатая структура всегда возникает там, где образующий гель коллоид выделяется из раствора одновременно с кристаллическим веществом. Он приготовил коллоидальный раствор фибрина из бычьей крови и подверг его встряхиванию с определенным количеством фосфорнокислого или углекислого кальция. К жидкости, имевшей вид подобный молоку, он прибавил затем электролит, хлористый кальций, вследствие чего тот

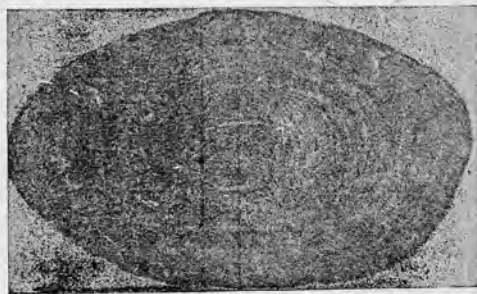


Рис. 86. Мягко-эластичный фибринобелковый камень. Патологическое образование из брюшной полости. В качестве сердцевины обволакивается кусок отмершей ткани. По Шаде (Schade) I. c.



Рис. 87. Мочевой камень по Эбштейну и Швальбе [Ebstein u. Schwalbe. Handb. d. prakt. Medizin] (1900)]. Т. III, 1, стр. 333. Фотогр. Schade I. c.



Рис. 88. Мочевой камень по Орту (Orth). Patholog. — anatom. Diagnostik (1900), стр. 393. Фотогр. Schade I. c.

час наступило образование геля. Уже через несколько минут он получил таким образом эластичную твердую лепешку из осадка и фибрина, и с течением времени от 14 дней до 4 недель она совершенно затвердела в камень. Но особенно быстро произошел процесс затвердевания на дне стакана там, где выделились самые большие кристаллы осадка. Микроскопическое изучение показало, что выделившийся в первую очередь продукт имел довольно однородную структуру, но последняя

¹ Schade, Kolloid. Zeitschr. 175 (1909); Kolloidchemische Beihefte 1, 375 (1910).

с течением времени делалась все более и более разнородной, так как выпавшие кристаллы осадка в соприкосновении с гелем росли совершенно так, как при соприкосновении с жидкостью, и наконец достигли величины до 1—2 мм. Поперечное сечение обнаруживает ясно выраженный остов, большей частью неправильно расположенные брусья проходят через поле и часто заключают в образующихся между ними пустотах прозрачную жидкость. В самих брусьях или в более плотных местах наблюдается при этом иногда образование ясно выраженных кристаллов. В образовании этого остова очевидно принимает участие как осадившаяся соль, так и фибрин, так как после растворения осадка в содержащем кислоту формалине еще ясно можно различить ту же структуру. В более старых препаратах ясно выступает радиальное лучеобразование. При повторных многократных следующих один за другим осаждениях фибрина и соли возникает образование, обладающее концентрической структурой.

Внешнее сходство между органическим мочевым камнем и горо-



Рис. 89.



Рис. 90.

ховидным камнем (рис. 89—90) дает повод Шаде сделать более детальное сравнение между ними, и он приходит к выводу, что это должны быть совершенно аналогичные образования. Так коллоидальное вещество встречается в них как вещество скелета, отчасти еще в неразрушенном состоянии. Этот коллоид в большинстве случаев является гидратом окиси железа или гидратом окиси кремния, иногда присутствуют оба вместе. В лотарингском икринном камне он мог доказать присутствие окиси железа в качестве скелетообразующего вещества. При растворении в соляной кислоте карлсбадского горохового камня остается вещество скелета в виде студнеобразной кремнекислоты.

Особенно характерна чрезвычайная несоразмерность между количеством коллоида в воде и его содержанием в осадках. На основании общей геологии Рота (Roth), т. I, стр. 550, карлсбадский источник Шпрудель содержит только 1,17 частей закиси железа (в перечислении на углекислую соль) на 100 частей CaCO_3 , и из этого источника могут выделяться осадки, содержащие 77 частей FeCO_3 на 100 частей CaCO_3 ,

тогда как кремнекислота в этих выделениях оставляет только семь частей на 100 частей CaCO_3 , хотя в воде содержалось 24 части SiO_2 на 100 частей CaCO_3 . Наоборот, из одного баденского источника из воды, содержащей приблизительно одинаковые количества SiO_2 и CaCO_3 , образовались выделения, содержавшие приблизительно в пять раз больше SiO_2 , чем CaCO_3 . Совершенно аналогичное показали опыты с фибрином, где 0,07% фибрина были еще достаточны для образования камня. Совершенно подобное этому мы видели раньше при опытах с красящим веществом, где почти все красящее вещество было извлечено из раствора осадком. Обнаружены были также пластические оолиты неорганического происхождения. Так, напр., Деклуазо (Descloizeaux) нашел в накипи сферические шары из кремнекислоты, которые представляли род желатинообразной пасты. Роль ядра в таких оолитах¹ также не трудно объяснить. Зародышем кристаллизации конечно оно не могло служить, так как оно состоит из совершенно другого материала, чем кристаллизующееся вещество, но зато оно могло содействовать благодаря своим адсорпционным силам концентрации в одном месте коллоидного выпадающего вещества.

Природа гелей и их значение в минеральном царстве

Мы видели, что определенные коллоидные растворы, так называемые эмульсионные коллоиды, при своем выделении увлекают большое количество воды и дают богатые водою аморфные твердые образования. Такие образования мы называем гелями. В природе такие гели играют немаловажную роль, и мы прежде всего спрашиваем, каким образом они здесь образуются?

Для ответа на этот вопрос остановимся на конкретном примере: кремнекислоте. Коллоидные эмульсии кремнекислоты и гели кремнекислоты можно получать в лаборатории весьма различными способами. Если мы прибавим соляную кислоту к сильно разбавленному раствору жидкого стекла (щелочной силикат), то соляная кислота вытесняет кремнекислоту, но раствор остается прозрачным, так как кремнекислота остается в состоянии коллоидального раствора. При удалении воды мы легко можем притти к гелю. Если раствор стекла будет более концентрированным, то можно сразу получить гель. Предпосылки для образования таких коллоидальных растворов или зелей часто встречаются в природе; щелочные воды, находящиеся в соприкосновении с кремнекислотой, дают необходимые разбавленные растворы щелочных силикатов, из которых кремнекислота может быть вытеснена действием углекислоты.

Было выяснено, что при диффундировании через пергаментную перепонку раствора жидкого стекла, который только что подвергся воздействию соляной кислоты, кремнекислота тоже диффундирует через мембрану. Только по истечении некоторого времени она перестает проходить через мембрану.² Образование коллоидального раствора проис-

¹ См. напр. рис. 90, а также Linck, Jen. Zeitschr. f. Naturw. 267 (1909). Здесь можно найти также подробное изложение теории образования оолитов, также как в Neuen Jahrb. B.-B. (1903). Том XVI, 495.

² По Н. Бринцингер (Zeitschr. f. anorg. Chem., 159, 231 — 240, 256 — 264 (1927)), он же с В. Троермер, Zeitschr. f. anorg. Chem., 181, 237 — 248 (1929)), количество проходящей SiO_2 , т. е. молекулярное количество, зависит от концентрации SiO_2 в растворе, от возраста раствора и от температуры.

ходит следовательно не сразу после прибавления соляной кислоты, но сначала образуется настоящий раствор кремнекислоты, который конечно очень пересыщен благодаря малой растворимости кремнекислоты в воде. При внезапном разведении этих пересыщенных растворов мы приходим к коллоидальным состояниям (растворы или гели), совершенно аналогично тому, как при внезапном охлаждении расплавы застывают в аморфные стекла. Так же как и в последнем случае коллоидальное состояние по отношению к кристаллическому является неустойчивым.

О природе гелей, образующихся из коллоидальных растворов при медленном высыхании также были получены точные данные.¹ Содержание воды в этих гелях сначала очень значительно, так свежеприготовленный гель кремнекислоты может содержать на одну грамм-молекулу кремнекислоты 50 — 300 грамм-молекул воды, он имеет тогда известную студенистую консистенцию. При систематическом обезвоживании свойства меняются довольно постепенно: при 30 — 40 грамм-молекулах воды гель можно резать, при 12 молекулах — истереть в порошок, при 10 молекулах — он становится хрупким, при 6 — 7 молекулах — твердым и ломким.

Согласно исследованиям Квинке (Quincke) и Бютчли (Bütschli), а также измерениям ван Беммелена (van Bemmelen)² нужно думать, что эти гели происходят оттого, что коллоидально рассеянное вещество при своем осаждении содержит в адсорбированном состоянии большие количества воды на своей поверхности. Эта обогащенная адсорбированною водою, тонко-рассеянная материя образует род пенообразного скелета, в пустотах которого заключается еще вода.

Такого рода структуру Бютчли мог непосредственно доказать изучением под микроскопом. Согласно этому, мы будем наблюдать две стадии обезвожения таких гелей при постоянной температуре. Одна часть воды может быть удалена при постоянном давлении, тогда как адсорбированная часть может быть выделена только при понижении давления, и упругость пара воды этой части будет пропорциональна $1/n$ корню из еще связанного количества воды.

Если привести такие обезвоженные гели в соприкосновение с водою, то снова происходит поглощение воды, при этом может происходить как адсорбирование воды, так и проникновение ее в еще присутствующие пустоты. Этот процесс обозначается как набухание.

При набухании происходит вообще уменьшение объема, т. е. объем образующегося геля меньше суммы объемов обезвоженного геля и поглощенной воды. Поэтому ясно, что повышение давления должно способствовать набуханию.

Как мы видели, гель будет неустойчив по отношению к кристаллическому веществу. Так как кристаллическое вещество безводно, то переход должен совершаться с потерей воды, т. е. должна быть произведена работа против сил адсорпции. Поэтому можно ожидать, что переход

¹ Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma, Leipzig (1892). Untersuchungen über Strukturen, Leipzig (1900).

² van Bemmelen, Zeitschr. für anorgan. Chemie, 5, 466 (1894); 13, 233 (1897); 18, 14 и 98 (1898); 30, 265 (1902). Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 7, 37 (1888).

в кристаллическое состояние будет совершаться тем легче, чем сильнее обезвожен гель. ¹ Далее превращение в кристаллическое состояние богатого содержанием водою геля вообще будет совершаться с увеличением объема (при чем сумма освобожденной воды и кристаллического вещества занимает больший объем, чем водосодержащий гель). Поэтому вообще повышение давления будет задерживать кристаллизацию геля.

Эти факты имеют важное значение, если мы хотим объяснить часто встречающееся совместное нахождение в природе химически идентичных веществ в кристаллическом и коллоидальном состояниях. Так нередко встречаются, как это доказал К о р н ю (Cornu), ² кристаллический кварц и халцедон в парагенетическом соотношении с гелями — опалом или кахолоном — и можно перечислить случаи, когда кристаллическое вещество образуется только вторично из геля, и другие случаи, когда его можно себе представить непосредственно выделившимся из раствора.

В гелях мы познакомились с третьим видом водосодержащих продуктов. Одним из этих видов были гидраты, которые представляли химическое соединение с водою, другим — вещества типа цеолитов, которые содержали воду в форме твердого раствора и наконец гели, которые содержат воду отчасти в адсорбированной форме, отчасти как род включения в крайне тонкой клеточной ткани.

Эти три рода водосодержащих веществ различаются друг от друга определенной образом по своим кривым обезвоживания.

Для гидратов нанесенная на диаграмму давление — концентрация ³ кривая обезвоживания имеет вид лестницы, при твердых растворах она выражается непрерывной линией, идущей через нулевую точку.

Ход обезвоживания гелей зависит от истории геля, а именно от того, был ли он раньше уже обезвожен и затем снова обогащен водою. На гидрогеле кремнекислоты (рис. 91) особенно хорошо видно, что кривые дегидратации и гидратации отчасти не совпадают. Так в зависимости от предварительной истории при том же содержании воды может наблюдаться различное давление пара. Направление стрелок на рисунке должно показать, изменяется ли гель в направлении дегидратации или гидратации. ⁴



Рис. 91.

¹ При некоторых условиях вода конечно может отчасти быть химически связанной при кристаллизации. Так по ван-Беммелену (van Bemmelen) гидрагиллит $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ можно рассматривать как продукт кристаллизации водосодержащих гелей глинозема, благодаря чему он часто встречается в сопровождении последних.

² Kolloid Zeitschr., 285 (1909).

³ Под концентрацией здесь во всех случаях понимают массу гомогенно и негетогенно связанной воды в массе твердого вещества.

⁴ Для старения осадков (так наз. диагенеза) это обстоятельство имеет большое значение. Игнорирование этого факта привело к совершенно неправильной теории образования гидратов кремнекислоты. Об этом смотри: T s c h e r m a k, Zeitschr. f. phys. Ch., 53, 349 — 367 (1905) и его ученики, Sitzungsber. kais.

Адсорпция на кристаллических веществах

Опыт поверхностной химии может быть перенесен не только на поверхность аморфных, но и на поверхности кристаллических веществ. Поверхность кристаллов представляет большой интерес для кристаллографа, а выяснение и полное понимание причин большого разнообразия в формировании поверхности имеет также техническую важность. Мы видим однако, что внешняя форма, габитус кристаллов, часто зависит от неуловимых причин, и что иногда при видимо совершенно одинаковых условиях можно получить то острые иголки, то таблички, то хорошо образованные в трех измерениях кристаллы.

Рассмотрим эти факты прежде всего с теоретической точки зрения.

Для размельчения кристалла совершенно подобно тому, как для размельчения аморфного вещества, требуется приложение энергии. Поэтому тонкоразмелченный кристалл по отношению к большому кристаллу более богат энергией, он обладает избытком поверхностной энергии и стремится уменьшить эту энергию до минимума. Если размелченный кристалл находится в соприкосновении с растворителем, то порошок должен будет раствориться и выделиться в виде большого кристалла. Факт роста больших кристаллов за счет малых хорошо известен.

Образующийся при достаточно медленном росте самый устойчивый кристалл всегда следовательно будет принимать форму, при которой поверхность его будет минимальной. Но при кристаллических веществах эта форма уже не будет больше шар, как при аморфных веществах и жидкостях. Так же как для всех прочих свойств кристаллического вещества поверхностное натяжение будет различно в различных кристаллографических направлениях. Пусть вещество способно образовать ряд кристаллических форм, которые мы назовем через a, b, c, d и пусть поверхности их будут m_a, m_b, m_c, m_d , их поверхностные натяжения x_a, x_b, x_c, x_d , тогда, по вышесказанному, кристалл будет стремиться принять ту общую форму, при которой сумма отдельных поверхностных энергий, а именно: $m_a x_a + m_b x_b + m_c x_c + m_d x_d$ будем минимальной. Чем больше x для одного или другого рода поверхности, тем больше эта поверхность должна отступать назад по сравнению с другими поверхностями.

Выяснением этого факта мы обязаны прежде всего Г и б б с у,¹ а также французскому физику К ю р и (Curie).²

Мы видели, что повышенная поверхностная энергия, которая проявляется в стремлении уменьшить поверхность, делает вещество способным к определенной реакции, адсорпции. Кристаллические вещества могут адсорбировать совершенно так же, как аморфные, но только этот процесс гораздо менее здесь заметен, благодаря в большинстве случаев меньшей поверхности. Можно было показать,³ что это свойство до известной степени является функцией кристаллографической поверхности, т. е. что кристалл одного и того же вещества в различных направлениях

Akad. d. Wissensch., Wien 112, 355 (1906); 115, стр. 217, 697, 1081, 1177 (1907); Jordis, Zeitschr. f. angew. Ch., 19, 1697; Mügge, Zentralbl. f. Miner. u. Geol., 129, 225, 325 (1908); van Bemmelien, Zeitschr. f. anorg. Ch., 59, 225 (1908); 62, 1 (1909); Tschermak, Zeitschr. f. anorg. Ch., 63, 230 (1909).

¹ Thermodyn. Studien. Перев. W. Ostwald. Leipzig (1892).

² Bull. soc. Acad. fr. 8, 145 (1885).

³ Marc, Zeitschr. f. phys. Ch., 75, 710 (1911).

может очень различно адсорбировать. Далее само собою понятно, что так как адсорбционный процесс является проявлением действия поверхностной энергии, последняя должна вследствие самого процесса убывать. Чем сильнее будет следовательно любое вещество будет адсорбироваться, тем сильнее будет оно понижать поверхностную энергию, а так как поверхность остается постоянной, то и поверхностное натяжение. Неодинаково сильное поглощение на кристаллографически различных поверхностях обуславливает следовательно перемещение отношения $x_a : x_b : x_c : x_d$ и для того, чтобы отношение Г и б с а - К ю р и сохраняло свое значение, должно сместиться также отношение $m_a : m_b : m_c : m_d$, т. е. кристалл должен будет в присутствии адсорбированных веществ изменить свой габитус. Это предположение оправдалось в значительной мере.¹



Рис. 92. Кристаллы сернокислого калия из чистого раствора (наверху), кристаллизация из раствора, содержащего хиолиновую желтую (середина), и из раствора, содержащего бисмаркбраун (внизу). ($\frac{2}{3}$ натуральной величины; погружены в парафин).

При медленном испарении насыщенного раствора сернокислого калия получают красивые хорошо образованные со всех сторон кристаллы, как это изображено сверху на рис. 92, но если прибавить к веществу следы кра-

При медленном испарении насыщенного раствора сернокислого калия получают красивые хорошо образованные со всех сторон кристаллы, как это изображено сверху на рис. 92, но если прибавить к веществу следы кра-



Рис. 93. Кристаллы сернокислого калия из раствора, содержащего понсорот. Увеличение в 5 раз. По W e n k, Zeitschr. f. Krist. 47, 125.

сящего вещества, которое адсорбируется кристаллами сернокислого калия, то при тех же условиях получают только сrostки мелких

¹ M a r c u. W e n k, Zeitschr. f. phys. Ch., 68, 104 (1909); W e n k, Zeitschr. f. Kristallogr., 47, 125 (1909); R e t g e r s, Zeitschr. f. phys. Ch., 9, 269 (1892); O. L e h m a n n, Zeitschr. f. phys. Ch., 8, 543.

кристаллов, представляющих совершенно тонкие с краев пластинки, которые все образуют перекрещивающиеся двойники по закону арагонита (рис. 93), тогда как в присутствии такой окрашивающей желтой хинолиновой и бисмаркбрауна образуются мелкие, хрупкие иголки (рис. 92, середина и низ). Прибавки красящих веществ, которые не адсорбируются или адсорбируются только в очень незначительных количествах, не оказали влияния на габитус кристаллов. Совершенно подобную же картину обнаруживают изображенные рядом кристаллы



Рис. 94. Кристаллы мочевой кислоты из чистого раствора.

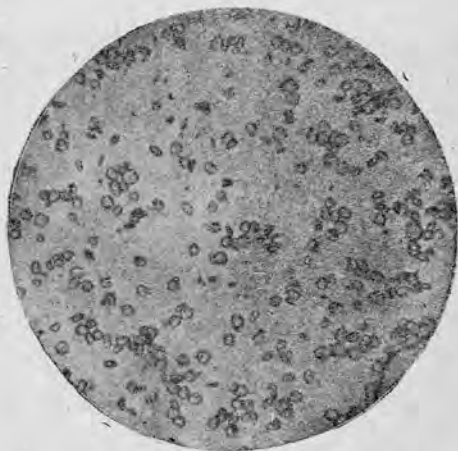


Рис. 95. Кристаллы мочевой кислоты из сравнительно концентрированного раствора метиленовой сини (0,010 г в 100 см³).

мочевой кислоты, которые представлены все при одном и том же увеличении. Рис. 94 показывает форму кристаллов из чистого раствора. Рис. 95 и 96 относятся к случаю присутствия адсорбируемой прибавки (метиленовая синь), а именно: в первом случае присутствует много красящего вещества, около 10 мг в 100 см³ раствора, в последнем случае прибавлено немного. Еще более разительно изменение габитуса на рис. 97 и рис. 98, которые изображают кристаллы в присутствии бисмаркбрауна.

Далее можно было доказать, что способность к адсорпции обладает верхнюю границу,¹ которая как раз достигается при кристаллических адсорберах, частью при довольно низких концентрациях адсорбируемого вещества. Выше этой границы, как бы мы ни повышали концентрацию адсорбируемого вещества в растворе больше ничего не адсорбируется. Такие поверхности мы будем называть насыщенными. Тут вся имеющаяся поверхностная энергия использована при реакции адсорпции. Такие насыщенные поверхности не обладают поэтому более стремлением уменьшаться.²

¹ Marc, I. c. (1911), G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem., 74, 689 (1910).

² Так как верхняя граница достигается не постепенно, а резким скачком, то мы не можем принять, что поверхностная энергия благодаря реакции адсорпции асимптотически спускается до очень низкого значения, наоборот, мы должны в действительности принять, что поверхностное натяжение насыщенных поверхностей относительно данного раствора равно нулю. См. об этом Marc, Zeitschr. f. phys. Ch., 76, 58 (1911).

