АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

Препринт №20

В.С. Шеплев
В.Ю. Колобов
Р.П. Кузнецова

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОГО РОСТА ЗОНАЛЬНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СТРУКТУР

НОВОСИБИРСК 1990

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

A – химическое сродство (18), символ минерала (1)
V – мольный объем
N – стехиометрическая матрица составов минералов (2)
n_{1j} – элементы матрицы N
μ – химический потенциал
ν_{k1} – стехиометрический коэффициент минерала A_1 в реакции на k-й границе (4)
ν_{k1}, ρ_{k1} – коэффициенты, вводимые соотношением (A5)
J_{k1} – поток 1-го вещества в k-м слое
L_{1j} – феноменологические коэффициенты
L_k – матрица феноменологических коэффициентов для k-го слоя
d_k – определитель, составленный из коэффициентов b_{k1j} (индексы 1,j соответствуют минералам, составляющим слой k)
d_k^* – окаймленный определитель (13)
D_k – структурная матрица k-го слоя
N – количество минералов
S – количество диффундирующих веществ
R – стехиометрическая матрица независимых реакций между минералами (B1)
Z – структурная матрица последовательности минеральных слоев (15)
$\bar{w}$ – вектор скорости независимых реакций между минералами
σ_k – производство энтропии в k-м слое
h_k – толщина k-го слоя
r – скорость растворения-осаждения
T – температура

Индексы и кристаллохимические формулы минералов

Система SiO_2-Al_2O_3-CaO

C – кальцит ($CaCO_3$)
P – плагиоклаз (анортит)($CaAl_2Si_2O_8$)
G – геленит ($Ca_2Al_2SiO_7$)
W – волластонит ($CaSiO_3$)

Система SiO_2-Al_2O_3-MgO-$NaCa_2O_{5/2}$

E - энстатит ($MgSiO_3$)
F - форстерит (Mg_2SiO_4)
P - плагиоклаз ($NaCa_2Al_5Si_7O_{24}$)
S - шпинель ($MgAl_2O_4$)
R - амфибол (паргасит) ($NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2$)
D - клинопироксен ($NaCa_2Mg_2AlSi_6O_{18}$)

ВВЕДЕНИЕ

Проблема массопереноса при метаморфизме в настоящее время приобрела особую актуальность как в теоретическом, так и прикладном аспекте. Ее решение в рамках динамических моделей позволит существенным образом углубить теоретические представления о причинах и физической сущности этого явления. С другой стороны, исследования миграции и взаимодействия флюида с породами, масштабов переноса вещества при метаморфизме имеют важное практическое значение в связи с проблемами метаморфогенного рудообразования.

Оценки проницаемости метаморфических пород позволяют судить о том, какой механизм массопереноса преобладает при метаморфизме. Верхний предел проницаемости метаморфических пород оценивается на уровне 10^{-6} - 10^{-8} *дарси* [36]. Коэффициенты проницаемости пород глубинных фаций метаморфизма и ультраметаморфизма, вероятно, значительно ниже. Естественно, что при такой низкой проницаемости перераспределение вещества за счет фильтрации флюида в метаморфических породах практически невозможно. Таким образом, основным движущим фактором массопереноса при метаморфизме, по-видимому, должна быть диффузия вещества в межзерновом флюиде, а градиенты химических потенциалов в этом случае будут причиной движения вещества.

Исследования поведения вещества при метаморфизме проводятся по двум направлениям. Первое касается принципиальной возможности глобального перемещения химических веществ в пределах крупных геологических тел (толщ, слоев, пачек, метаморфических зон и т.п.) и теснейшим образом связано с обсуждением вопроса об изохимичности-аллохимичности процессов метаморфизма и метасоматоза и их соотношении при формировании комплексов кристаллических пород. Наиболее детально это направление,основанное на статистических методах обработки геохимической информации, было развито в публикациях Гаврилина и др.[2, 3], Добрецова и др.[4, 5], Петрова и Макрыгиной

[9], Ревердатто [11, 12], Ферри [17], Питчера и Сингха [31], Водзицки [38] и ряда других исследователей.

Дискуссия по проблеме изохимичности-аллохимичности метаморфизма сильно затянулась. Для выхода из этой ситуации были предприняты попытки получить представление о реальных масштабах перемещения вещества в результате метаморфических реакций в породах. Были определены минимальные объемы,в которых происходило перераспределение вещества в результате минеральных превращений с сохранением материального баланса [6-8, 13].