Одновременно с этим насыщением поверхности кристаллы теряют свойство действовать в качестве зародышей. Можно встряхивать эти кристаллы в течение суток с довольно сильно насыщенным раствором без того, чтобы наступило разряжение этого перенасыщения.¹

Это объясняется тем, что действие кристалла как зародыша кристаллизации основывается на его поверхностной энергии, т. е. происходит оттого, что кристалл адсорбирует кристаллизующееся вещество. В основном действие зародыша есть ничто иное, как стремление, уменьшить поверхность, образовать вместо многочисленных маленьких один большой кристалл.

Все предыдущие соображения построены на экспериментальной основе; на основании их можно сделать заключение о разнообразии кристаллического мира. В природе конечно часто присутствуют условия, которые могут привести к полной или частичной иммунизации зародышей кристаллов. Повсюду там, где одновременно с кристаллизующимся веществом встречается адсорбирующееся коллоидальное вещество, могут возникать своеобразнейшие фигуры искажения кристаллов, и если коллоидальное вещество присутствует в большом количестве, то образование больших соединенных друг с другом кристаллов делается совершенно невозможным. Мы приходим тогда к образованиям, состоящим исключительно из самых мелких отдельных индивидуумов. Такие образования получаются, например, когда кристаллическое вещество осаждается на затвердевающей гели. Это будут часто наблюдаемые на опалах и др. гелях дендриты, которые можно получить также искусственно по Лизегангу (Liesegang),² когда, напр., дают кристаллизаться раствору хромовокислого калия на затвердевающей желатине. Тогда получаются изображенные на рис. 99 красивые дендритовые формы.

Мы обсудим еще вопрос, является ли поверхностное натяжение единственным фактором, который влияет на внешнюю форму кристаллов.

На основании наших современных знаний на этот вопрос надо ответить отрицательно. А именно: теоретически можно предвидеть, что плоскость с большим поверхностным натяжением должна обладать также большей растворимостью совершенно так, как из двух веществ, которые энергетически различны, как ромбическая и моноклиническая сера, всегда более богатая энергией обладает также большей растворимостью. Большой эта разница может и не быть, но она существует. Кристаллы обладают также в кристаллографически различных направлениях различною растворимостью. Эта разница растворимостей должна оказывать также влияние на окончательную форму кристаллов. Как мы видели, поверхностное натяжение имеет стремление давать кристаллу форму, при которой его поверхностная энергия имеет минимальное значение. Но это удалось бы ему только в том случае, если бы все плоскости имели одну и ту же растворимость. Различная растворимость в свою очередь имеет стремление заставлять кристалл расти так, чтобы наиболее легко растворимая плоскость пропала бы, а наименее растворимая образовалась бы. Форма, которую кристалл действительно принимает, будет результирующая из этих обеих

¹ Marsch, Wenk, l. c.; Marsch, Zeitschr. f. phys. Chem., 73, 685 (1910).

² Слоистые структуры, Zeitschr. f. anorg. Chem., 48, 364 (1906). Смотри к этому вопросу тоже Leitmeier, Kolloid-Zeitschr., 1909, вып. 6, и R. E. Liesegang, Geolog. Diffusionen, Dresden und Leipzig (1913).



Рис. 96.

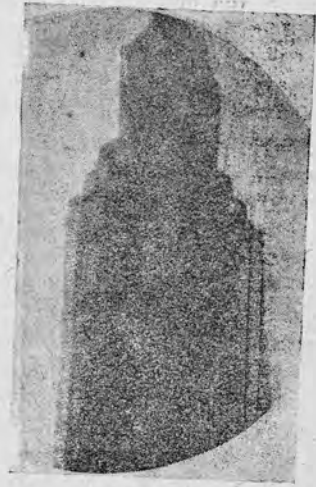


Рис. 98.



Рис. 97.



Рис. 99.

Рис. 96. Кристаллы мочевой кислоты из относительно разбавленного раствора метиленовой сини. В середине каждого кристалла виден зародыш, аналогично кристаллам на рис. 95. Вследствие обеднения раствора красящим веществом кристалл при дальнейшем росте приближается по своему внешнему виду к кристаллам из чистого раствора (рис. 94).

Рис. 97 — 98. Кристаллы мочевой кислоты из раствора, содержащего бисмарк-браун (0,01 г в 100 см³) при том же увеличении, что на рис. 94, 96. Несколько тонки пластинки этих кристаллов, видно из того, что лежащие под ними маленькие кристаллы еще совершенно ясно видны (например, на рис. 97 внизу).

действий. На габитус кристалла могут действовать изменяюще следовательно два фактора: понижение поверхностного натяжения адсорбирующими прибавками и изменение растворимости.

На поверхностное натяжение оказывают сильное действие именно маленькие прибавки. Как раз обратное имеет место для влияния на растворимость; оно происходит в большинстве случаев только при значительном качественном изменении растворителя, т. е. при больших прибавках. Влияние поверхностного натяжения сказывается, как мы видели, на разъедании кристаллов, тогда как изменение соотношений растворимости способствует образованию новых форм. Так Гаю и (Hauy) нашел, как известно, что присутствие больших количеств мочевины обуславливает выделение поваренной соли в виде октаэдров, и позднейшие авторы¹ могли показать, что ряд других прибавок, как формамид, CuCl_2 , уксусная кислота, уксусноокислый аммоний и другие обладают тем же действием.²

Таким образом маленькие загрязнения вызывают искажения, значительные изменения в составе раствора способствуют образованию новых форм. В природе мы встречаем представителей и того и другого случая. Мы находим сильно разрушенные, часто образованные в виде волосно-тонких иголочек и копий кристаллы, но мы встречаем также появление новых форм; так, например, в стассфуртских солевых отложениях Прехту (Precht) удалось найти октаэдрические образования каменной соли.

Само собою разумеется, что разъеденные кристаллы могут выделяться также в отсутствии загрязнения, а именно тогда, когда кристаллизация совершается быстро, так как быстрые процессы приводят в большинстве случаев к неустойчивым продуктам.

На роль, которую может играть адсорпция присутствующих в атмосфере агентов, а именно водяного пара и аммиака, на поверхность пород при выветривании сначала указал Линк³ (Linck), а затем в экспериментальной работе, выполненной по его поручению, Габриель (Gabriel).⁴ Также защитная кора выветривания в странах, бедных осадками, как в тропических пустынях, в значительной степени осела в аморфной форме и только позднее обратилась в кристаллоид.⁵

Изложенные выше пояснения будут достаточны, чтобы оценить значение коллоидной химии, этой интереснейшей ветви физической химии, для минералогии и петрографии.

Литература к главе XIII

Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig (1923), 3. Aufl.

Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie, Dresden и Leipzig (1922),

7. Изд.

Doelter и Cornu. Сводный выпуск. Kolloidchemie und Mineralogie. Kolloid-Zeitschrift, (1909). вып. 6, стр. 275 и след.

¹ K ö r b s, Zeitschr. f. Kristallogr., 43, 451 (1907).

² О воззрении на форму кристалла как на продукт внутренних структурно-морфологических отношений см. P. Niggli, (Lehrbuch der Mineralogie, I, 2. Изд., 634 — 676); далее K. Spangenberg (Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums; N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. LVII, Abt. A, 1197 — 1302) и A. Neuhäus, Chem. d. Erde, 5, 529.

³ Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch., 35 (1900).

⁴ Diss., Jena (1909).

⁵ G. Linck, Handbuch der Bodenlehre (herausg. von E. Blanck); Die Schutzrinden, 490 — 505 (1930).

- van Bemmelen, Das Absorptionsvermögen des Bodens, L. V. Stat., 35, 104 (1888). — Die Zuss. der Ackererde und das kolloidale Silikat, L. V. Stat., 37, 347 (1890). — Absorption von Stoffen aus Lösungen, Zeitschr. f. anorg. Chem., 23, 358 (1900). — Misch-Hydrogele, Zeitschr. f. anorg. Chem., 23, 353 (1900). — Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton, vulkanischen und Lateritböden, Zeitschr. f. anorg. Chem., 42, 246 (1904); 62, 221 (1909) u. a. m.
- K. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Leipzig (1925) и (1927) (2 части).
- F. Behrend u. G. Berg, Chemische Geologie.
- Boeke-Eitel, Grundlagen der physikal.-chemischen Petrographie, Berlin (1923).
- L. Cassuta, Der kolloide Zustand der Materie.
- W. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 5. Изд., Leipzig (1921).
- E. Ramann, Bodenkunde, Berlin (1911).
- P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, Dresden и Leipzig (1915).
- H. Stremme, Die Chemie des Kaolins, Fortschr. d. Min. Petrogr. и т. д., II, 87 — 128 (1912).
- A. Himmelbauer, Fortschr. d. Min. Petr. и т. д., III, 432 (1913). (Mineralgele).
- R. Lang, Die Verwitterung, Fortschr. d. Min. Petr. и т. д., VII, 175 — 244 (1922).
- W. Wetzel, Sedimentpetrographie. Fortschr. d. Min., Petr. и т. д., VIII, 101 — 198 (1923).
- C. W. Correns, Die petrographisch wichtigen Methoden der Kolloidchemie, Fortschr. d. Min. и т. д., X, 119 — 156 (1925).

XIV. Химические осадки

К этой группе относятся горные породы, образованные углекислыми солями щелочных земель, а также кремневые и железные породы и отложения солей. Из этих пород мы совсем вкратце остановимся на углекислых породах, тогда как отложения солей будут описаны полнее. При возникновении этих пород процессы растворения и роста кристаллов в водных средах играют большую роль, однако здесь не придется касаться этого более подробно.

Известняки и доломиты

Образование твердого известняка произошло главным образом при содействии организмов. Многие живые существа строят свои скелеты или раковины из известняка. При отмирании этих организмов образуются каменнообразные отложения CaCO_3 . Если вода содержит еще растворенную CO_2 в избытке, то растворимость CaCO_3 значительно повышается [образование бикарбоната $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$]. Морская вода может растворить, по Линку, при $17 - 18^\circ$ 0,191 г CaCO_3 в литре. Так как среднее содержание CaCO_3 в морской воде составляет однако только 0,121 г в литре, то морская вода не насыщена известью. В присутствии известных живых организмов содержание CO_2 и, благодаря двойному разложению с CaSO_4 , также содержание углекислого кальция сильно повышается. С другой стороны, благодаря жизнедеятельности известных организмов из моря постоянно удаляется углекислый кальций. При выделении большей частью сначала возникает неустойчивая модификация фатеритилиаргонит, которые по прошествии большего или меньшего

времени переходят в более устойчивую модификацию (кальцит) (ср. табл. 4).

Вероятно, что углекислый кальций под давлением легче растворим в морской воде. Этим объясняется отсутствие извести в современных осадках глубоких морей, так как опускающиеся известковые раковины снова растворяются с повышением давления на больших глубинах. С другой стороны, надо думать, что содержание CO_2 в морской воде увеличивается с глубиной, вследствие чего даже независимо от большого давления возрастает растворимость углекислого кальция (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Модификации	Кристаллическая система	Опт. характер	γ	α	Плотность
Кальцит	тригональная	—	1,658	1,486	2,71
Арагонит	ромбическая	—	—	1,527	2,88
Фатерит	тригональная	—	1,585	1,455	2,51
μ - CaCO_3	гексагональная	+	—1,64	—1,47	и выше
$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	моноклиническая	—	1,650	1,550	2,54
			1,545	1,460	1,75

Углекислый кальций образует с углекислым магнием двойную соль, доломит, состава $1\text{CaCO}_3 \cdot 1\text{MgCO}_3$. Кальцит и доломит различаются по отношению к разбавленной соляной кислоте. Кальцит взаимодействует с холодной разбавленной соляной кислотой, тогда как доломит растворяется только в горячей кислоте. Конечно тут дело идет только о количественном различии в растворимости, так как при достаточно продолжительном времени доломит тоже растворяется в холодной соляной кислоте.

Об образовании доломита имеются обширные исследования Линка и его учеников.

Шпангенберг (K. Spangenberg)¹ приготовил по поручению Линка доломит следующим образом: фатерит, хлористый магниевый и двууглекислый натрий нагревались при $180^\circ - 200^\circ$ в присутствии CO_2 под давлением около 50 атмосфер. Получился кальцит и доломит, которые были разделены по Малеру (O. Mahler) с помощью азотной кислоты меди.

Если раствор хлористого кальция и хлористого магния нагревать с углекислым аммонием без избыточного давления CO_2 , то образуется так называемая смешанная соль Линка. Сначала эту соль принимали за изоморфную смесь фатерита и отвечающего ему неустойчивого (лабильного) углекислого магния. Однако исследования Вейзе (C. Weise) показали, что тут мы имеем дело с агрегатом кальцита и иногда еще остатками непревращенного фатерита с содержащим воду углекислым магнием ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Если выпадение происходит при более высоком давлении углекислоты и несколько более высокой температуре, то образуются «доломитовые сферолиты», которые состоят из смеси кальцита, доломита и магнезита. Переходные члены между смешанной солью Линка и доломитовыми сферолитами, повидимому, содержат еще содержащий воду

¹ Zeitschr. f. Krist., 52, 529 — 567 (1913).

углекислый магний. Можно считать достоверным, что при достаточно высоком давлении и соответственной продолжительности опыта доломитовые сферолиты в зависимости от их химического состава переходят в доломит и кальцит или доломит и магнезит.

По Г р ю н б е р г у (Grünberg), доломит конгруентно растворяется в воде. Но он разлагается под обыкновенным давлением по уравнению: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{MgO} + \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3$ при температуре около 600° .

Правда, что в природе возможно прямое выделение доломита из растворов, содержащих известь и магнезию, но в большинстве случаев доломит образуется с помощью метасоматоза из известняка под влиянием растворов, содержащих магнезию.

Л и т е р а т у р а

- Doelter, Handbuch d. Mineralchemie, I, 346 (1911).
W. Meigen, Geol. Rundschau, I, 122 (1910).
G. Linck u. H. Leitmeier, Doelters Handb. d. Mineralchemie, I (1911).
G. Götz, Geol. Rundschau, 12, 138 — 150 (1921).
G. Adolf, M. Pulfrich u. G. Linck, Zentralbl. f. Min., 545 — 558 (1921).
C. Weise, Ueber sphärolithische Kalzium-Magnesiumkarbonate. Diss., Jena (1923).

Океанические отложения солей

В настоящее время твердо установлено, что огромные отложения солей, которые, как известно, распространяются на большую часть Средней Германии, представляют собой остаток внутреннего моря, отделившегося от океана в результате геологических процессов. Содержание принесенных в него реками солей все более и более нарастало, пока наконец не наступило насыщение, и соли не начали выделяться, в то время как само море постепенно высыхало. Связь с океаном повидимому повторно восстанавливалась и снова прерывалась, и мы различаем поэтому отложение нескольких (главным образом двух) периодов.¹

Рис. 100 показывает известный профиль Стассфуртских месторождений. Подробности о природе встречающихся минералов можно найти в приведенной в сноске I литературе.

Мы остановимся тоже совсем кратко на исследованиях Вант-Гоффа. Более подробное изложение излишне, так как он сам в упомянутом ниже труде сообщил об этом в ясной и удобопонятной форме. Чтение его работ настоятельно рекомендуется.

Предварительные исследования

Исходные продукты, о которых сначала шла речь при исследованиях, были: хлористый магний, хлористый калий, сернокислый калий и сернокислый магний. Мы видим, что это четыре вещества, из которых каждая пара имеет один общий ион.

¹ По этому вопросу смотри: Ochsenius: Ozeanische Barrenwirkungen, Zeitschr. f. prakt. Geol. (1893), 189 и след. и 217 и след. — Joh. Walther, Einleitung in die Geologie, Jena 1893, 780 — 800. Ochsenius, Bildung der Kalilager, «Industrie», Jahrg. 1897. — E. Fraas, Bildung der german. Triase Jahreshefte der. Verh. f. Naturk. in Württemberg, 66 (1899); также отлично, простое изложение в книге Rinne, Gesteinskunde, 10 и 11. Изд., стр. 324.

Взаимоотношения этих веществ изучались при 25°. При этой температуре между отдельными парами веществ возможны следующие соединения: хлористый магний $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, известный в минералогии под названием бишофита, образует вместе с хлористым калием (сильвином) карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$; сернокислый калий образует вместе с сернокислым магнием шенит $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Сам по себе сернокислый магний при 25° в присутствии воды постоянен только в виде семиводного гидрата, известного в минералогии под названием рейхардтита. В присутствии большого количества хлористого магния в растворе он переходит, вследствие обезвоживающего действия последнего, в шестиводный сернокислый магний (гексагидрат), не встречающийся в природе.¹ Соединения между хлористым магнием и сернокислым магнием не существует, так же как соединения между сернокислым калием и хлористым калием.

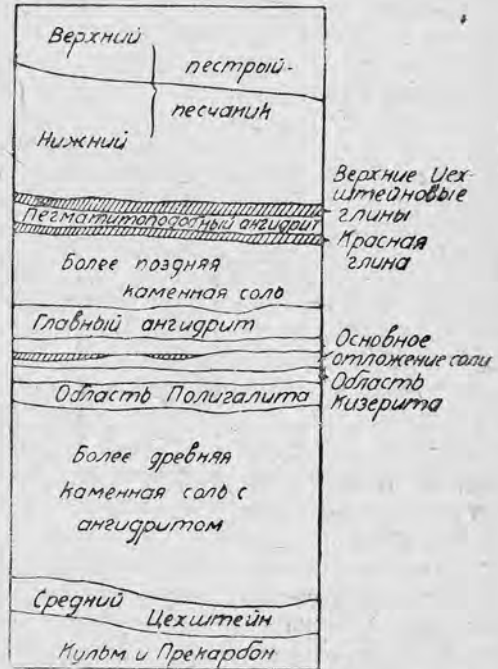


Рис. 100. Идеальный профиль через залежи цехштейна. Стассфуртовский тип. По Эвердингу I. с. Табл. XI.

Сначала изучим системы, состоящие из двух веществ, причем таким обра-

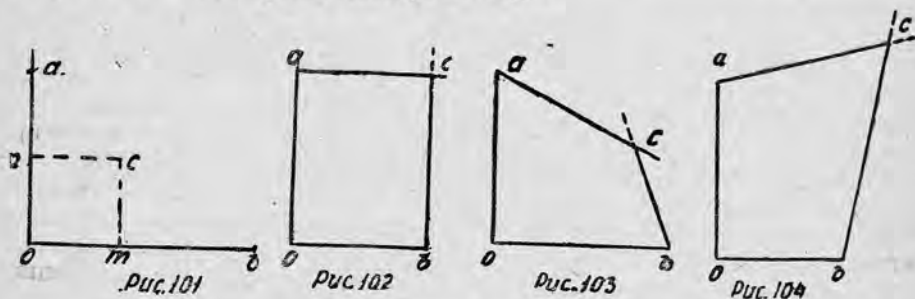
зом, что будут определены растворимости чистых веществ и те точки, в которых раствор при 25° будет насыщен или по отношению к обоим веществам одновременно, или по отношению к одному веществу и соответственному соединению. Фиксированные таким образом для данного давления и температуры инвариантные точки будут связаны друг с другом прямыми линиями. Прямые линии, как это настоятельно подчеркивает Вант-Гофф, являются до некоторой степени произвольными, в действительности они имеют большей частью форму кривых, но происходящая вследствие этого ошибка без сомнения не очень значительна.

¹ Прим. переводчика. Гексагидрат был обнаружен в Сакском озере в Крыму В. И. Николаевым и подробно изучен кристаллографически В. Долово-Добровольским. По месту открытия он получил название сакиинита. См. список литературы.

Для изучения водных растворов рекомендуется способ изображения, из которого как раз явствуют изменения при изотермическом испании.

Изотермическая диаграмма

В прямоугольной системе координат (рис. 101) мы отложим на оси ординат количество вещества одного компонента A , растворенное при определенной температуре t в определенном количестве растворителя, а количество другого компонента B — на оси абсцисс (выраженное в грамм-молекулах на 100 грамм-молекул воды). Точки a и b будут изображать растворы, насыщенные по отношению к A и B . Растворы, содержащие одновременно A и B , будут даны любой точкой, находящейся внутри ограниченного координатами поля. Так точка c представляет раствор, который содержит n грамм-молекул вещества A и m грамм-молекул вещества B в 100 грамм-молекулах воды.



Если мы к насыщенному раствору вещества A в воде прибавим другого вещества B , то могут произойти три случая: или растворимость от этой прибавки не изменится, в этом случае, как не трудно доказать термодинамически, не меняется и растворимость B от прибавления A . Этот случай будет встречен вообще при относительно трудно растворимых веществах.

При более сильных концентрациях прибавки почти всегда будет наблюдаться ее влияние, и растворимость может или возрасти или уменьшиться. При всех обстоятельствах сначала получается понижение, когда дело идет о растворах электролитов, которые имеют один общий ион, напр., сернокислый калий и хлористый калий, или хлористый натрий и хлористый магний. В этом случае необходимость понижения следует просто из закона действия масс. Однако это требование закона действия масс имеет значение только до тех пор, пока одно из двух веществ находится в незначительной концентрации; если оба растворенных вещества находятся в относительно высоких концентрациях, то вследствие образования комплексов требование закона действия масс более не выполняется, и тогда при некоторых условиях в общем растворе каждое из двух веществ может быть более растворимо, чем само по себе.

Соответственно этим трем возможностям мы будем иметь три типа систем, которые представляют нам отношения насыщения в присутствии двух веществ в растворе (рис. 102 — 104). Линия ac обозначает насыщение веществом A при возрастающих количествах вещества B в растворе. Линия bc — насыщение B при возрастающих количествах A , точка c —

одновременное насыщение A и B , это будет, как легко видеть, точка с двумя степенями свободы (три фазы: одна жидкая, две твердые, при трех составных частях). Однако эти обе степени свободы (давление и температура) заданы, так что эту точку нужно рассматривать как инвариантную.

Точки внутри четырехугольника $oacb$ отвечают ненасыщенным, вне его — пересыщенным растворам.

Рассмотрим теперь раствор, который содержит на 100 грамм-молекул воды n грамм-молекул A и m грамм-молекул B . Состав такого раствора изображается точкою x , он будет, как это видно, не насыщен по отношению к обоим веществам. Если мы теперь изотермически будем извлекать воду из этого раствора, то точка x будет передвигаться по направлению к ломаной линии bca , при этом отношение A и B должно все время оставаться неизменным. Как видно, точка x должна передвигаться по прямой линии, которая проходит через нулевую точку системы координат. В тот момент, когда линия $охx'$ достигнет точки x' , т. е. пересечет линию вещества B , начнется, если состояния пересыщения будут избегнуты, выделение вещества B . Благодаря этому раствор естественно обеднится B , отношение A и B сместится в пользу A , и растворимость будет меняться вдоль линии bc , пока не будет достигнута точка c . В этот момент раствор будет насыщен обоими веществами, и при дальнейшем обезвоживании будут выпадать на ряду друг с другом A и B в том отношении, в каком они содержатся в точке c , пока не удалится вся вода. Отсюда видно, что при изотермическом сгущении раствора двух компонентов в воде наблюдаются взаимоотношения совершенно подобные тем, которые мы видим при затвердевании двухкомпонентного расплава; сначала выделение только одного вещества и затем совместная кристаллизация остатка. Из ненасыщенного раствора, который отвечает точке y , сначала естественно будет выделяться B и затем $A + B$ в отношении, отвечающем точке C , и из раствора, отвечающего точке Z , только $A + B$ при неизменном отношении A и B (рис. 105).

Но возможно, что вещества A и B будут выпадать на ряду друг с другом не только в чистом состоянии, но что они могут образовать друг с другом одно или несколько соединений. Для простоты примем существование только одного единственного соединения, которое пусть состоит из одной граммолекулы каждого из веществ A и B , состав которого дается средней линией oe . Растворимость этой двойной соли при данной температуре может быть больше, чем суммы отдельных компонентов A и B , и будет дана точкой e на средней линии.

При избытке в растворе A эта растворимость будет передвигаться вдоль линии eq , при избытке B — вдоль линии ef , оставаясь все время больше, чем растворимость отдельных компонентов. В этом случае при всех условиях при данной температуре двойная соль в соприкосновении с водою будет неустойчива по отношению к отдельным компонентам, при растворении в воде она должна распасться на последние.

Вторая возможность заключается в том, что растворимость в чистой воде будет выше, чем таковая для обоих отдельных компонентов, но в присутствии избытка одного из двух компонентов уменьшается (линия $q'e'f'$). В этом случае двойная соль распадается на ком-

попONENTы в чистой воде, но не в присутствии в растворе соответственного избытка вещества *A*.

Наконец растворимость двойной соли может конечно быть меньше, чем растворимость отдельных компонентов, тогда двойная соль будет постоянна и в чистой воде (линия $q''e''f''$). Области, в которых двойная соль будет устойчива, изображаются сплошными линиями, а те, где она неустойчива — пунктирными линиями (рис. 106).

При изотермическом обезвоживании в случаях, где возможно образование двойной соли, мы можем наблюдать следующие процессы.

1. Двойная соль будет устойчива только в соприкосновении с раствором, который содержит избыток одного из компонентов по отношению к составу двойной соли. Пусть состав раствора дан точкой *x*. При изотермическом испарении относительные количества *A* и *B* не меняются; мы

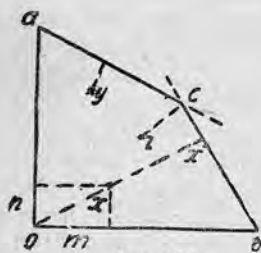


Рис. 105

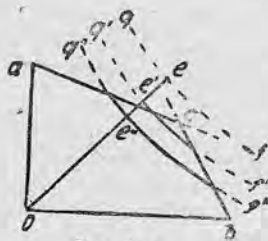


Рис. 106

двигаемся по линии xh , продолжение которой проходит через точку *o*. В точке *h* раствор будет насыщен *A*, и при дальнейшем испарении вещество *A* начнет выделяться. Поэтому состав будет меняться: раствор будет делаться богаче *B*, мы будем двигаться по линии ac , пока в точке *c* не произойдет одновременного насыщения веществом *A* и двойною солью. Начнется выделение двойной соли, при этом концентрация раствора должна оставаться неизменной, так как точка *c* при данном давлении и температуре будет инвариантна. Но так как двойная соль богаче веществом *B*, чем то отвечает составу раствора, то это возможно только тогда, когда в той же мере, в которой выделяется двойная соль, ранее выделившееся вещество *A* снова начинает исчезать, пока наконец все *A* не растворится, и в осадке останется только двойная соль. Тогда кристаллизуется далее двойная соль, и состав раствора меняется вдоль линии cd , пока в точке *d* не наступит одновременное насыщение двойной солью и веществом *B*. Теперь при дальнейшем испарении будет кристаллизоваться смесь двойной соли и чистого *B* при постоянном составе раствора, пока все не затвердеет.

Если бы раствор имел состав x' , то в точке *i* сначала стала бы выделяться двойная соль, вследствие чего раствор обеднел бы веществом *A*, его состав менялся бы вдоль линии id , и в точке *d* выделялась бы смесь двойной соли и вещества *B* при постоянном составе раствора (рис. 107).

Если наконец раствор имеет состав x'' , то в точке *k* сначала кристаллизуется чистое вещество *B*, затем в точке *d* — смесь *B* и двойной соли.

2. Двойная соль будет устойчива в соприкосновении со своим чистым раствором. Пусть раствор имеет сначала состав x , т. е. он содержит *A* и *B* в тех же отношениях, что и двойная соль. Тогда при изотермическом испарении в точке *f* будет

выделяться чистая двойная соль. Из раствора, состава x' кристаллизуется сначала двойная соль, далее в очке d —двойная соль на ряду с чистым веществом B в тесной смеси (рис. 108).

Из раствора x'' кристаллизуется двойная соль, далее в точке c —двойная соль на ряду с чистым веществом A и из растворов x''' и x'''' , наконец, сначала чистые вещества B или A и в точках d или c —тесная смесь B или A с двойною солью.

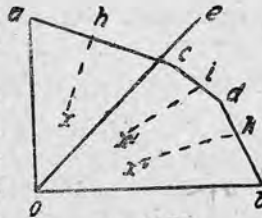


Рис. 107

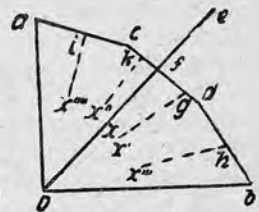


Рис. 108

Все три рассмотренные возможности, а именно, что, во-первых, двойная соль в соприкосновении с раствором вообще не будет устойчива, во-вторых, что она будет устойчива только в присутствии избытка одного из компонентов, и, в-третьих, что она будет устойчива только в соприкосновении со своим чистым раствором, могут конечно при различных температурах встретиться для одной и той же пары веществ. Но об этом буду говорить подробно только при обсуждении отложений солей калия.

Если мы представим себе, что для большого ряда температур получены изотермы, вырезаны из папки и расположены в ряд по оси температур, то мы получим пространственную модель, как она изображена на рис. 109,

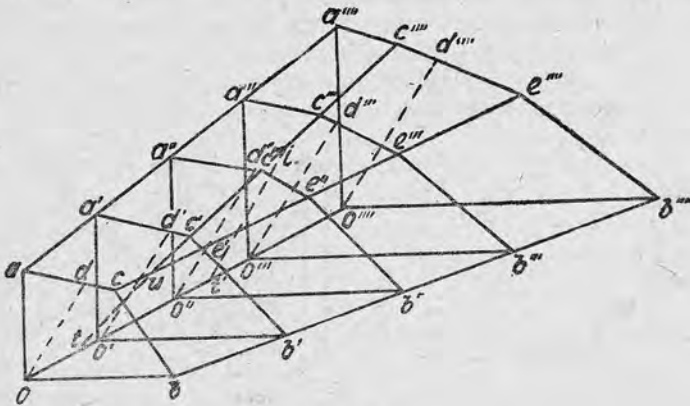


Рис. 109.

которая позволяет нам выяснить отношения, господствующие в системе из трех веществ с одним летучим компонентом или при постоянной температуре и меняющейся концентрации, или при постоянной общей концентрации и меняющейся температуре.

Пунктирная линия $od, o'd'$ и т. д. указывает состав двойной соли. В точке u , т. е. при температуре t , соединение делается устойчивым. Мы называем t —температурой превращения. Ниже нее соединение должно в соприкосновении с водою при всех условиях распасться на компоненты.

Относящаяся к точке i на линии uc'''' температура t' будет та, при которой соединение в присутствии раствора того же состава делается устойчивым, где, следовательно, соединение может растворяться, не разлагаясь. Температурный интервал tt' мы называем интервалом превращения. Поверхность $caa'''' c'''' u''''$ будет областью существования вещества A , поверхность $uc'''' e''''$ и отвечает соединению и $bb'''' e'''' uc$ будет поверхность существования чистого вещества B . \downarrow

Отдельные системы из двух веществ

Система хлористый магний—хлористый калий на ряду с водой нанесены на рис. 110. Хлористый магний образует при 25° гидрат с шестью молекулами воды, который обладает довольно значительной растворимостью, гораздо менее растворимый хлористый калий не образует гидрата. Карналлит в соприкосновении с раствором одинакового состава неустойчив, насыщенный раствор карналлита должен будет распасться на свои компоненты: хлористый калий будет выделяться, хлористый магний оставаться в растворе, и это будет продолжаться до тех пор, пока не будет достигнут состав точки E (рис. 110), система следовательно будет значительно богаче хлористым магнием, чем это отвечает составу карналлита.

Представим себе чашку с водой, в которую внесен на проволочной сетке кристалл карналлита. Мы видим тогда, как раствор карналлита потоками истекает от кристалла и спускается ко дну, но не успевает он достигнуть дна, как начинают выделяться маленькие кубики хлористого калия, которые постепенно растут, и когда они достигнут дна, то уже обладают довольно значительной величиною (рис. 111).

Линия, отвечающая составу карналлита, будет пунктирная линия Oa рисунка, которая должна делить пополам угол AOB .

Во всей области своего существования карналлит будет устойчив при всех температурах—только в присутствии в растворе избытка хлористого магния. Ниже— 21° и выше $+167^\circ,5$, наоборот, карналлит вообще не будет устойчив в соприкосновении с



Рис. 110. BF = линия растворимости $MgCl \cdot 6H_2O$. FE = линия растворимости карналлита. EA = линия растворимости $(KCl)_2$. Oa отвечает составу карналлита.



Рис. 111. Выделение кубиков хлористого калия из карналлита в соприкосновении с водой.

воду. При более низких температурах хлористый магний образует еще гидраты с 8 и 12, при более высоких температурах—с 4 молекулами воды. Общая относящаяся ко всевозможным температурам до точки кипения отдельных растворов пространственная модель системы хлористый калий—хлористый магний—вода на рис. 112. Более подробное ее описание нам кажется излишним.

Нас интересует прежде всего только изотермический разрез, проложенный через эту модель при 25°, который был только что изображен на рис. 110. Для фиксирования инвариантных точек *A*, *E*, *F*, *B* служат следующие аналитические данные:

Раствор насыщенный:	Грамм-молекул, растворенных на 1000 г-мол. воды	
	(KCl) ₂	MgCl ₂
<i>A</i> хлористым калием	44	—
<i>B</i> хлористым магнием · 6H ₂ O (бишофит)	—	108
<i>E</i> хлористым калием + карналлитом	5,5	72,5
<i>F</i> хлористым магнием · 6H ₂ O + карналлитом	1	105

Из раствора, состав которого отвечает, например, какой-либо точке на линии *Oa*, должен будет выделяться при изотермическом испарении

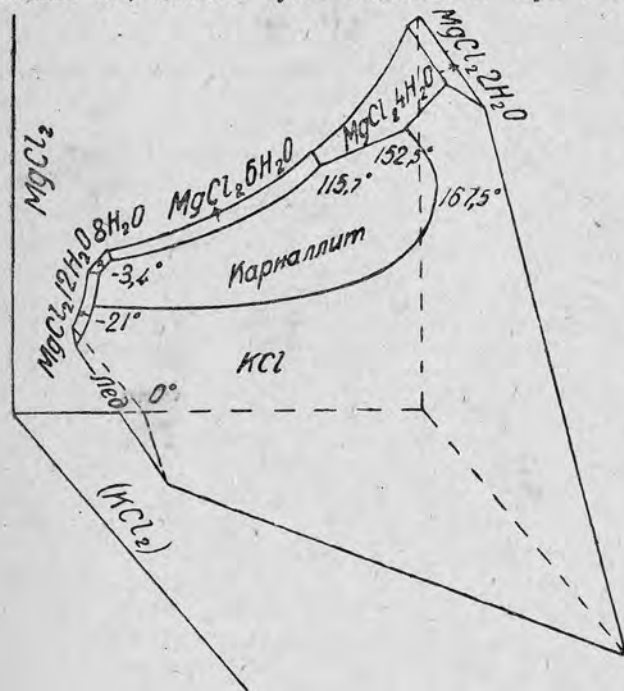


Рис. 112.

сначала в точке *a* хлористый калий, затем в точке *E*—карналлит, и так как последний богаче хлористым калием, чем то отвечает составу точки *E*, то вследствие выделения карнали-

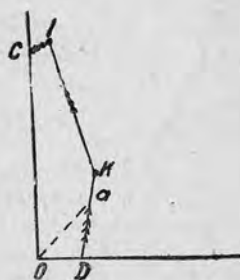


Рис. 113. *C* = насыщение MgSO₄ · 7H₂O *I* = насыщение MgSO₄ · 7H₂O + шенит. *K* = насыщение шенитом + K₂SO₄ *D* = насыщение K₂SO₄.

та состав должен будет меняться вдоль линии *EF*. Но это будет возможно только в том случае, если выделившийся ранее KCl снова будет ресорбирован. Наконец в точке *F* одновременно будут кристаллизоваться хлористый магний и карналлит. Совершенно независимо от того, каков будет состав раствора, содержащего хлористый калий и хлористый магний, всегда при изотермическом испарении конечной точкой кристаллиза-

ции будет точка *F*. Этот факт должен быть выражен направлением стрелок.

Система сернокислый калий-сернокислый магний-вода изображена при 25° таким же образом, как предыдущая на рис. 113. Простран-

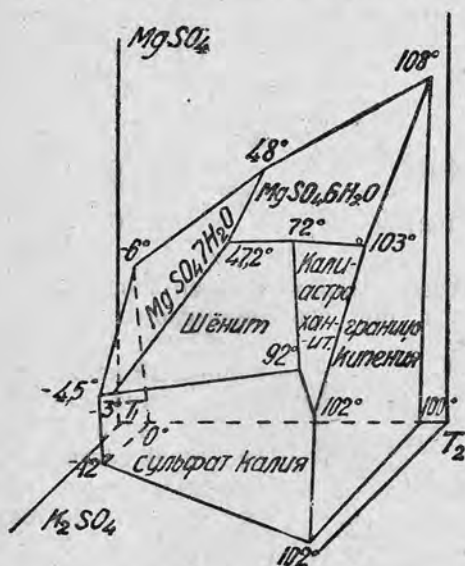


Рис. 114.

ственная модель, относящаяся ко всем температурам, дана на рис. 114. Мы видим, что здесь сернокислый магний встречается в форме двух гидратов, и что существуют два соединения: шенит и так называемый кали-астраханит, соль, не встречающаяся в природе благодаря своей высокой температуре образования, аналогичная обычному натриевому астраханиту состава $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

При нашем сечении, отвечающем 25°, сернокислый магний встречается только как рейхардит (семиводный гидрат) и как соединение только шенит. Конечный пункт кристаллизации во всех случаях будет точка *I* — в которой шенит и рейхардит будут устойчивы в соприкосновении с раствором.

Система сернокислый магний-хлористый магний при 25° изображена на рис. 115. Здесь существуют, как упомянуто, семиводный гидрат сернокислого магния — линия *CH*, а при более высоком содержании $MgCl_2$ — шестиводный гидрат сернокислого магния — линия *HG* и шестиводный гидрат хлористого магния — линия *GB*. Конечным пунктом кристаллизации во всех случаях будет точка *G*.



Рис. 115. *B* = насыщение $MgCl_2$.
G = насыщение $MgCl_2 + MgSO_4 \cdot 6H_2O$.
H = насыщение $MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$. *C* = насыщение $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.



Рис. 116. *A* = насыщение $KCl \cdot D$ = насыщение хлористой солью, естественно является конечным продуктом кристаллизации.

Наконец система сернокислый калий-хлористый калий при 25° изображена на рис. 116. Здесь никакого соединения не существует. Точка *L*, в которой раствор одновременно насыщен сернокислому и хлористой солью, естественно является конечным продуктом кристаллизации.

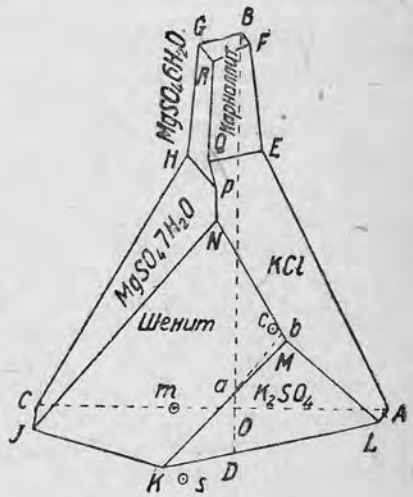
Значения отмеченных точек *B, G, H, C, I, K, D, L, A* даются следующими данными анализа:

Насыщение:	Число растворенных грамм-молекул на 1 000 грамм-мол. воды			
	(KCl) ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	K ₂ SO ₄
<i>A</i> хлористым калием	44	—	—	—
<i>B</i> бишофитом	—	108	—	—
<i>C</i> рейхардтитом	—	—	55	—
<i>D</i> сернокислым калием	—	—	—	12
<i>G</i> бишофитом + MgSO ₄ · 6H ₂ O	—	104	14	—
<i>H</i> рейхардтитом + MgSO ₄ · 6H ₂ O	—	73	15	—
<i>I</i> рейхардтитом + шенитом	—	—	58,5	5,5
<i>K</i> сернокислым калием + шенитом	—	—	22	16
<i>L</i> сернокислым калием + сильвином	42	—	—	1,5

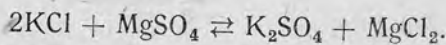
Если все четыре соли KCl, MgCl₂, MgSO₄ и K₂SO₄ одновременно растворены в воде, то мы имеем дело с системой из пяти компонентов, из которых однако только четыре независимые. Так как если кон-

Рис. 117.

- B* = насыщение MgCl₂ · 6H₂O.
- A* = » (KCl)₂.
- C* = » MgSO₄ · 7H₂O.
- D* = » K₂SO₄.
- F* = » MgCl₂ · 6H₂O + карналлитом.
- E* = » карналлитом + (KCl)₂.
- L* = » (KCl)₂ + K₂SO₄.
- K* = » K₂SO₄ + шенитом.
- J* = » шенитом + MgSO₄ · 7H₂O.
- H* = » MgSO₄ · 7H₂O + MgSO₄ · 6H₂O.
- G* = » MgSO₄ · 6H₂O + MgCl₂ · 6H₂O.
- R* = » MgCl₂ · 6H₂O + MgSO₄ · 6H₂O + карналлитом.
- Q* = » MgSO₄ · 6H₂O + карналлитом + (KCl)₂.
- P* = » MgSO₄ · 6H₂O + MgSO₄ · 7H₂O + (KCl)₂.
- N* = » MgSO₄ · 7H₂O + (KCl)₂ + шенитом.
- M* = » (KCl)₂ + K₂SO₄ + шенитом.



центрации трех из приведенных солей, так же как общая концентрация, определены, то и концентрация четвертой соли тоже однозначно определяется. Если мы выберем концентрации KCl, MgCl₂ и MgSO₄, то четвертая составная часть совершенно определяется по своему роду и концентрации из равновесия



Мы наносим насыщение каждой отдельной солью на ребра правильного полуюктаэдра, исходя из общего угла октаэдра.

Тогда одновременное насыщение двумя солями дается точкою на грани октаэдра и одновременное насыщение тремя солями дается точкою, расположенною внутри октаэдра.

Вместо пространственной модели применяют проекцию на нижнюю поверхность. Мы получаем тогда прямоугольный крест координатной системы, средняя точка которого отвечает общему углу октаэдра (точка *O* рис. 117). Каждая из вышеприведенных четырех систем из двух веществ (рис. 110, 113, 115, 116) заполняет один квадрат и обуславливает внешнюю конфигурацию *A E F B G H C I K D* фигуры *L*. Области существования отдельных возможных солей при одновременном присутствии всех четырех веществ в растворе будут лежать внутри этой фигуры.

Так как здесь дело идет о системе из четырех компонентов, то она будет инвариантна, когда (при данном давлении и температуре) присутствуют три твердых фазы наряду с раствором. Для определения поэтому областей существования отдельных солей эти инвариантные системы, при которых раствор будет насыщен тремя солями, нужно приготовить синтетически и анализировать состав соответственных растворов.

Результаты анализов следующие:

Точка рис. 117	Насыщение	Число растворенных грамм-молекул на 1 000 г-мол. воды		
		(KCl) ₂	MgCl ₂	MgSO ₄
<i>M</i>	сильвин, K ₂ SO ₄ , шенит	25	21	11
<i>N</i>	сильвин, рейхардтит, шенит	9	55	16
<i>P</i>	сильвин, рейхардтит, MgSO ₄ · 6H ₂ O	8	62	15
<i>Q</i>	сильвин, карналлит, MgSO ₂ · 6H ₂ O	4,5	70	13,5
<i>R</i>	бишофит, карналлит, MgSO ₄ · 6H ₂ O	2	99	12

Нанесением на пространственную фигуру и проектированием на плоскость эти точки наносятся на чертеж и связываются прямыми линиями. Таким образом вся фигура разделяется на поля, из которых каждое представляет область существования одной из солей. Вдоль связующих линий будут устойчивы каждые две соли, а в точках—каждые три соли на ряду с раствором.

Для того чтобы вывести из этой фигуры поведение раствора любого состава при изотермическом испарении, мы должны прежде всего нанести те точки, которые отвечают насыщению каждой из солей. Для четырех чистых компонентов MgCl₂ · 6H₂O, MgSO₄ · 7H₂O, K₂SO₄ и KCl это будут конечно точки *A, B, C, D* на осях координат. Для трех других возможных веществ эти точки насыщения лежат за пределами области их существования. Так насыщенный раствор карналлита (не способный к существованию) изобразился бы точкою *c*, чистый раствор MgSO₄ · 6H₂O—точкою *m*, чистый насыщенный раствор шенита — точкою *s*.¹

Представим себе раствор, состав которого отвечает какой-нибудь точке поля шенита и дадим ему испариться изотермически, тогда сначала будет

¹ Эти точки находят путем продолжения линий растворимости соответственной соли до пересечения с линией, отвечающей ее составу, так, напр., линию растворимости *JK* шенита продолжают за *K* до тех пор, пока она не пересечет линию, делящую пополам угол *COD*. В виду того, что шенит состоит из равного числа молекул K₂SO₄ и MgSO₄, то эта линия, делящая пополам угол, отвечает его составу. Точка *m* получается продолжением линии *GH*, она должна лежать на линии *CO*, так как последняя отвечает составу MgSO₄.

выделяться шенит и поэтому состав раствора будет удаляться по прямой линии от состава чистого шенита. Изменение, которое произойдет с каким-либо раствором, состав которого отвечает полю шенита, будет дано одной из линий, которые, исходя из точки *s* как средней точки, пересекают лучеобразно поле шенита. То же самое относится к другим полям. По Вант-Гоффу мы называем эти линии лучами кристаллизации для всех причастных солей системы.

Пути кристаллизации

При рассмотрении процессов, которые мы будем наблюдать при изотермическом испарении раствора любой концентрации, мы примем, что возникающая твердая фаза будет непрерывно удаляться, допущение, которое лучше всего отвечает условиям, господствующим в природе, где медленно испаряется большой глубоководный бассейн, так как тут возникающие соли сразу садятся на дно, и перемешивание раствора происходит только в крайне ничтожной мере.

Когда мы испаряем раствор любого состава, и выделяется соль, отвечающая этому составу, то мы удаляемся, как уже ранее сказано, по одному из лучей кристаллизации от средней точки кристаллизации, пока не подойдем к границе соответственной области существования. Тут могут быть два случая: или будут кристаллизоваться обе возможные на этой границе соли или мы переходим в область существования соседней соли и выкристаллизовывается только одна. Легко видеть, что на границах, на которых лучи кристаллизации соседних полей (считая от их центра) встречаются, должна произойти совместная кристаллизация обеих солей и движение вдоль пограничных линий; наоборот, в тех случаях, где лучи кристаллизации имеют то же направление, что и в соседнем поле, будет происходить выделение следующей соли. Границы, на которых возможна совместная кристаллизация двух солей, называются

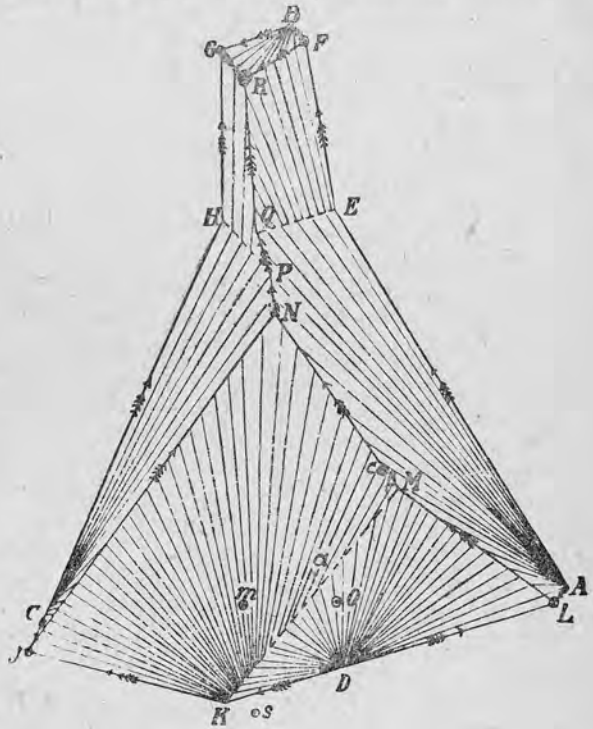


Рис. 118.

путями кристаллизации. На рис. 118 они обозначены стрелками. Другие границы обозначены пунктиром.

Мы видим, что на черт. 118 присутствуют четыре таких пути кристаллизации, а именно GR , FR , $INPQR$ и $LMNPQR$, которые все встречаются в точке R . Конечная точка кристаллизации для всевозможных растворов четырех компонентов будет поэтому точка R . Во всех случаях из такого раствора как конечный продукт будет выделяться смесь $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлит и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

Если мы представим себе, например, раствор, выраженный точкою O , то сначала будет выделяться K_2SO_4 , раствор будет меняться вдоль линии $O\alpha$, пока не будет достигнута точка α . Пограничная линия KM не представляет из себя пути кристаллизации, поэтому, если мы представим себе, что серноокислый калий удален, то отныне кристаллизоваться будет только шенит, и мы будем двигаться по линии $\alpha\beta$. В точке β мы встретим путь кристаллизации и останемся на нем при дальнейшем испарении, теперь будут все время выпадать одновременно два вещества, а именно: сначала хлористый калий и шенит (MN), хлористый калий и рейхардтит (NP), хлористый калий и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (PQ), карналлит и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (QR) и наконец, в конечной точке кристаллизации R —карналлит, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и бишофит в постоянном отношении, пока все не затвердеет.

Система $(KCl)_2$, K_2SO_4 , $MgCl_2$, $MgSO_4$ построена из двух металлов $[(K^*)_2, Mg^{**}]$ и двух кислотных остатков $[(Cl^*)_2, SO_4^{**}]$. Господствует нейтральность, и поэтому можно положить $(K^*)_2 + Mg^{**} = (Cl^*)_2 + SO_4^{**}$ (в молекулярных количествах).

Такие пары называются взаимно обратимыми солями и парами. Как уже упоминалось, в этом случае присутствуют только три независимые переменные компонента. В настоящее время для обозначения взаимнообратимых солевых пар не применяют более метода, данного В а н т-Г о ф ф о м, а метод Е. И е н е к е (Н. Jaenecke) (рис. 119).

На плоской прямоугольной диаграмме наносятся, согласно приведенному выше примеру, следующие молекулярные количества:

$$Mg = x, K_2 = 100 - x, \\ SO_4 = y, Cl_2 = 100 - y.$$

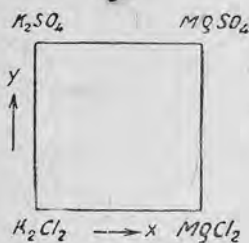


Рис. 119.

x служит абсциссой, а y — ординатой, сторона квадрата равна 100 единицам. По углам квадрата представлены отдельные соли, на сторонах даны смеси с одним и тем же металлом или с одним и тем же кислотным остатком. Перпендикулярно к этой изотермической диаграмме можно нанести температуру (или также давление). Эти пространственные модели подобны ранее рассмотренным системам из трех веществ. На рис. 120 представлена взаимнообратимая система $(K^*)_2, Mg^{**} - (Cl^*)_2, SO_4^{**}$ по И е н е к е. На ряду с путями кристаллизации даны упругости паров насыщенных растворов для температуры 25° . При прогрессирующем испарении воды упругости пара убывают. Остаточный раствор, из которого выделяются $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлит и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, обладает наименьшей упругостью пара.

Взаимнообратимые пары солей можно также очень хорошо изобразить на равностороннем треугольнике. Берут только три независимых компонента $(K')_2$, Mg'' , SO_4'' , так как $(Cl')_2$ дается из следующего уравнения:

$$(Cl')_2 = (K')_2 + Mg'' - SO_4''.$$

Количество воды тоже задано, так как раствор должен быть насыщен. На равностороннем треугольнике, длина стороны у которого принимается равной 100, можно нанести все встречающиеся смеси. Этот способ изображения совершенно отвечает рассмотренным ранее системам из трех компонентов. Инвариантные точки рис. 121 даны числами таблицы на стр. 131. Перечисление на координаты, отвечающие треугольнику, дает таблица 5.

ТАБЛИЦА 5

Точки	$(K')_2$	Mg''	SO_4''	Точки	$(K')_2$	Mg''	SO_4''
A	100	—	—	H	—	85,5	14,5
B	—	100	—	I	4,5	45,5	50
C	—	50	50	K	21,0	29	50
D	50	—	50	L	96,5	—	3,5
G	—	89,5	10,5				

Большое упрощение в рассматриваемой до сих пор системе состоит в том, что очень важною составною частью, которая принимает участие в солях стассфуртского месторождения прежде всего, до сих пор пренебрегали. Это — хлористый натрий. Этот хлористый натрий мы должны однако естественно принимать во внимание при наших исследованиях, и возникает вопрос, как на одном единственном чертеже можно учесть еще и этот компонент.

Здесь на помощь приходит счастливое обстоятельство, что хлористый натрий в морской воде присутствует в большом избытке и что вследствие этого всегда прежде всего должно наступить насыщение хлористым натрием. Перед всеми другими веществами выделяется большое количество каменной соли, и только когда при продолжающемся испарении наступает насыщение также и другими веществами, то каждое из них кристаллизуется всегда одновременно с хлористым натрием. Вдоль путей кристаллизации выделяются два вещества на ряду с хлористым натрием и в конечной точке кристаллизации — три вещества на ряду с хлористым натрием.

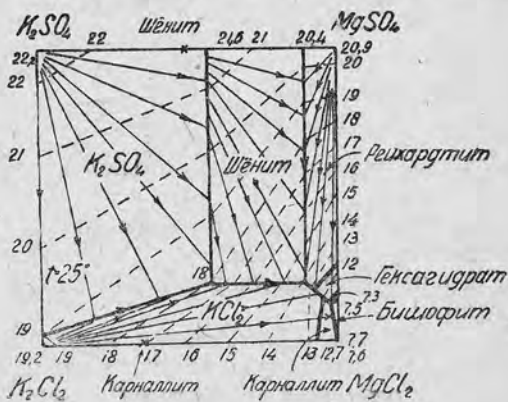


Рис. 120.

Поэтому изображать линию растворения хлористого натрия излишне. Благодаря прибавке хлористого натрия на сцену выступает еще ряд солей:

Сернокислый натрий Na_2SO_4 = тенардит

Сернокислый натрий-калий $\text{Na}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_2$ = глазерит

Сернокислый натрий-магний $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = астраханит

Сернокислый калий-магний $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(Часть калия изоморфно замещена натрием) = леонит.

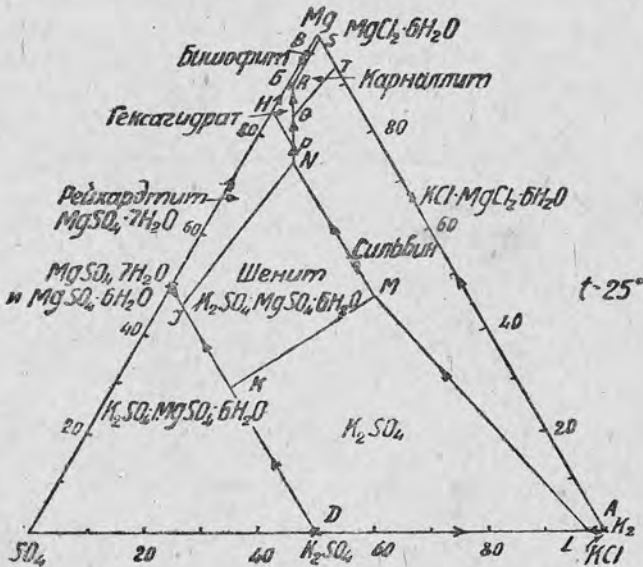


Рис. 121.

Далее благодаря присутствию хлористого натрия при 25° устойчивы делаются:

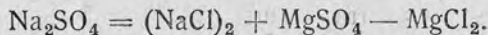
двойная соль сернокислого магния и хлористого калия

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = к а и н и т

и в присутствии хлористого натрия и большого количества хлористого магния:

моногидрат сернокислого магния $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = к и з е р и т.

Образование сернокислого натрия мы можем всегда представить себе как результат двойного разложения хлористого натрия и сернокислого магния по формуле:



Если поэтому мы ту же систему, как и рассмотренная в предыдущем случае, снова пожелаем изобразить, но с учетом хлористого натрия, как это сделал В а н т Г о ф ф, то содержание сернокислого натрия может быть выражено всегда одинаковым числом грамм-молекул сернокислого магния и хлористого магния (последнее взято с отрицательным знаком); так как содержание хлористого натрия изобразить не удастся. Мы дости-

гаем этого, когда мы концентрацию сернокислого натрия наносим на прямую, которая делит пополам угол между продолжением линии хлористого магния AO за нулевую точку и линией сернокислого магния OC . С помощью приведенных данных анализов (табл. 6) мы получаем состав инвариантных

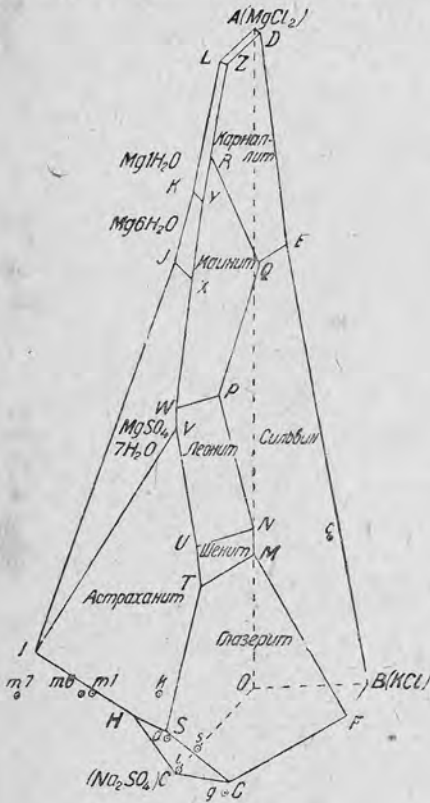


Рис. 122.

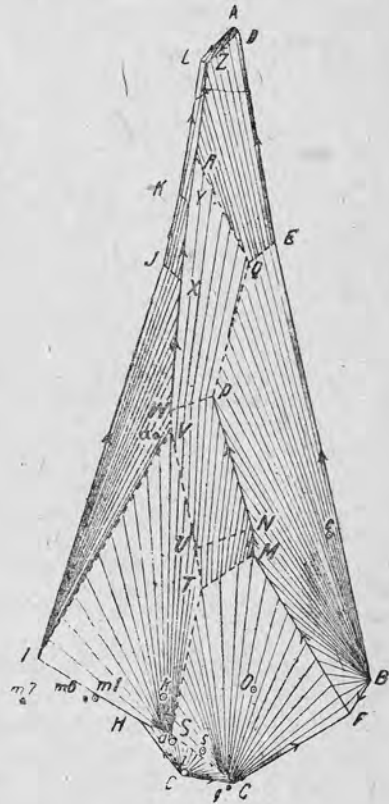


Рис. 123.

точек и соединяем их линиями. Таким образом приходим мы к рисунку 122, на котором изображены отдельные области существования возможных при 25° солей, которые могут встретиться на ряду с хлористым натрием.

Точки m_7 , m_6 , m_1 представляют средние точки кристаллизации тех растворов, которые на ряду с хлористым натрием насыщены еще $MgSO_4 \cdot 7, 6$ и $1H_2O$, a — средняя точка кристаллизации астраханита, k — карнитита, l — леонита, s — шенита, g — глазерита и c — карналлита, в то время как средние точки бишофита, сильвина и тенардита лежат на осях в точках A , B и C . От этих средних точек проведены лучи кристаллизации (рис. 123) и с их помощью построены пути кристаллизации, которые обозначены стрелками. Точка Z есть конечная точка кристаллизации, в ней карналлит, бишофит, кизерит и хлористый натрий устойчивы на ряду с раствором.

Заставим прежде всего изотермически испаряться раствор, который

ТАБЛИЦА 6

Насыщение хлористым натрием	На 1000 г.-молек. H ₂ O в г.-молек.				
	(NaCl) ₂	(KCl) ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄
<i>O</i>	55,5	—	—	—	—
<i>A.</i> MgCl ₂ · 6H ₂ O	1	—	106	—	—
<i>B.</i> KCl	44,5	19,4	—	—	—
<i>C.</i> Na ₂ SO ₄	51	—	—	—	12,5
<i>D.</i> MgCl ₂ · 6H ₂ O, карналлитом	1	0,5	105	—	—
<i>E.</i> KCl, карналлитом	2	5,5	70,5	—	—
<i>F.</i> KCl, гл зеритом	44	20	—	—	4,5
<i>G.</i> Na ₂ SO ₄ , глазеритом	44	10,5	—	—	14,5
<i>H.</i> Na ₂ SO ₄ , астраханитом	46	—	—	16,5	3
<i>I.</i> MgSO ₄ · 7H ₂ O, астраханитом	26	—	7	34	—
<i>J.</i> MgSO ₄ · 7H ₂ O, MgSO ₄ · 6H ₂ O	4	—	67,5	12	—
<i>K.</i> MgSO ₄ · 6H ₂ O, кизеритом	2,5	—	79	9,5	—
<i>L.</i> Кизеритом, MgCl ₂ · 6H ₂ O	1	—	101	5	—
<i>M.</i> KCl, глазеритом, шенитом	23	14	21,5	14	—
<i>N.</i> KCl, шенитом, леонитом	19,5	14,5	25,5	14,5	—
<i>P.</i> KCl, леонитом, каинитом	9,5	9,5	47	14,5	—
<i>Q.</i> KCl, каинитом, карналлитом	2,5	6	68	5	—
<i>R.</i> Карналлитом, каинитом, кизеритом	1	1	85,5	8	—
<i>S.</i> Na ₂ SO ₄ , глазеритом, астраханитом	42	8	—	16	6
<i>T.</i> Глазеритом, астраханитом, шенитом	27,5	10,5	16,5	18,5	—
<i>U.</i> Леонитом, астраханитом, шенитом	2	10,5	23	19	—
<i>V.</i> Леонит., астрахан., MgSO ₄ · 7H ₂ O	10,2	7,5	42	19	—

пусть будет изображен точкой *O*. Из него выделяется глазерит совместно с хлористым натрием. Мы двигаемся по линии кристаллизации, проходящей через *O* и попадаем на путь кристаллизации *FM*, теперь мы будем двигаться по этому пути, при чем наряду с хлористым натрием будет выделяться сильвин и глазерит. В точке *M* вместо глазерита появляется шенит, а в точке *P*—леонит вместо шенита. В точке *P* путь кристаллизации прерывается, и на ряду с хлористым натрием будет выделяться только каинит; мы остаемся в поле каинита, пока мы не переступим линии *QR* и не попадем в поле карналлита, теперь на ряду с хлористым натрием будет выделяться только карналлит до тех пор, пока между *R* и *Z* мы снова не попадем на путь кристаллизации. Теперь уже на ряду с хлористым натрием и карналлитом выделяется еще кизерит и наконец в точке *Z* при постоянном составе раствора—кизерит, карналлит и бишофит на ряду с хлористым натрием.

Точка *a* фигуры представляет раствор, содержащий отдельные вещества в том отношении, как они встречаются в морской воде. ¹ Из такой морской

¹ Относительный состав морской воды подвержен в различных морях только незначительным колебаниям; по измерениям Natterer'a, Petterson'a, Eikmanp'a, Usiglio и др., для различных морей он, отнесенный к 100 г молекулам NaCl, в среднем равен в г.-молекулах: 2,2 KCl, 7,8MgCl₂, 3,8MgSO₄. Выделение хлористого натрия начинается, когда это количество содержится в 1064 г.-молекулах воды.

воды, как видно, при 25° будет сначала непрерывно выделяться хлористый натрий, пока не будет достигнуто насыщение $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, при дальнейшем выделении мы достигаем точки W, как раз угловой точки области леонита и каинита, поэтому может выделиться леонит, но главным образом будет встречаться каинит и кристаллизаться на ряду с рейхардтитом и хлористым натрием вдоль пути кристаллизации WX. В точке X рей-

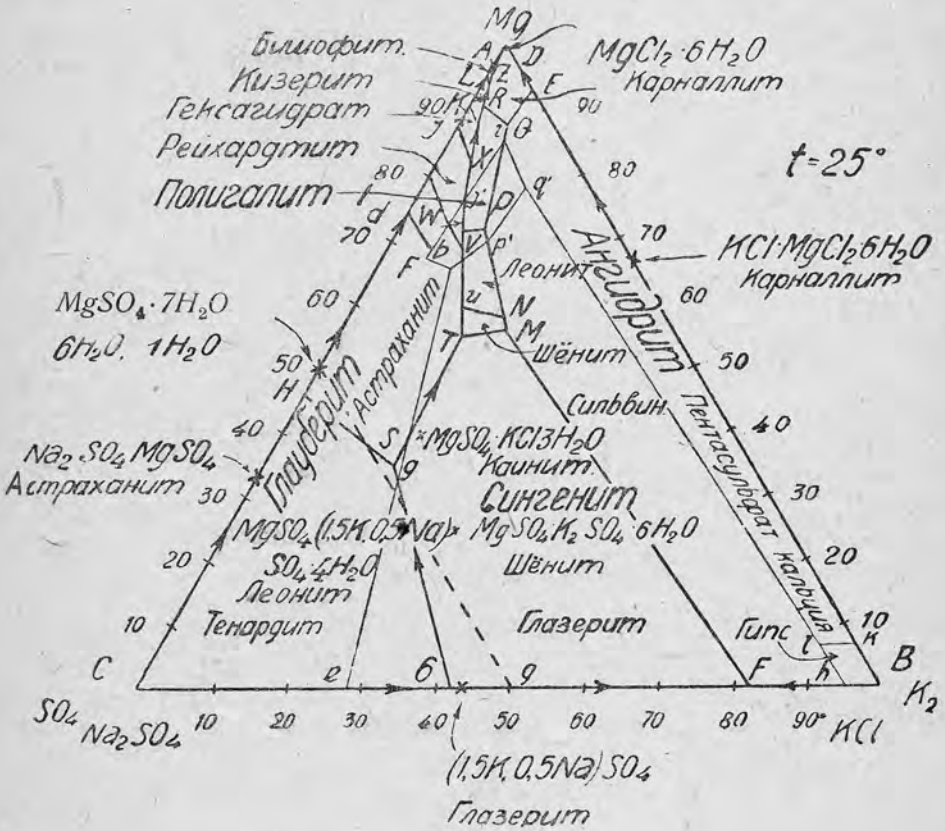


Рис. 124.

хардтит должен смениться $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, и в точке У на смену ему должен появиться кизерит, в то время, как в точке R вместо каинита появляется карналлит. Наконец в точке Z начинают выделяться хлористый натрий, кизерит, карналлит и бишофит.

Эти четыре соли образуют следовательно при всех обстоятельствах конечную точку кристаллизации. Это будут компоненты известной главной соли Стассфуртской залежи солей, называемой так оттого, что она дает главный материал для получения ценной калиевой соли карналлита.

Порядок выделения солей из морской воды может быть опять-таки очень хорошо представлен с помощью метода Иенеке. Несмотря на присут-

стве NaCl в растворе мы можем ограничиться компонентами, которые мы применяли уже при взаимно обратимых парах солей: K_2 , Mg, SO_4 . Морская вода содержит такое большое количество NaCl, что она прежде всего насыщается этой солью, которая затем в течение кристаллизации выпадает одновременно со всеми другими солями. Поэтому не представляется надобности изображать NaCl на диаграмме. Са тоже не принимается во вни-

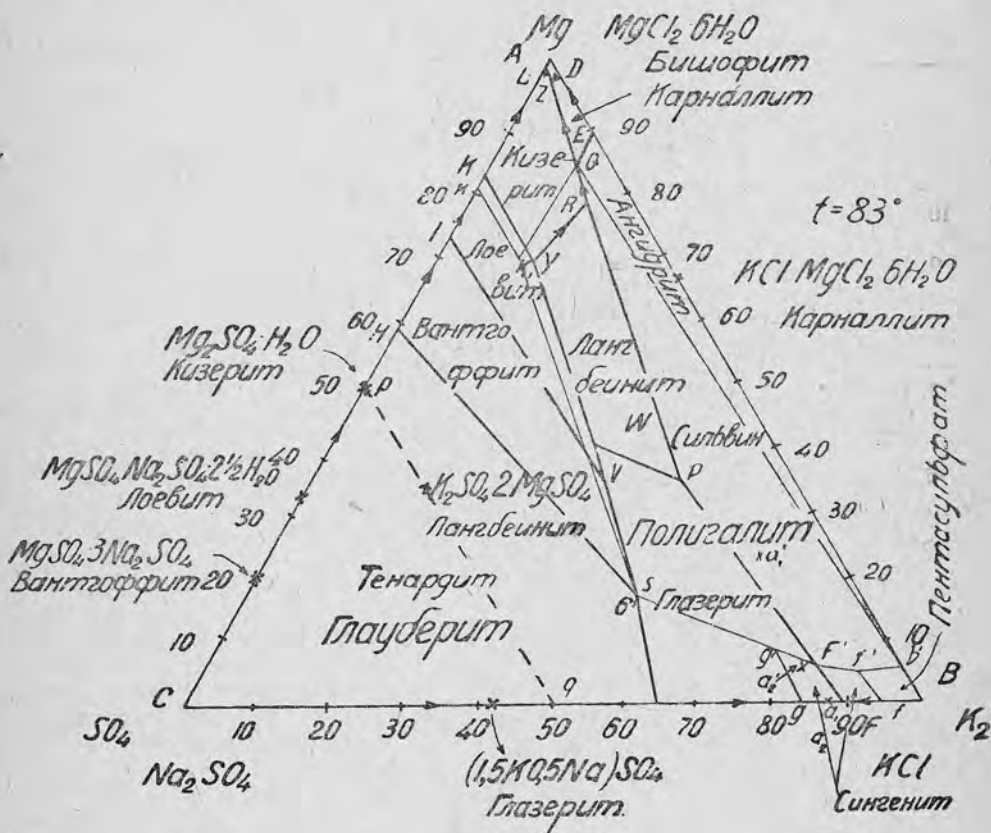


Рис. 125.

вание, так как вследствие присутствия ионов SO_4^{--} он образует сульфаты, которые трудно растворимы и потому присутствуют в растворе в ничтожно малых количествах. Поэтому кальций можно изобразить в схеме, изображаемой на диаграмме K_2 - Mg - SO_4 . Таким образом получается рис. 124 (для $t = 25^\circ$). Порядок выделения из морской воды будет следующий: $CaCO_3$, гипс, гипс-каменная соль, ангидрит-каменная соль, полигалит-каменная соль. Раствор имеет состав, который характеризуется следующим образом: $K_2 : Mg : SO_4 = 6,7 : 70,3 : 23$. Соответственная точка лежит в поле кристаллизации астраханита. Дальнейший порядок выделения на ряду с каменной солью будет следующий: рейхардит, рейхардит + леонит, рейхардит + каинит, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ +

+ каинит, кизерит + каинит, кизерит + карналлит, кизерит + карналлит + бишофит.
Следующая таблица дает хорошую сводку (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Породы	Существенные составные части			Зоны		
11. Бишофит-галит . . .	Каменная соль (галит)	Ангидрит	Кизерит	Карналлит	Бишофит	Зона бишофита E
10. Карналлит-галит . .				—	—	Зона карналлита D
9. Кизерит-галит		Ангидрит	Кизерит	Карналлит	Бишофит	Зона карналлита D
8. Каинит-галит						
7. Рейхардит-каинит-галит		Рейхардит	Каинит	—	Зона сернокислого калия и магния } B	
6. Рейхардит-галит . . .		Астраханит	Астраханит	Полигалит		—
5. Астраханит-галит . . .					—	
4. Полигалит-галит . . .		—	—	—	—	Зона ангидрита } A
3. Ангидрит-галит		Ангидрит	—	—	—	
2. Гипс-галит		Гипс	—	—	—	Зона гипса } A
1. Гипсовая каменная порода	Гипс	—	—	—		

Различные отложения можно сгруппировать по зонам, а последние—по группам зон A — E.

Из рис. 123 само собой ясно, что при протекающем при 25° испарении не могут возникать некоторые комбинации минералов, а именно комбинации всех тех минералов, области которых не соприкасаются. Так при этой температуре парагенезис сильвина и кизерита исключается. Однако известная хартзальц (Hartsalz) представляет случай такого парагенезиса. Этот факт показывает нам на важность исследования областей существования отдельных солей не только при одной температуре, но при ряде различных температур, так как несомненно температура, при которой происходило испарение, была подвержена сильным колебаниям, и особенно сильно это происходило

в наиболее жаркое время. Поэтому ясно, что представляется важным изучить изменения, которые испытывает наша диаграмма как-раз при более высоких температурах. Вант-Гофф проследил эти изменения вплоть до температуры 83° , а также для некоторых низких температур. Например, отношения, господствующие при выделениях при температуре 83° , представлены на рисунке 125.

Процессы превращения

Как мы видели, в рассмотренных нами случаях растворы, в которых наряду с NaCl в осадке залегают три твердых вещества, где следовательно встречаются три поля, будут инвариантны только при данном давлении и температуре.

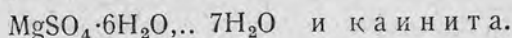
Мы можем следовательно изменять давление и температуру без нарушения сосуществования этих полей. Если мы будем далее поддерживать постоянное давление, то мы все же еще можем располагать температурой; но при определенной температуре может сделаться устойчивым при данном составе насыщенного раствора новое вещество. Тогда в твердой фазе появляется новое вещество, и раствор теперь уже делается при данном давлении и инвариантным. Если мы теперь будем продолжать изменять температуру, то это сосуществование четырех твердых тел делается далее невозможным. Одно из них должно исчезнуть. Это конечно еще не говорит за то, что оно теперь вообще для новой температуры делается неустойчивым, оно будет неустойчивым только для этой температуры при данном составе раствора. Иными словами, вновь возникшее вещество вытесняет поле существования другого вещества из сосуществования с двумя другими.

Как пример мы выберем точку сосуществования трех полей:

глазерита, астраханита и тенардита,

которые, как видно из рис. 126, при 25° будут устойчивы на ряду друг с другом. Для простоты поля устойчивости мы изобразим в виде прямоугольников. В точке А все три вещества существуют вместе. При 46° здесь возникает новое вещество вантгоффит, которое образуется из тенардита и астраханита при отщеплении воды. При этой температуре и только при этой температуре в точке А будут устойчивы четыре твердых вещества: тенардит, астраханит, глазерит и вантгоффит на ряду с NaCl и раствором. Температура 46° будет следовательно точкой превращения. Если мы немного повысим температуру, то сосуществование четырех веществ будет нарушено, при чем поле вантгоффита увеличится, и поле астраханита отделится от поля глазерита. Таким образом возникнут две новые точки В и С, в каждой из которых совместно существуют три вещества, в то время как в старой точке А теперь будут встречаться поля тенардита, глазерита и вантгоффита. При повышении температуры поле вантгоффита может конечно распространяться все далее, и наконец должен будет всегда возникать вантгоффит при встрече тенардита и астраханита. Поле вантгоффита совершенно отделит тогда поле тенардита и астраханита друг от друга.

Совершенно подобное же явление будем мы наблюдать, когда какое-либо вещество при каком-либо определенном составе будет делаться непостоянным выше некоторой определенной температуры. В качестве примера мы приведем сосуществование



С повышением температуры рейхардит делается менее устойчивым, в чистом состоянии он переходит в шестивод-

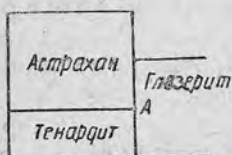


Рис. 126

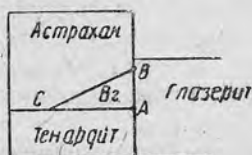


Рис. 127

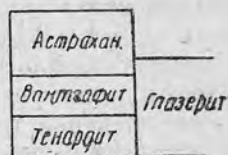


Рис. 128

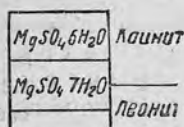


Рис. 129

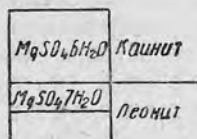


Рис. 130

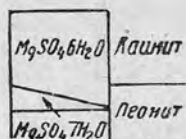


Рис. 131

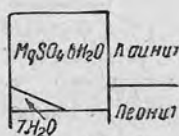


Рис. 132

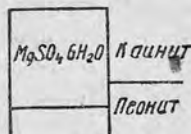


Рис. 133

Рис. 126. + 46° в т. А появляется вантгофит.

Рис. 127. Выше 46°: вантгофит отделяет астраханит от точки сосуществования А.

Рис. 128. Выше 49°: астраханит становится более неустойчивым в соприкосновении с тенардитом.

Рис. 129. Ниже 27°: совместное существование рейхардтита, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и каинита.

Рис. 130. 27°: совместное существование трех вышеупомянутых солей с леонитом. Инвариантная точка.

Рис. 131. 27,5°: рейхардит становится неустойчивым в соприкосновении с каинитом, но устойчив в соприкосновении с леонитом, астраханитом и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Инвариантная точка.

Рис. 132. Выше 27,5°: рейхардит становится неустойчивым также на ряду с леонитом.

Рис. 133. Выше 31°: рейхардит становится неустойчивым на ряду с хлористым натрием, поле рейхардтита исчезло.

ный гидрат при 48°. Но в насыщенном растворе NaCl он делается неустойчив в отношении к шестиводному гидрату уже при 31° и от присутствия других хлоридов область его существования еще более сокращается.

Таким образом с повышением температуры поле рейхардтита делается неустойчивым прежде всего с каинитом и леонитом. При 27° поля шести-

водного гидрата каинита, леонита и семиводного гидрата сталкиваются. Это будет температура, выше которой существование рейхардтита на ряду с каинитом становится невозможным. При $27,5^\circ$ сталкиваются поля рейхардтита, шестиводного гидрата, леонита и астраханита. Эта температура, выше которой рейхардтит становится неустойчивым на ряду с леонитом. При дальнейшем повышении температуры поле рейхардтита совершенно отделяется от области каинита и леонита с тем, чтобы наконец при 31° совершенно исчезнуть.

Примем еще во внимание, что на периферии фигуры, где изображены системы, каждая из которых состоит из двух компонентов на ряду с NaCl и H_2O , та точка будет инвариантна, где три поля сталкиваются вместе; то что было сказано выше для точек, лежащих внутри фигуры при наличии трех или четырех полей, применимо и к периферии для точек при наличии двух или трех полей.

После этих разъяснений мы легко пойдем изложенное ниже.

Скажем еще только несколько слов о методах, которые были применены для определения процессов превращения. Рассмотрению подлежит главным образом два метода: дилатометрический и тензиметрический.

Дилатометр представляет трубку, по форме подобную большому термометру. Как правило в нем находится твердое тело в соприкосновении со своим насыщенным раствором, который достигает определенной высоты в калиброванной трубке дилатометра. После наполнения дилатометр закрывают с обоих концов. При нагревании трубки жидкость в ней непрерывно расширяется, пока твердое тело остается одно и то же. Но если вследствие превращения возникает новое твердое тело, которое конечно обладает другим объемом, то получается скачок в изменении объема твердого тела и вместе с тем содержимого всего дилатометра. Многократным повышением и понижением температуры можно найти точку, где именно происходит изменение в твердом теле, т. е. установить его точку превращения (рис. 134).

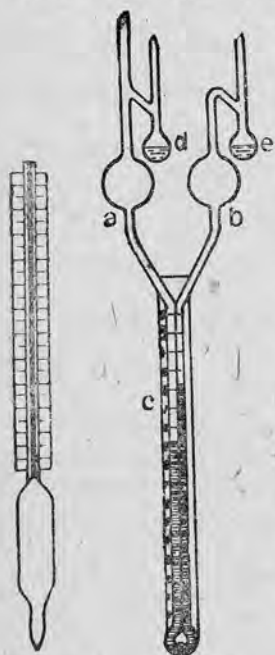
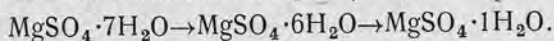


Рис. 134. Рис. 135.

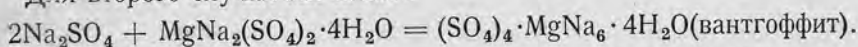
Для тензиметрических измерений служит дифференциальный тензиметр Бремер-Фроейна (Bremer-Frowein) несколько измененной формы. Если мы шарик d и e наполним двумя веществами и измеримыми упругостями паров, например, в один нальем водный раствор, а в другой—гидрат и будем поддерживать оба шарика при одинаковой температуре, то мы сможем на манометре прямо отсчитать разность давлений паров. Если мы в один шарик поместим вещество, давление пара которого практически равно нулю, напр. P_2O_5 , то с помощью дифференциального тензиметра мы можем определить также абсолютные значения давления паров (рис. 135).

Применение дифференциальных тензиметров для определения точек превращения покоится на следующих фактах:

Большинство наблюдаемых превращений состоит в от-
даче воды, при чем или данное вещество переходит в более низкий гидрат, или образует с другим веществом соединение, которое содержит воды меньше, чем оба компонента. Примером для первого случая служит:



Для второго случая мы имеем:



Гидрат делается на воздухе неустойчивым, когда его упругость водяного пара становится выше, чем упругость пара атмосферы. В соприкосновении с раствором совершенно также гидрат становится неустойчивым, когда его упругость водяного пара делается больше, чем упругость пара соответственного раствора. Так, например, оказалось, что раствор, насыщенный $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлитом, MgCl_2 , NaCl обладает более низкою упругостью пара, чем твердый $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, поэтому последний не может находиться в равновесии с таким раствором, а должен распасться с образованием продукта обезвоживания. В этом специальном случае это будет кизерит.

Большое преимущество тензиметра состоит в том, что для определения точки превращения нет необходимости в том, чтобы наступали превращения. Точка превращения это та температура, при которой упругости паров раствора и соответственного гидрата делаются равны между собою.

Очень часто наблюдаются промедления в наступлении равновесия.

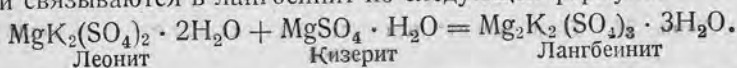
Главнейшие изменения при более высоких температурах

1. При 26° делается неустойчивым шенит, леонит и глазерит соприкасаются непосредственно.

2. При 31° неустойчивым делается рейхардтит.

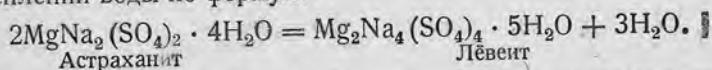
3. При 36° исчезает также серноокислый магний с 6-ю частицами воды, и единственным устойчивым гидратом серноокислого магния выше этой температуры остается кизерит.

4. Леонит делается неустойчивым в присутствии кизерита выше $37,5^\circ$, обе соли связываются в лангбеинит по следующей формуле:

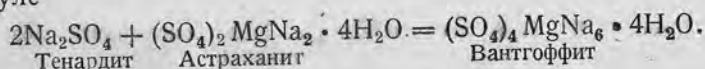


Таким образом поле лангбеинита вдвигается между полями кизерита и леонита.

5. При 43° появляется лёвеит, который образуется из астраханита при отщеплении воды по формуле



и при 48° вантгоффит, который образуется из тенардита и астраханита по формуле



бишофит			
Кизерит		Карналлит	
Mg. 6	Каинит	Сильв	
Mg. 7	Леонит		
Астр.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 136

бишофит			
Кизерит		Карналлит	
Mg. 6	Каинит	Сильв	
	Леонит		
Астр.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 137

бишофит			
Кизерит		Карналлит	
	Каинит	Сильв	
	Леонит		
Астр.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 138

бишофит			
Кизерит		Карналлит	
Lb.	Lb.	Каинит	Сильв
Астр.	Леонит		
Вг.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 140

бишофит			
Кизерит		Карналлит	
Lb.	Lb.	Каинит	Сильв
Астр.	Леонит		
Вг.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 141

бишофит			
Кизерит		Карналлит	
Lb.	Lb.	Каинит	Сильв
Астр.	Леонит		
Вантг.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 142

бишофит			
Кизерит		Карналлит	
Lb.	Lb.	Каинит	Сильв
Поев.	Астр.		
Вантг.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 143

бишофит			
Кизерит		Карналлит	
Lb.	Lb.	Каинит	Сильв
Поев.	Астр.		
Вантг.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 144

бишофит			
Кизерит		Карналлит	
Поев.	Лангб.	Сильв	
Вантг.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 145

бишофит			
Кизерит		Карн.	
Поев.	Лангб.	Сильв	
Вантг.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 146

бишофит			
Кизерит		Карн.	
Поев.	Лангб.	Сильв	
Вантг.	Глаз.		
Тенард.			

Рис. 147

Рис. 136. Темп. 26°. Поле шенита исчезло: поля астраханита, глазерита и леонита соприкасаются.

Рис. 137. Темп. 31°. Поле рейхардтита (Mg. 7 чертежа) исчезло, гексагидрат (Mg. 6 чертежа) непосредственно соприкасается с полем астраханита и леонита.

Рис. 138. Темп. 35,5°. Гексагидрат исчез, поле кизерита непосредственно соприкасается с полями астраханита и леонита.

Рис. 139. Темп. 37,5°. Лангбеинит (Lb чертежа) делается устойчивым и вдвигается между полями астраханита, каинита, кизерита и леонита.

Рис. 140, 141, 142, 143. Темп. 47°, 48,5°, 49°, 55°. Появляющиеся при 43° лёвент (Lb чертежа) и возникающий при 46° вантгоффит (Vr чертежа), постепенно отделяют поле астраханита от кизерита или тенардита. Поле лангбеинита расширяется и отделяет поле каинита от леонита (черт. 143 последняя стадия).

Рис. 144. Темп. 60°. Астраханит исчез, поле лёвента, вантгоффита и глазерита непосредственно соприкасаются.

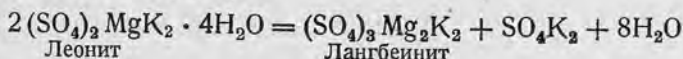
Рис. 145. Темп. 61,5°. Поле леонита исчезло. Поля лангбеинита, лёвента и глазерита соприкасаются.

Рис. 146 и 147. Темп. 72 — 83°. Поле каинита исчезает, поля лангбеинита, кизерита и сильвина соприкасаются.

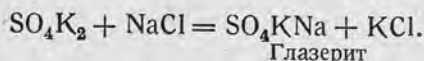
Оба эти соединения отделяют поле астраханита, с одной стороны, от поля тенардита, а с другой стороны, от поля кизерита.

6. Выше 60° астраханит целиком переходит в лёвевит.

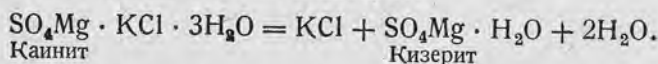
7. Выше 61,5° леонит делается неустойчив, при чем он образует лангбеинит и глазерит по формуле



и



8. Наконец выше 83° и каинит делается неустойчивым, при чем он распадается на хлористый калий и кизерит.



При этой температуре устойчивы будут только тенардит, вантгоффит, лёвевит, кизерит, глазерит, лангбеинит, сильвин, карналлит и бишофит.

Изменения, которые испытывает исследованная при 25° система в температурном интервале до 83°, изображены в упрощенных прямоугольных диаграммах (рис. 136—147). На этих диаграммах, не претендующих на изображение действительных размеров полей существования, последние распределены так, что указываются границы, наблюдаемые между каждою парюю веществ. Поэтому эти рисунки сами по себе позволяют решать вопрос о том, какие парагенезисы возможны при различных температурах.

Если сравнить данную здесь схему кристаллизации с профилями, наблюдающимися в природе, то получается существенная разница. Вместо гипса над известняком находят ангидрит. Бросается в глаза отсутствие зонастраханита, рейхардтита, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинита и бишофита.

Прежде всего надо решить вопрос, при каких условиях возникает гипс, при каких ангидрит. Как показывает рис. 148, из водных растворов CaSO_4 до 63,5° может выделиться гипс, так как до этой температуры давление пара гипса не превышает давления пара раствора. Выше 63,5° получается ангидрит. Из раствора, насыщенного NaCl , уже при 35° выделяется ангидрит. Из раствора, насыщенного MgCl_2 ,—уже при 0°. Так как при испарении морской воды происходит все большее накопление солей, то при 25° наблюдают сначала выделение гипса, затем гипса и каменной соли, затем ангидрита и каменной соли. Поэтому при образующихся позднее солях гипс никогда не встречается с ними в равновесии (при 25° и более высоких температурах).

Нужно однако помнить, что под влиянием влажности и давления ангидрит может перейти в гипс. С другой стороны, вследствие повышения температуры (покрытие осадка) гипс может быть превращен в ангидрит.¹

Является вопрос, была ли морская вода раньше того же состава, что и теперь? Если относительно этого ничего определенного сказать нельзя, то все таки остается факт, что образование вантгоффита, лангбеинита,

¹ О процессах обезвоживания гипса см. G. Linck и H. Jung (Zeitschr. f. anorg. Chem. 137, 407 — 417 (1924)).

лёвита и твердой соли (гартзалыц) предполагает наличие довольно высокой температуры морской воды при испарении.

Если в венгерских соленых озерах и наблюдаются температуры до 70°, ¹ то все-таки некоторые обстоятельства говорят против допущения

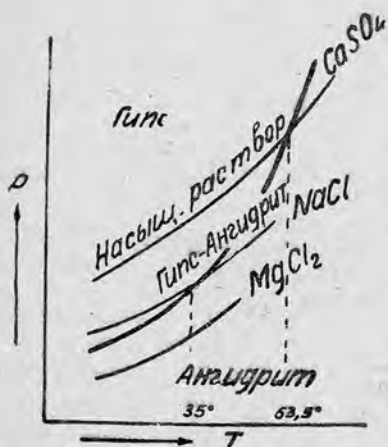


Рис. 148.

таких высоких температур испарения. Поэтому в настоящее время принимают, что соли, образовавшиеся при сравнительно низких температурах, впоследствии были метаморфизованы, т. е., что во многих случаях мы имеем дело со вторичными парагенезисами.

Если далее залежь соли подвергнется тектоническому воздействию, то вследствие отжатия солевых растворов могут наступить другие соотношения концентраций.

В количественном отношении получаются также сильные отклонения. Так отношение $K_2 : Mg$ в морской воде составляет 1 : 10,9 и $SO_4'' : Mg = 1 : 3$. Для природных месторождений Ридель (Riedel) дает:

$$K_2 : Mg = 1 : 1,433;$$

$$SO_4'' : Mg = 1 : 1,57.$$

Таким образом в залежах солей $MgCl_2$ оказался утерянным в больших количествах. Напротив того, $NaCl$ и соли кальция присутствуют в большом избытке.

Процессы превращения при процессах метаморфизма каменных солей будут рассмотрены в следующей главе.

Л и т е р а т у р а к г л а в е X I V

- Н. Прехт, Die norddeutsche Kaliindustrie (herausg. von Ehrhardt).
 Он же, Sekundäre Salzbildungen im Kalisalzlager, Zeitschr. d. Ver. d. Ingen. 42, 677 (1898).
 Он же, Kalisalze, primäre und sekundäre, Zeitschr. f. angew. Chemie, 186 (1899).
 Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, 4 изд., 1923.
 van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen.
 Он же, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, вып. 1 и 2.
 Everding, Deutschlands Kalibergbau, Festschr. z. X. allgem. deutschen Bergmannstage zu Eisenach, Berlin, 1907. (По этому вопросу см. также богатую сводку литературы на стр. 138 — 183).
 Е. Яенеске, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlagertstätten, Braunschweig (1915).
 В. И. Николаев, Соляные проблемы в СССР и физико-химический анализ. С предисловием акад. Н. С. Курнакова. Изд. Акад. Наук. Научно-популярная литература, 1931.

¹ Растворы солей покрыты тонким слоем пресной воды. Они сохраняют тепло, так как вследствие своего высокого удельного веса они не могут попасть на охлаждающую поверхность.

XV. Метаморфизм минералов и горных пород

Рассмотренные до сих пор изверженные и осадочные породы возникли при определенных условиях давления и температуры. Если в течение геологических эпох меняются эти условия, то наблюдается стремление к приспособлению. То же самое происходит, когда вблизи горных пород устанавливается изменение химических условий. Если при происходящих процессах метаморфизма могут меняться химические и структурные свойства пород, то полного разрушения тела породы не происходит.

Собственно говоря рассмотренный уже процесс выветривания является родом метаморфизма, а именно — приспособлением к физико-химическим условиям на границе литосфера—атмосфера. Мы не будем причислять процесс выветривания к явлению метаморфизма, так как при этом, как мы уже видели, играют важную роль коллоидальные процессы.

Понятие метаморфизм в собственном смысле этого слова не строго ограничено. Так остаточные растворы, которые возникают при магматической дифференциации, могут проникать в уже застывшую породу и изменять ее, но мы не будем это называть метаморфизмом. Возможно также, что породы в интервале между застыванием и окончательным охлаждением претерпевают еще ряд превращений вследствие полиморфизма минералов (так называемый автометаморфизм изверженных пород). Аналогичное явление происходит с осадками, которые после своего отложения в виде тонкого ила позднее могут затвердеть при процессе так называемого *диagenеза*.

Превращения, вызываемые действием внешних сил на породы, мы называем *алломорфизмом*. Эти при некоторых условиях очень интенсивные превращения могут вызываться орогенетическими и эпигенетическими движениями земной коры. При этом могут изменяться или давление, или температура, или оба вместе. Давление может действовать или со всех сторон (гидростатическое), или по преимуществу в одном направлении (толчок, сдавливание).

Не только структурные и текстурные свойства могут быть изменены этим способом, но одновременно могут протекать и химические превращения.

Образованные при высоком давлении и высокой температуре метаморфные горные породы могут снова попасть в условия низкого давления и низкой температуры (*ретроградный метаморфизм, диафторез*).

Очень часто метаморфизм горных пород вызывается поднимающейся магмой (*контактный метаморфизм*). Если в то же время из магмы будут выделяться газы и пары, то они могут интенсивно изменить горные породы как в минералогическом, так и химическом отношении (*инъекционный метаморфизм*). Сюда относятся так называемые *магматические породы*.

Следующая таблица дает обзор различных пород метаморфизма. На основании вышеизложенного ее легко понять. В последующем мы будем подробнее говорить только об аллометаморфных процессах без привноса вещества со стороны.

- I. Автометаморфизм (сюда относится также диагенез).
- II. Аллометаморфизм без привноса вещества:
 - а) термометаморфизм
 - б) динамометаморфизм (статический и кинетический)
 - в) региональный метаморфизм
 - г) ретроградный метаморфизм, диафторез.
- III. Аллометаморфизм с привносом вещества
 - а) инъекционный метаморфизм
 - б) пневматолитический контактный метаморфизм
 - в) гидротермальный метаморфизм.

Термометаморфизм

Этот род метаморфизма встречается как в контакте с эффузивными породами, так и вокруг глубинных пород.

Породы эффузивные вызывают только выделения воды и в зависимости от их температуры более или менее сильное оплавление соседних пород.

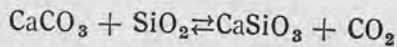
В противоположность этому в контакте с глубинными породами вода не может удаляться. Она поэтому сильно перегревается и может в значительной мере вызывать перекристаллизацию. При термометаморфизме возможны два случая:

1. Наступает только перекристаллизация без образования новых фаз.
2. При перекристаллизации возникают новые фазы.

Для первого случая прекрасный пример представляет термометаморфизм в известняках. Он приводит в этом случае к укрупнению зерен. Так как крошечные кристаллики лежат рядом друг с другом в известняках в беспорядке, то между ними не существует равновесия. От повышения температуры атомы, расположенные в пространственных решетках, испытывают приращение энергии колебания. Между соседними кристалликами происходит выравнивание таким образом, что на границах образуются новые кристаллики, которые занимают среднее положение. В то время как они растут, происходит постепенная перегруппировка соседних частиц. Эти процессы давно уже наблюдались на металлах, и можно заимствовать отсюда обычное для этого выражение перекристаллизация.

При термометаморфизме полиморфный минерал может также перейти в другую модификацию.

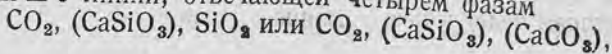
Для второго случая мы имеем прекрасный пример в равновесной системе:



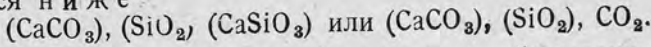
для известняков, содержащих кремнекислоту.

По правилу фаз $P = B$ устойчивы на ряду друг с другом будут три фазы. Рис. 149 очень наглядно показывает, как происходит перемещение давления и температуры.

Если мы оставим давление постоянным, то при повышении температуры будут получаться вещества, которые поглощают тепло. Выше линии, отвечающей четырем фазам

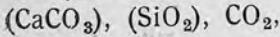
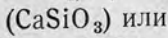
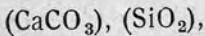


образуются ниже:



Повышение давления обуславливает образование системы с малым объемом. Так как система со свободным CO_2 обладает большим объемом, превращение согласно уравнению будет протекать справа налево.

Выше четырехфазной линии будут получаться



ниже:

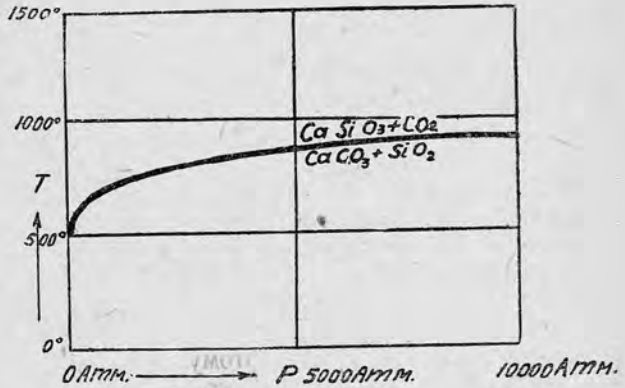
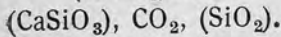
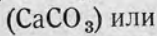
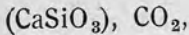


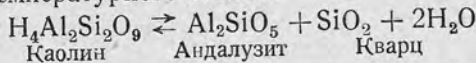
Рис. 149.

Формулируем еще раз кратко два закона, относящиеся к изменению давления и температуры.

1. Температурный закон: повышение температуры вызывает перегруппировку вещества, связанную с поглощением тепла (отрицательный тепловой эффект). Понижение температуры вызывает перегруппировку, связанную с выделением тепла (положительный тепловой эффект).

2. Объемный закон: повышение давления вызывает перегруппировку, занимающую самый малый объем.

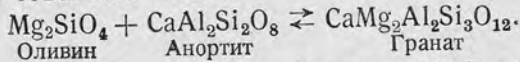
Пример для температурного закона:



Каолин Андалузит Кварц

положительный отрицательный отрицательный
тепловой эффект.

Пример для объемного закона:



Оливин Анортит Гранат

$$\text{Молекулярный объем} = \frac{\text{Молекулярный вес}}{\text{Удельный вес}}$$

$$\begin{array}{l} \text{Оливин} = 43,9 \\ \text{Анортит} = 101,1 \\ \text{Гранат} = 121 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Оливин} \\ \text{Анортит} \\ \text{Гранат} \end{array}} \right\} \text{Сумма 145.}$$

Эти законы применимы только в том случае, когда между данными веществами господствует равновесие. Так как этого равновесия очень часто не наблюдается, то повышение давления может иногда вызвать реакцию, которая ведет к возрастанию объема.

Вообще же под влиянием повышения давления и температуры равновесие смещается так, что система теряет свою энергию. Объемный эффект и тепловой эффект не представляют при этом решающих факторов.

Динамометаморфизм

При горообразовательных процессах горные породы подвергаются действию высоких давлений, которые частично переходят в тепло. По закону объемов при этом будут получаться соединения, которые обуславливают уменьшение объема. Если дело идет о всестороннем давлении, то применимо все то, что сказано в предыдущей главе. Но если имеется налицо одностороннее давление (стресс), то процессы преобразования принимают другую форму. При действии бокового давления горная порода имеет возможность податься в одном направлении или во все стороны в одной плоскости.

В большинстве случаев при этом возникают только структурные изменения, но возможны и химические превращения. В начале динамометаморфизма происходит разрушение присутствующих первичных составных частей (катакластическая структура). Благодаря достигнутому вследствие этого увеличению объема горной породы возможны новообразования с возрастанием объема.

Исследования последнего времени показали, что действие стресса на горные породы можно сравнить с холодной обработкой металлов. Частицы металла, состоящие из агрегата кристаллов, стремятся после обработки к состоянию равновесия. Но они достигают его только по истечении продолжительного времени или при повышенной температуре. Если всестороннее давление относительно велико, и кроме того к этому присоединяется незначительное давление с одной стороны, то возникает деформация зерен минерала вследствие трансляции или скольжения. Обусловленная этим сланцеватость отражает до некоторой степени плоскость скольжения и среза. Конечно на вещество должно быть оказано воздействие, выходящее за пределы эластичности.

Далее под влиянием бокового давления может происходить перекристаллизация молекулярных зерен. По принципу Р и к а (Riek), растворимость вещества возрастает с давлением, но при наличии предпосылки, что оно находится в соприкосновении с растворителем. Поэтому в направлении давления в сдавленном кристалле будет происходить растворение. Растворенное вещество будет снова отлагаться на тех местах кристалла, которые не подвержены действию давления. Таким образом возникает шестоватая или пластинчатая форма перпендикулярно к действию бокового давления. Так как в этом принимают участие все присутствующие компоненты породы, то таким образом возникает так называемая к р и с т а л л и з а ц и о н н а я с л а н ц е в а т о с т ь.

Региональный метаморфизм

Если большие области литосферы опускаются на большие геотермические глубины, то одновременно с этим повышаются давление и температура. Это опускание в геосинклиналиях идет само собой в широкой степени. Не всегда бывает возможно строго отграничить понятие о регио-

нальном метаморфизме. Так как в геосинклиналях совершаются процессы горообразования, то складкообразование, надвижки и внедряющаяся магма будут также производить отвечающее им метаморфизирующее действие. Поэтому понятие региональный метаморфизм было отклонено многими исследователями. Образованные таким образом кристаллические сланцы очень часто распространяются на большие пространства, составляя подстилающие породы континентов.

Так как давление и температура возрастают по направлению к центру земли, то региональный метаморфизм будет на различных глубинах земли различен.

По Беке и далее Грубенманну (U. Grubenmann) мы можем различить три зоны:

1. Верхняя (эпи) зона. Повышенное давление при приближительной нормальной температуре обуславливает главным образом катакlastическое превращение пород. Присутствуют минералы, содержащие воду и (ОН). С возрастанием давления встречается серицит. Сюда относятся филлиты.

2. Средняя (мезо-) зона. Тут главную роль играет повышение давления, однако и температура тоже несколько повышается. Сильно возрастает перекристаллизация. Составные части перекристаллизовываются и принимают параллельное положение. Содержание водосодержащих минералов очень незначительно. Серицит превращается в мусковит. Характерным для этой зоны является слюдяной сланец.

3. Нижняя (ката-) зона. Несмотря на присутствие биотита гидросиликаты совершенно отступают на второй план. Действие бокового давления делается почти незаметным, господствует гидростатическое давление. В широком масштабе происходят сами собой минеральные превращения (гнейсы).

Особенно чувствительны к метаморфизму залежи солей. При опускании на большие земные глубины устанавливается плавление и перекристаллизация, и, с другой стороны, при вновь возникающем подъеме эти процессы могут на небольшой глубине протекать в обратном направлении. В предыдущей главе было показано, каким образом может меняться род выделяющихся солей при испарении воды при повышении температуры. Так как на месторождениях солей встречаются минералы, которые образуются только при более высоких температурах, то сначала принимали, что во времена цехштейна испарение морской воды происходило приблизительно при 80°. Геологи не соглашались с этим воззрением. Только после того, как впервые Ляхман (R. Lachmann) и Иенек установили метаморфизм залежей солей, удалось удовлетворительно устранить почти все затруднения. Поэтому минералы, которые опытным путем выделяются только при высокой температуре, могли образоваться потом из минералов, выделившихся при низкой температуре при последующем повышении температуры. Так порядок минералов, выделившихся при 25°, при 80° преобразуется следующим образом:

Иенек произвел систематические исследования плавления солевых пород и минералов. На основании его данных сообщим следующее.

При возрастающей температуре из гипса образуется ангидрит. В пластах В и С таблицы VI сначала будет превращаться рейхардтит. При 48°

Бишофитовая зона	Удалена в виде раствора или использована
Карналлитовая зона	Карналлит с гартзальц (= каменная соль + кизерит + сильвин)
Каинитовая зона	Гартзальц
К-Мg-сульфатная зона	Лангбейнит и гартзальц
Не содержащая К-Мg сульфатная зона	Лёвеит, вантгоффит, кизерит
Полигалитовая зона	Глауберит, ангидрит
Ангидритовая зона	Не меняется
Гипсовая зона	Ангидрит

и переходит в гекса гидрат и последний при 68°—в кизерит. Путем образования раствора в этих пластах возможны дальнейшие превращения. Так раствор $MgSO_4$ проникает в зону каинита, вследствие чего становится возможным образование лангбейнита уже при низких температурах. Астраханит переходит при 59° в лёвеит и вантгоффит, при 110° из лёвеита образуется кизерит и вантгоффит.

При 83° протекает важная реакция:

каинит + каменная соль \rightleftharpoons лангбейнит + сильвин + кизерит + раствор.

Уже при 72° начинается частично сжижение породы, состоящей из карналлита и каинита на границе между *C* и *D* с образованием гартзальца, при чем карналлитовая зона исчезает.

Выше 72° на ряду с каменной солью устойчивы следующие парагенезисы: кизерит + сильвин + каинит и кизерит + сильвин + карналлит. Образовавшиеся при этом растворы могут быть отпрессованы, так что при охлаждении обратные превращения (ретроморфозы) становятся более невозможны.

При 117° бишофитовая зона *E* переходит в раствор приблизительно состава $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. При проникновении в нижние слои из сильвина может образоваться карналлит, из лангбейнита возникает сильвин и кизерит.

При 167,5° может расплавиться карналлит с образованием расплава со значительным содержанием KCl и с выделением KCl .

Но если перемешивания растворов не происходило, то при охлаждении может снова образоваться первоначальный солевой состав. Вообще говоря, метаморфизм солевых пород отличается тем, что при повышении температуры возникают большие массы воды. Образующиеся вследствие этого растворы вызывают в солевых залежах перемешивание и новые образования благодаря легкой растворимости солей. Возникающий в результате этих повышенных температур состав минералов часто остается

при последующем понижении температуры, потому что растворы могут быть отпрессованы и при некоторых условиях подвергнуться утечке.

Л и т е р а т у р а к г л а в е X V

- Grubenmann-Niggli, Die Gesteinsmetamorphose.
F. Behrend u. G. Berg, Chemische Geologie, Stuttgart (1927).
L. Milch, Geolog. Rundschau, 1, 36 (1920).
W. Salomon, Grundzüge der Geologie, 296 — 326 (1922).
V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Vidensk. Selsk. Skrift, mathem.-naturw. Kl., Nr. 1 (1911).
Он же, Die Kontaktmetamorphose im Trondhjemgebiete, там же, Nr. 10 (1915).
Lachmann, Der Gesteinsauftrieb, Halle a. S. (1911/12).
F. Rinne, Fortschritte d. Min. Petrogr. и т. д., 6, 101 — 136 (1920).
F. Becke, Struktur und Klüftung, Forsch. d. Min. Petrogr. и т. д., 9, 185 — 220 (1924).

XVI. Общие геохимические соображения

В заключение нашего изложения окинем взглядом возникновение и развитие нашей земли, поскольку природа ее является неорганической. При этом мы часто будем базироваться на гипотезах. Наша главная задача должна заключаться в том, чтобы ориентироваться, с одной стороны, в том, насколько учение о химическом равновесии может обосновать ту или другую геологическую теорию, и, с другой стороны, чтобы создать новые теории для необъяснимых явлений, которые по крайней мере не должны стоять в противоречии с наблюдениями.

Конечно мы можем здесь только слегка коснуться этих вопросов перед лицом большого разнообразия геологических явлений и ограниченности места, которым мы располагаем.

Мы начнем прежде всего с возникновения нашей планеты. В настоящее время вряд ли может быть подвергнута серьезным сомнениям Кант-Лапласовская теория ее возникновения от солнца.

Земля была сначала коллосальным облаком сильно разреженных газов. Силы поверхностного натяжения стремились придать этой газовой массе меньшую поверхность. Плотность газовой массы все время увеличивалась по направлению к центру, в то время как ее объем уменьшался, пока наконец не наступило состояние покоя, когда сила расширения газов уравновесилась действием этого поверхностного натяжения.

При этом вся поверхностная энергия этой огромной системы освободилась в форме тепла и доводила почти охлажденные в холодном мировом пространстве газовые массы до чрезвычайно высоких температур.

Томсон и Джуль (Joule) показали, что если предоставить сильно сжатый газ возможность расширяться без совершения внешней работы, то он заметно охлаждается. И, наоборот, мы должны ожидать выделения тепла, если газ без притока внешней энергии сжимается. Это и есть источник тепла, которому земля обязана своим существованием, как обитаемой планете.

Сильно разреженный мировой туман превратился в раскаленный газовый шар. Под действием сильного, направленного со всех сторон к центру поверхностного давления, которое в этом случае надо иденти-

фицировать с силою притяжения—силою тяжести, внутренние газовые части шара достигли очень значительной плотности, тогда как крайне высокая температура не допускала сжижения под влиянием давления.

Мы не можем составить себе ясного представления о природе веществ, которые образуют этот газовый шар. Можно почти с уверенностью сказать, что из известных нам соединений едва ли хоть одно присутствует в этом шаре. Так как нужно принять, что все газы могут быть смешиваемы во всех пропорциях, то сначала не приходится говорить о какой нибудь дифференциации веществ.

Постепенно газовый шар начал охлаждаться с поверхности. Началось образование наиболее тугоплавких соединений, окисей самых неблагородных металлов и металлоидов, и, наконец, появился первый туман, туман наиболее высоко кипящих жидкостей. Этот туман устремился благодаря своему более высокому удельному весу внутрь. Но далеко ему переместиться в этом направлении не удалось, так как в местах с более высокой температурой он должен был снова испариться. Однако за это время наступила новая стадия в фазе охлаждения. Все время образующийся на поверхности и опускающийся туман, который здесь должен был заново рассеиваться, вызывал перемешивание слоя и усиливал перенос тепла изнутри кнаружи. Конденсация на поверхности все усиливалась и все сильнее и глубже становилось перемешивание.

Этот процесс должен был бы идти таким образом дальше до тех пор, пока все мировое тело не охладилось бы до такой степени, чтобы возможна стала конденсация внутри его, т. е. до тех пор, пока температура ядра не спустилась бы ниже самой высокой критической температуры. Но очень сомнительно, чтобы это случилось. Предполагают, что плотность газов внутри мирового тела вследствие высокого давления, тяготеющего над ним, так велика, что сгустившиеся вещества будут опускаться только до известной границы. Таким образом сначала образование жидкости пойдут только во внешней зоне в то время, как ядро продолжает еще существовать в надкритическом состоянии.

Внешняя сжиженная зона сначала еще однородна, при дальнейшем охлаждении наступает однако дифференциация. Жидкая магма разделяется на два слоя: один — по преимуществу богатый кремнекислотой и бедный железом и другой, — богатый железом и бедный кремнекислотой. Богатая железом магма опускается соответственно своему высокому удельному весу вниз и вытесняет таким образом богатый кремнеземом слой из внутреннего газового ядра. Делать какие бы то ни было предположения относительно того, что происходит в дальнейшем с этим газовым ядром, а именно: перемешивается ли оно опускающейся жидкой железной массой или, как это принимает А р р е н и у с, оно продолжает существовать в виде ядра газов, находящихся в надкритическом состоянии, бесполезно. Все заключения на основе физических наблюдений нужно признать необоснованными при нашем полном незнании физических свойств газов, находящихся под такими огромными давлениями. По мере понижения температуры слой, богатый кремнекислотой, все более удаляется по своему составу от богатого железом, и в то же время создаются условия, при которых в нем могут существовать все более и более многочисленные соединения.

При этом могут быть два случая: или в этом внешнем слое при понижении температуры происходит дальнейшая дифференциация в жидкой фазе, или богатая кремнекислотой магма все время продолжает оставаться однородной во всех своих частях. Мы уже упоминали в главе XII на стр. 97, что для известных нам горных пород повидимому есть основание принять, что они все происходят из одной и той же коренной магмы. Но мы не должны забывать, что все наши знания, включая и те, которые дают нам образцы пород, выбрасываемые из вулканических жерл, распространяются только на глубину 40—50 км, тогда как толщину силикатного слоя обычно принимают равной около 1200 км.

Поэтому вполне возможно, что могла произойти вторая дифференциация в жидкой фазе, что над жидким железным ядром могла существовать вторая жидкая шаровая оболочка.

При всех обстоятельствах в конце концов остается внешний однородный богатый кремнекислотой и окислами слой довольно значительной мощности, который почти не зависит от процессов, происходящих внутри шара.

К этому внешнему слою, которым мы сейчас только и займемся, можно будет вообще отнести соображения, которые привел Тамман для охлаждения однородного мирового тела.¹

Как только температура достаточно понизится, масса начинает затвердевать на поверхности. Затвердевшие глыбы, которые по удельному весу тяжелее, чем расплав, опускаются на глубину, где они снова расплавляются и вызывают таким образом непрерывное перемешивание слоя, так что температурные колебания в нем относительно очень незначительны. Постепенно глыбы все дальше и дальше будут проникать вглубь кремнекислого слоя, и перемешивание его будет происходить все на большую и большую глубину.

Однако это перемешивание имеет предел. Как мы видели в главе IV на стр. 28, свойства веществ при высоких давлениях меняются в том направлении, что они при этих давлениях кристаллизуются с увеличением объема. Упомянутая величина $\frac{dT}{dp}$ (изменение точки плавления с давлением), которая раньше была положительная, уменьшается с возрастанием давления, достигает нулевого значения, после чего постепенно делается все более и более отрицательной. Таким образом температура плавления обладает при повышающемся давлении максимумом. В этом максимуме объем расплава и кристалла будут равны между собою. Выше него вещество будет кристаллизоваться с сокращением объема, а ниже—с расширением. До этой максимальной точки плавления будет поэтому происходить энергичное перемешивание, ниже этой точки кристаллизующиеся глыбы не будут больше опускаться, и незначительного перемешивания можно ждать здесь только вследствие того, что при кристаллизации образуются местные изменения плотности в остающемся расплаве. Вследствие этого затвердевание будет происходить здесь гораздо медленнее.

Зададимся теперь вопросом, в каком состоянии находится земля в настоящее время?

¹ Kristallisieren und Schmelzen, стр. 181 и след.

Внутри земли мы имеем раскаленное жидкое железное ядро или надкритическое газовое ядро, во всяком случае — большую массу с исключительно высокой температурой и высокой плотностью. Снаружи мы имеем холодное мировое пространство. Следствием этого является непрерывный перенос тепла изнутри наружу, и это тепло должно держать всю силикатную массу на точке плавления. Над этой твердой, но находящейся все время в соприкосновении с расплавом, массой, находится наконец еще одна оболочка, для которой притекающего изнутри тепла не достаточно для того, чтобы скомпенсировать тепло, отдающееся внешнему пространству лучеиспусканием. В этой оболочке все твердо, и в ней мы будем иметь падение температуры от точки плавления силикатов до температуры поверхности.

Так как мы, с другой стороны, знаем это падение температуры (геотермический градиент), то мы можем, исходя из него, вычислить толщину затвердевшей внешней оболочки.

Если мы примем точку плавления наиболее часто встречающихся силикатов (полевые шпаты, известковые и магнезиальные силикаты) равной в круглых цифрах 1200° и примем во внимание повышение точки плавления в зависимости от давления в 1300° , то толщина совершенно затвердевшей коры определится в 40—50 км (в предположении температурного повышения на километр в 30°).

Ниже этой температуры повышение температуры по направлению к центру будет наблюдаться только, поскольку температура плавления возрастает с давлением, и по другую сторону от максимума температуры плавления температура будет даже понижаться по направлению к центру, пока вообще существует область твердых состояний.

Очень интересны наблюдения над скоростью распространения волн землетрясений. До 60 км следует непрерывное повышение этой скорости, здесь наступает внезапное повышение в $1\frac{1}{2}$ раза. Далее снова можно установить постепенное повышение до земной глубины 1200 км, затем следует небольшое изменение на глубине 1700 км, при чем в обоих случаях наблюдается равномерное повышение до глубины 2400 км, где достигается самая большая скорость. Вслед затем скорость постепенно уменьшается до несколько меньшего значения при глубине 2900 км, после чего наступает внезапное изменение до $\frac{2}{3}$ последнего значения. Затем следует снова постепенное повышение до центра земли. Эти пять поверхностей изменения скорости приводят к заключению о зонарном строении земли. Обладают ли отдельные зоны различным химизмом, или они находятся в различных агрегатных состояниях, это будет выяснено ниже.

Гольдшмидт представляет себе строение земли наподобие порядка расположения продуктов, образующихся в доменной печи. Согласно этому он различает следующие зоны:

	Плотность
120 км — нормальная силикатная зона, . . .	2,8
1080 » эклогитовая зона (силикаты) . . .	3,6—4,0
1700 » зона окисей и сульфидов	5—6
Ядро из самородного железа-никкеля	8

Исследования Тамманом системы $\text{Fe}-\text{FeS}-\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ подтвер-

дали представления Гольдшмидта. Тамман следующим образом расчленяет земной шар:

1500 км — силикаты, плотность около	2,9
1400 » сульфиды (по преимуществу FeS), плотность	5,6
Ядро из содержащего никкель железа, плотность	9,6

Еще другим образом представляет себе строение земли Вашингтон (H. S. Washington). Он принимает, что к сульфидно-окисной зоне спорадически примешиваются силикаты, и что, с другой стороны, в находящейся под нею силикатной зоне содержатся металлические составные части. Собственно силикатную зону он подразделяет на находящийся на большой глубине перидотитовый слой, лежащий на нем базальтовый слой и на самый верхний гранитный слой. На основании этого можно было бы получить следующее подразделение:

Гранитовая зона	20 км	Ферроспорическая зона	700 км
Базальтовая зона	40 »	Литоспорическая зона	700 »
Перидотитовая зона	1540 »	Железно-никкел. ядро	3400 »

Против представления Таммана и Гольдшмидта некоторые возражения сделал Г. Линк. С теоретической точки зрения сульфидная зона Таммана безупречна, но так как около одной трети всей земной массы должна существовать в виде сульфидов, то для этого требуются огромные массы серы. Если действительно сера принимает участие в таких громадных количествах в построении земного шара, то и в силикатных горных породах она должна была бы находиться в больших количествах. Однако этого не наблюдается, сера встречается в совсем незначительных количествах. По исследованиям Фогта сернистое железо при высоких температурах растворяется в магме в довольно больших количествах. При крайне высоких температурах смешиваемость может быть безгранична. Согласно сродству можно было бы ожидать также в больших количествах сернистый кальций, то же должно было бы наблюдаться с окисями, поскольку они не связана с силикатами.

Что касается до эклогитовой зоны Гольдшмидта, то нужно думать, что эклогит является типичной метаморфической породой. Так как законы метаморфизма, по всем вероятностям, справедливы только до пределов максимальной точки плавления, то эклогит нельзя рассматривать как прямой продукт выделения из магмы. Поэтому эту зону можно себе представить только по ее химизму, а не минералогическому составу и структуре.

Следующие соображения должны подкрепить это мнение. При повышении давления и температуры гранат переходит вероятно в расплав, из которого выделяется анортит и оливин, так как, во-первых, гранат обладает значительно более высоким коэффициентом расширения, чем анортит (и может быть даже чем оливин) и, во-вторых, оба последние минерала обладают более высокой температурой плавления, чем гранат. Поэтому мы имели бы ретроградный метаморфизм. К этому надо прибавить, что наши изверженные породы происходят из очагов магмы, которые лежат самое большое на глубине 50—60 км.

Из вышеприведенных соображений следует, что землю вообще можно разделить на железное ядро и каменную оболочку. Так как химизм обеих частей очень различен, можно было бы ожидать сильного изменения скорости распространения волн землетрясения только на их границе. Но так как наблюдаются и другие изменения этой скорости, то мы приходим к мысли, что одни и те же вещества с увеличивающейся глубиной земли могут принимать различные формы состояния.

В зависимости от господствующих физических отношений вещество может быть твердым, жидким или газообразным. Между двумя первыми состояниями резко выраженной границы не существует, при чем атомы или молекулы могут быть или в правильном (анизотропном) или в беспорядочном (изотропном) сочетании друг с другом. Согласно этому, мы имеем помимо газового состояния следующие формы состояния материи:

анизотропное — твердое (кристаллическое)	изотропное — твердое
» — жидкое	» — жидкое

Это подразделение обуславливается величиною частиц, слагающих материю, их взаимным перемещением, заполнением ими пространства и т. д. Кристаллическое вещество требует большего или меньшего числа атомов для построения своей решетки в то время, как аморфное может быть построено из отдельных молекул. Принимая во внимание эти соображения, можно объяснить также существование поверхностей, на которых происходит изменение свойств.

До глубины 60 км мы имеем непрерывное возрастание относительно небольшой скорости распространения волн землетрясения. До этой части земной оболочки все находится в кристаллическом (полимолекулярном) состоянии. На глубине 60 км вероятно будет господствовать температура около 1700°. Так как давление будет также высокое (от 16 000 до 17 000 атмосфер), то здесь должна быть достигнута максимальная точка плавления. От 60 до 120 км скорость распространения волн землетрясения значительно больше и снова обнаруживает постоянное повышение. Материя находится здесь в аморфном состоянии, т. е. она состоит из частиц небольшой массы (от олиго- до мономолекулярных). Между 1200 и 1700 км силикаты находятся в состоянии пара. В зоне от 1700 до 2400 км силикаты частично диссоциированы на окиси. Начиная с этой глубины, на ряду с двухатомными соединениями появляются одноатомные вещества, вследствие чего делается возможным более плотная упаковка частиц. Наконец, начиная с глубины 2900 км, встречаются только одноатомные вещества и в то же время изменяется химизм: земное ядро состоит из чистого железа, содержащего никкель. Таким образом легко понять очень сильные изменения в скорости распространения волн землетрясения на указанных выше глубинах. Нужно заметить, что переход от одной зоны к другой постепенен.

Мы видели, что с возрастающей земной глубиной плотность масс увеличивается. Причина этого, как можно видеть из предыдущего, заключается не только в изменении вещества, но прежде всего в изменении способа упаковки отдельных частичек масс.

Выше было упомянуто, что в аморфных веществах частички масс расположены более тесно, чем в кристаллических. Можно поэтому себе

ТАБЛИЦА 8

Глубина км	Агрегатн. состояние	Химическ. состав	Тип соеди- нения	Величина частиц масс	Обозначение	Вязкость (Riegheit)	Несжимае- мость	T	P	Плот- ность
0	Анизотропное (кристаллическое)	O, Si, Al, K, Na, Ca, Mg, Fe (салические)	Силикаты; сложная молекула в кристаллах	Самые большие	Плеомолекулярные	Малая	Малая			ок. 3
60										
1200	Изотропное (аморфное, стеклообразное)	То же (нет Al, Ca, K, Na)	Силикаты, процирированные и простые молекулы		Моно-молекулярные					4,75
1700										
2400	Изотропное (аморфное, стеклообразное)	То же, с самородными металлами (Fe, Ni и др.)	Бинарные соединения с элементами		Плеоатомные с монокотомными	Скачком уменьшающаяся				6,5
2900 ядро										

Границы изменения свойств.

представить такой случай, что при охлаждении земли аморфные массы второй зоны начнут кристаллизоваться, так что наблюдаемое сокращение земли прекратится, и даже могут быть такие обстоятельства, что произойдет увеличение объема земной массы.

Таблица 8 (из работы Линка) должна содействовать лучшему пониманию этого хода мыслей.

Очень интересен вопрос, каким образом распределены элементы в нашей земле. Этим вопросом обстоятельно занимался Г о л ь д м ш и д т. Он делит элементы на две основные группы: элементы э к з о г е о с ф е р ы и элементы э н д о г е о с ф е р ы. Первая группа охватывает атмосферные и литофильные элементы. Первые принадлежат атмосфере, вторые — литосфере. Во второй главной группе различают халькофильные и сидерофильные элементы. Для обозначения элементов экзогеосферы и эндогеосферы применяют также выражения литогенные и металлогенные. Последние элементы находятся в более глубоких частях земли и содержатся в зоне магмы только в небольших количествах. Конечно есть ряды элементов, которые встречаются во многих группах, это, — так называемые про ход н ы е э л е м е н т ы (Durchläuferelemente). К ним принадлежит между прочим железо. В таблице 8 элементы сопоставлены по месту их распределения.

При сравнении этой таблицы с периодической системой обнаруживаются интересные соотношения. Атмофильные элементы принадлежат к типу благородных газов. Литофильные элементы отличаются тем, что они могут давать особые ионы типа идеальных газов. Халькофильные элементы стремятся к образованию ионного строения, близкого к нейтральным сидерофильным элементам, т. е. с электронными числами 28; 30; 46; 48; 78; 80. К сидерофильным элементам принадлежат прежде всего элементы триад (группа 8 периодической системы), для которых характерны слелующие электронные числа: 26—28; 44—46; 76—78. Сюда надо причислить также средние члены двух первых периодов, а именно углерод и фосфор.

Резюмируя, можно сказать, что внешним частям земли свойственны электронные конфигурации типа благородных газов, в то время как два других типа господствуют во внутренней части земли. Благодаря своему строению они допускают наивозможно более тесное взаимное расположение, обстоятельство, на которое указывалось уже раньше.

В заключение остановимся вкратце еще на метеоритах, изучение которых дрезвычайно важно для воззрений на отношения, господствующие внутри земли. Здесь речь идет о телах из мирового пространства, которые прибыли на землю в различные времена и продолжают прибывать и поныне. Различают метеориты и тектиты, которые отличаются друг от друга по своему химизму и структуре. Метеориты показывают все переходы от чистого самородного железа до силикатных пород. Чаще всего встречаются породы, которые содержат одновременно силикаты и металлическое железо. За вычетом самородного железонаиккеля, состав метеоритов по К л а р к е (Clarke) будет следующий:

O = 41,9%, Si = 21,3%, Al = 1,7%, Fe = 15%, Ca = 1,5%,

Mg = 16,1%, Na = 0,7%, K = 0,3%, Mn = 0,5%. Соответственно

ТАБЛИЦА 9

Элементы экзогеосферы

Атмофильные элементы	{	He	H	}	Скопление в атмосфере							
		Na				(O)						
		Ar				(C)						
		Kr				(N)						
Литофильные элементы	{	X	Ti	}	Главным образом в извер- женных породах							
		Em				(P)						
		O				(Mn)						
		Si				(S)						
		Al				Cr						
		Na				Редк. земли	Ta	Ac	F			
		(H)								Th	Rb	Cl
		Ca								U	Cs	Li
		(Fe)								(Sn)	Ra	Be
		Mg								Y		B
		K								I	Sc	(P)
		Ba								Nb		
		Zr								(Mo)		
		Ha								W		
V	Br											
Sr												

Главным образом в пнев-
матолитически-пегматито-
вых остаточных раство-
рах

Элементы эндогеосферы.

Халько- фильные элементы	{	S	(Fe)	Cu	}	Главным образом в рудных месторождениях магматиче- ского происхождения	
		As	(Ni)	Zn			Ga
		Sb	(Co)	Pb			In
		Bi	(Mo)	Sn			Ge
		Se	(Pd)	Cd			Po
		Te		Ag			
				Hg			
				Bi			
				Au			

Сидеро- фильные элементы	{	Fe	P	}	Элементы метеоритов и предположительно зем- ного ядра
		Ni			
		Co			
		Pt			
		Ru			
		Rh			
		Os			
		Ir			
Pd					
Mo					

тому, насколько часто встречается данный элемент Валь (Wahl), дает следующий ряд:

Fe, O, Si, Mg, Al, Ca, Ni, S, K, Co, P, C, H.

Al, Ca, Na, S присутствуют в каменных метеоритах самое большое в количестве до 1%.

Тектиты состоят почти исключительно из стекловатых пород и обладают своеобразной корродированной поверхностью. По своему химизму они близки к нашим самым кислым породам, но отличаются от них своим незначительным удельным весом; далее молекулярное количество глино-

зема превышает сумму щелочей и извести. По законам магматической дифференциации такого рода горные породы на нашей земле образоваться не могут. Поэтому Л и н к и другие приходят к предположению, что тут дело идет о выбросах с луны. Когда земля еще была в газообразном состоянии внешние зоны обогатились алюминием и кремнием. После этого оторвалось кольцо, из которого образовалась луна. Так как луна имеет ту же историю развития, что и наша земля, то тектиты могут происходить из внешней оболочки этого мирового тела. Что на поверхности луны могут существовать такие кислые породы, следует из определения угла поляризации и альbedo (Albedo), которое имеет высокое значение, достигаемое только нашими стекловидными смоляными камнями, риолитами и витрофирами. С этим предположением согласуется также удельный вес луны ($=3,36$). Во всяком случае нужно тогда принять, что луна охладилась относительно поздно.¹

Некоторые метеориты представляют нам прямо идеальную возможность, к сожалению, редко встречающуюся, исследовать быстро установившиеся свойственные высоким температурам равновесия. Несомненно при космической катастрофе, которой они обязаны своим происхождением, они были нагреты до крайне высоких температур и затем выброшены в холодное мировое пространство. Вследствие этого они быстро охладились, «закалились», как говорят химики, так что равновесия, свойственные высоким температурам, сохранились и при низких температурах. Так в метеоритах оливин наблюдался даже на ряду со свободной кремнекислотой. Далее известны стали метеориты, в которых на металлическом железе выкристаллизовалась чистая кремнекислота в виде тридимита.²

Из вышеприведенных соображений явствует, что физическая химия не только способна дать новые точки зрения при суждении о происхождении нашего земного шара во всех его фазах, но что она представляет надежное орудие при экспериментальной обработке минералогических вопросов.

Л и т е р а т у р а к г л а в е X V I

- Arrhenius, Das Werden der Welten. Leipzig (1908).
 Baur, Chemische Kosmographie. München (1903).
 Thiene, Temperatur und Zustand des Erdinnern. Jena (1907). (Тут имеется полная литературная сводка).
 Tamman, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig (1903). Особ. см. 181 и след.
 E. Cohen, Meteoritenkunde, Stuttgart (1894).
 V. M. Goldschmidt, Über die Massenverteilung im Erdinnern, verglichen mit der Struktur gewisser Meteorite. Die Naturwiss., 1 (1922).

¹ В более поздней работе [N. Jahrb. f. Min. (1927), Beil., Bd. LVII, Abt. A, 223 — 236] Линк (G. Linck) допускает также возможность, что тектиты происходят из мирового тела, которое испытало уже выветривание и образование осадков и затем снова расплавилось под влиянием каких-либо процессов. Если и при этих обстоятельствах тектиты происходят с луны, то луна не может быть порождена землею, но попала в сферу воздействия земли в огненно-жидком состоянии.

² Возможно также, что отсутствовало достаточное количество кислорода для окисления железа. Так как кремний обладает большим сродством к кислороду чем железо, то незначительного количества кислорода не хватило, чтобы окислить также и железо.

Он же, Stammestypen der Eruptivgesteine. Vidensk. Skr., Kristiania, mathem.-naturw. Kl. Nr. 10 (1922).

Он же, Der Stoffwechsel der Erde, там же, Nr. 11 (1922).

Он же, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, там же, Nr. 3 (1923).
B. Gutenberg, Aufbau der Erde auf Grund von Erdbebenbeobachtungen, Geolog. Archiv, 1, 45 (1923).

G. Linck, Aufbau des Erdballs, Rektoratsrede. Jena (1924).

A. Sieberg, Geologische, physikal. und angewandte Erdbebenkunde. Jena (1923).

G. Тамманн, Zur Analyse im Erdinnern. Zeitschr. f. anorg. Chem., 131, 96 (1923).

А. Ферсман, Геохимия, т. I. Ленхимизд. (1933).

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Adolf 122
 Аллен 52, 69, 71, 92
 Аррениус 156, 164

Бальдаур 87 и сл.
 Барус 56
 Баур 17, 37, 86 и сл., 93, 164
 Behrend 120, 155
 Беке 100, 153, 155
 Беллати 59
 Беммелен 112 и сл. 120
 Berg 120, 155
 Бёггильд 87
 Börnstein 49
 Bodländer 74
 Boeke 14, 34, 82, 93, 120
 Bowen 53, 69, 71
 Боуен 69, 80
 Bredig 74
 Бремлер 144
 Бригг 20
 Brintzinger 111
 Бронгер 72, 96
 Бруни 68, 74
 Бунзен 48, 53
 Burri 99 и сл.
 Бютчли 112

Грубенманн 153, 155
 Грюнберг 122
 Гульдберг 16
 Gutenberg 165

Daubrée 18
 Daly 81
 Day 53, 69, 71
 Дебай 103
 Деклуазо 111
 Дели 81
 Descloizeaux 111
 Джонстон 20
 Джуль 155
 Добре 18, 37
 Доливо-Добровольский 123
 Дольтер 108, 119, 122

Ebstein 109
 Ehrenberg 120
 Eikmann 138
 Eitel 14, 25, 34, 82, 93, 100, 120
 Erdmannsdörffer 100
 Everdings 148

Жигмонди (Zeiss)

Марк-Юлианов Физический Библиотечный

Границы изменения свойств

	2900 град	2400	1700	1200	60	0	Глубина км
Изотропное (аморфное, стеклообразное)						Анизотропное (кристаллическое)	Агрегативное состояние

... на указанных выше глубинах. Нужно заметить, что переход от одной зоны к другой постепенен.

Мы видели, что с возрастающей земной глубиной плотность масс увеличивается. Причина этого, как можно видеть из предыдущего, заключается не только в изменении вещества, но прежде всего в изменении способа упаковки отдельных частичек масс.

Выше было упомянуто, что в аморфных веществах частички масс расположены более тесно, чем в кристаллических. Можно поэтому себе

- Лахман 153, 155
Lehmann 115
Leitmeier 117, 122
Levy 52
Лизеганг 117
Линк 30, 58, 111, [118 и сл., 159, 162,
164 и сл.
Loewinson-Lessing 100
Люссан 59
- Малер 121
Марк 43, 114 и сл.
Meigen 122
Meyerhoffer 49
Mügge 114
Milch 155
Морей 71, 91, 93
Мюгге 38
- Nacken 68
Natteier 138
Neuhaus 119
Нернст 14, 16, 25, 34
Нигли 25, 84 и сл., 93, 95, 97, 100, 102,
119, 155
Николаев 123, 148
- Озанн 75
Ochsenius 122
Оствальд 14, 82, 106, 114, 119 и сл.
- Petterson 138
Планк 16
Прехт 119, 148
Pulfrich 122
- Раманн 101, 103, 120
Рауль 44, 64
Retgers 115
Ридель 148
Рик 152
Rinne 93, 122, 155
Розенбуш 43, 50, 148
Roozeboom 25, 34, 53, 56 и сл., 74
Rose 37
Рот 110
- Rothmund 74
Руздебум 48, 56, 63, 76 и сл.
- Salomon 155
Саразен 37
Sieberg 165
- Тамман 28 и сл., 34 и сл., 41, 59, 157
и сл., 164 и сл.
Тиндаль 106
Томсен 20
Томсон 27, 155
Traube 68
Troemer 111
- Федотьев 88
Findlay 25
Фогт 56 и сл., 71 и сл., 74, 77 и сл., 82,
96, 98, 100, 159
Fouge 52
Fraas 122
Freundlich 119
Фридель 37
Фровейн 144
- Шаде 108 и сл.
Charpy 82
Шенк 47, 53
Шеппер 103
Shepherd 53
Schmidt 116
Шпангенберг 119, 121
Schreinemakers 82
Stark 100
Штремме 103, 120
- Эрдмансдөрфер 83
Эвердинг 123
- Юнк 103
Jung 100, 147
- Zinck 147
- Чермак (Tschermak) 113 и сл.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автометаморфизм 149 и сл.
Адсорпция 105
— кристаллов 115
— изотерма 105
al 93
alk 93
Аллометаморфизм 149 и сл.
Альбит 73, 80, 90
Амфибол 52
Ангидрид 140, 147, 154
Анортит 80
Арагонит 8
Астраханит 136, 141
Атлантический ряд 100
Атмофильный элемент 163
- Бетол 40
Бинарная система 44
— — и давление 53
— — с летучими компонентами 52
— — Al_2O_3 — CaO 52
— — Al_2O_3 — MgO 52
— — CaO — SiO_2 52
— — MgO — SiO_2 52
— — Na полевой шпат — K полевой шпат 71
— — анортит — альбит 69
— — известковый полевой шпат — K пол. шпат 74
— — SiF_4 — H_2O 17
— — CaO — CO_2 19
— — NaF — AlF_3 88
— — $CaCO_3$ — SiO_2 151
- Бишофит 123, 131, 154
Брутто и нетто 96 и сл.
- Вантгофит 142
Взаимообратимые солевые пары 134
Вода 96
— при выветривании 101
— диаграмма состояния 25
Возникновение земли 155
Вплавление 100
Выветривание 101 и сл.
— коры 119
- Габитус, изменение 115
Газовая постоянная 16
Гартзальц 154
Гели 106, 111 и сл.
Генри закон 13, 105
Геохимические соображения 155
Гетерогенное тело 1
— равновесие 13
Гидрат 91
- Гидрат обезвоженный изотерма 91
— разложение 91
Гидротермаль 85
Гидрофил 107
Гидрофоб 107
Гипс 141, 154
G1 — молекула слюды 96
Глазерит 136, 142, 148
Главная соль 139
Глетчер 27, 101
Гнейс 153
Гомогенное равновесие 13, 57
Гранат 151, 159
- Двойная соль 126
— — представление изобарной диаграммой 126
— — — пространственной моделью 28
- Двухкомпонентная система 44
Действие и противодействие 15, 57
Действующих масс, закон 13
Дендригов образование 117
Дестилляционные процессы 86
Диagenеза 113, 149
Диаграммы изотермов 124
Диализ 106, 111
Диафторез 150
Дилатометр 144
Динамометаморфизм 57, 152
Дисперсионная среда 106
Дисперсоида 106
Дифференциация 97
— вплавлением 100
— магматическая 98, 100
- Доломит 120
- Железо, точка плавления и давление 27
- Застывание 41, 54
Защитный коллоид 107
Землетрясений волны 158
Зонарная структура 65
- Известь 120
Известковый шпат 121
Изобары 44
Изодиморфизм 63
Изополлиморфия 63
Изотерма испарения 124, 132
Изотерма реакции 16
Изохора реакции 16
- к 94
Каинит 136, 143, 154
Калиастрханит 130

- Калиполевой шпат 69, 78, 80
Калия ряд 100
Калория 20, 27
Кальцит 9, 121
Кальция карбонат, диссоциация 19
Каменная соль 134
Камнеобразование в организмах 109
Кант Лапласовская теория 155
Каолинизация 103
Карбонаты модификации 64
Карналлит 123, 129, 135, 154
Карлсбадские гороховые камни 110
Катазона 153
Кахолонг 113
Кварц 96
Кварцы разъеденные 55
Квасцы 58
Кизерит 136
Кипения точка первая и вторая 84
Коагуляция 107
Колебания 94, 24
Коллоиды 103
Коллоидный минерал 101
Константа равновесия 15
Контактный метаморфизм 149
Концентрически скорлупованная структура 109
Кр (калинефелин) 96
Кремне кислота - Гель 111, 113
Кристаллит 36
Криолит образование 88 и сл.
Криптопертит 73
Кристаллизации пути 133
— скорость 38
— структура 38
— точки 134
— ядра 39
— габитус сернокислого калия 115
— мочевого кислоты 116
Ks (калсиликат) 96
Купферит 52
- Лабильная форма состояния 32
Лангбейнит 154
Лёвент 145 и сл., 154
Легколетучие компоненты 24, 82, 99
Лед, превращение и давление 29
— точка плавления и давления 25, 27
Леонит 136, 140, 145
Ликвидомагматический 85, 86
Ликвидус 64
Линка смешанная соль 121
Лиофил 107
Лиофоб 107
Липарит 43
Литогенные элементы 162
Литоральные осадки 108
Литофильные элементы 162
- Магма 23
— габброидная 98
— дифференциация 93
— коррозия 91
- Магматическая вода 82
Мареканит 41
Мезозона 153
Метаморфизм 149
Метаморфические элементы 1
Метеориты 162
Микроклин 73
Микропертит 73
Минерал 1
Минерализаторы 42
Минерал синтез 87
Многокомпонентная система 81
Модификации 33
Монотропия 32
Морская вода 120, 135, 138, 147
Монтигеллит 52, 58
Mt (магнетит) 97
- Насыщения, кривая 125
Натриевый полевой шпат 71 и сл.
Натриевый ряд 100
Необратимый процесс 11
Ne (нефелин) 96
Нормальная диаграмма 99
- Обезвоживания кривая 113
Область устойчивости 33, 59
Объемный закон 151
Окисей зона 158
O (кислород) 96
Оливин в изверженных породах 159
Олово фтористое 18
Оловянной руды, возникновение 18
Оолиты 111
Ортоклаз 79
Охлаждения скорость 41, 46
— кривая 45
- Парагенез 1
Паров давление 29, 31
Пары гидратов 91
Пегматит образование 86 и сл.
Пептизация 107
Перекристаллизация 150
Плавления инконгруент 50
— интервал бинарной смеси 45
— кривые 51
— точка бинарной эвтектической 51
— воды 27
— максимальная 28
- Плагиоклаз 79
Пнейматолиз фаза 85 и сл.
Поверхности, химия 119
— энергия 23, 104, 114
— реакции 105
— натяжение 104
- Полигалит 154
Полиморфизм 29
Полиморфные минералы (таблица) 30
Понижение точки замерзания 64
Порфирструктура 90
Порядок выделения 47, 49, 54

- Порядок при охлаждении 47
— — при смешанных кристаллах 79
— — в бинарных смесях 53
— — в тройной системе 73
— — в морской воде 139
— — при различных температурах 141
- Почва 1, 102
- Преобразования энантиотропия и моно-
тропия 32
- Преобразования смешанных кристаллов 68
— солей 142
— точка (определение) 142
— точки понижения 60
- Пространственная модель 81, 94, 132
- Процессы обратимые и необратимые 11
- Равновесие, понятие 9
— химическое 12
— гетерогенное 13
— гомогенное 13
— и концентрация 15
— и температура 16
— и давление 14, 21
— и смещение 14
— магматическое 95
- Разложение гидратов 91 и сл.
- Расслоение 98
- Расстекловывание 42
- Раствор 57
— твердый 57
- Растворимость и давление 152
— на различных кристаллических по-
верхностях 117
- Региональный метаморфизм 152 и сл.
- Рентгена лучи 103
- Ринка принцип 152
- Розенбуша, правило 53
- с 93 и сл.
- Санидин 93
- Селен 43
- Сера, диаграмма состояния 34
- Серия 47
- Si 94
- Сидерофильные элементы 163
- Силикаты плотность 159
- Смешанные кристаллы 57, 61, 71
— — плавление 66
— — с зонарной структурой
Co-Ca — ортосиликат 95
- Смешиваемость в твердом состоянии 60
- Содержание воды цеолитом 113
- Соль превращения 142
— — с температурой 142, 145
- Соль метаморфизм 153
- Составная часть 19
- Состояния, формы 58
- Sr (шпинель) 97
- Стабильность 33
— и давление 32
— относительная 31
- Стабильные и лабильные 33
- Степени свободы 18, 25
- Структура двойных смесей 47
- Ступенчатое правило Оствальда 33
- Суспензии 106
- Твердые растворы 57 и сл.
— — с водой 92
- Тектит 162
- Температурный закон 15
- Температура магмы 23
- Тенардит 136, 142
- Тензиметр 144
- Тепла приток 152
- Термодинамика 15
- Термопара 46
- Тиндаль эффект 106
- Трехкомпонентная система 75
- Тридимит 36
- Тройная система 75
- Тройная точка 26
- Ts (молекула Чермака) 93
- Фаза 14, 19
- Fa (фаналит) 97
- Фатерит 120 и сл.
- Флюидное состояние 85
- fm 94
- Fo (форстерит) 97
- Халцедон 113
- Халькофильные элементы 163
- Хлористый натрий 135
— — октаэдрический 119
- Цеолит 92
- Шенит 132
- Шпинель 52
- Эвтектика 45
— — положение и давление 55
— — структура 48
— — тройная 77
- Эмульсоида 106
- Эндогеосфера 163
- Энстатит 52

Редактор П. И. Сторицын

Техн. редактор Е. Я. Эрлих

Сдано в набор 20 мая 1933 г.
Формат бумаги 62 x 93
Ленгорлит № 29878
Тираж 3000

Подписано к печати 19 декабря 1933 г.
Тисн. знаков в печ. листе 42776
Печатных листов 10⁵/₈
Заказ № 2665