Полученные данные свидетельствуют о том, что баланс вещества в отношении петрогенных элементов, за исключением летучих, при реакциях метаморфизма достигался в очень небольшом объеме: от десятых-сотых долей $мм^3$ - в породах контактовых ореолов, до первых десятков $см^3$ - в породах гранулитовой фации. Наибольшие масштабы массопереноса - при биметасоматозе, когда поперечные размеры зональности до 10-15 *м* образуются в течении первых десятков млн лет. Перенос вещества происходил путем диффузии в межзерновом пространстве, заполненном флюидом.

В последние годы развивается новое направление, основанное на расчетах химических реакций и анализе массопереноса при образовании зональных метаморфических структур в породах. В ряде работ Фишера [18-20], Фостера [21, 22], Джестена [26, 27], Франтца и Мао [23] использованы методы термодинамики необратимых процессов для анализа растущих ассоциаций минералов при метаморфизме. Сделанные этими исследователями предположения о локальном равновесии, позволяют использовать уравнения Гиббса-Дюгема совместно с уравнениями материального баланса химической реакции и линейными уравнениями связи потоков и градиентов химических потенциалов, что дает замкнутую систему линейных уравнений для неизвестных - относительных коэффициентов Онзагера. Этот метод был применен к ряду систем.

Суть изложенного в работах [18, 26, 27] подхода состоит в следующем. Пусть между минералами **A** и **B**, приведенными в контакт друг с другом, в результате реакций с участием диффундирующих компонентов образуются промежуточные слои, состоящие из минералов **C**, **D** и **E**. В сегрегации протекают сложные процессы: реакции на границах раздела слоев, диффузия растворенных продуктов реакций, рост или уменьшение толщин слоев на границах раздела.

Для описания в динамике всего этого многообразия процессов

требуется знать растворимость, подвижность диффундирующих веществ, кинетику протекающих реакций. Такая информация чаще всего оказывается недоступной, а задача очень сложной. Естественное допущение о локальном равновесии и о стационарности роста сегрегаций резко упрощает задачу [23, 26]. Объем необходимой информации при этом уменьшается, а получаемые в результате анализа выводы остаются все еще весьма информативными.

Если теперь допустить, что феноменологические коэффициенты в уравнениях, связывающих потоки и силы - градиенты химических потенциалов - постоянны, то задача определения потоков диффундирующих веществ, скоростей реакций на границах раздела слоев сводится к решению системы линейных уравнений. В работах [24, 26, 27, 29] изложенный подход был использован для анализа роста последовательностей минеральных слоев (ассоциаций слоев) в ряде конкретных систем. В каждом случае составляется система линейных уравнений достаточно большой размерности, численное решение которой требует значительного времени при расчетах на ЭВМ.

В настоящей работе получено аналитическое решение этой системы уравнений. Более существенное затруднение состоит в следующем. В рамках предложенного в [26] подхода при заданных значениях параметров может быть найдено несколько различных ассоциаций слоев, удовлетворяющих всем предъявленным требованиям. Это обстоятельство не было замечено в названных работах. Необходимо выработать критерий выбора единственной ассоциации слоев, появляющейся на контакте исходных минералов. В представленной работе в качестве такого критерия используется один из экстремальных принципов термодинамики необратимых процессов. С использованием выведенных расчетных формул исследованы системы, рассмотренные в работах Джестена [26,27], и получены существенно отличающиеся результаты. На основе полученных решений в будущем будут выполнены количественные определения транспортных характеристик веществ при метаморфизме.

Предлагаемая работа является первым этапом исследований, выполняемых по проекту "Метод количественного определения транспортных характеристик веществ при метаморфизме" в рамках программы Института геологии и геофизики СО АН СССР "Исследование динамики и кинетики метаморфизма, анализ специфики метаморфических формаций, разработка моделей" (научный руководитель д.г.-м.н. В.В.Ревердатто) .

I. Модель диффузионного метасоматоза

I.I. Уравнения переноса

Пусть горные породы, состоящие из минералов A_1 и A_N, соответственно, приведены в контакт. В результате обмена компонентами через межзерновой флюид возникает ассоциация из K-1 слоев, разделенных K границами. Полагаем, что все диффундирующие компоненты (α_s) линейно независимы, то есть химические формулы любого из них не могут быть получены линейной комбинацией из химических формул других веществ. Слои будем перечислять слева направо индексом $k = \overline{1,K-1}$, разделяющие границы - тем же индексом в пределах $k=\overline{1,K}$.

Химический состав любого минерала может быть представлен в виде линейной комбинации диффундирующих веществ

$$A = \sum_{s=1}^{S} n_{s1}\alpha_s \qquad (1 = \overline{1,N}). \qquad (1)$$

Введем стехиометрическую матрицу N_{SxN}, элементами которой являются коэффициенты n_{s1} и векторы $\bar{A} = \{A_1, A_2, \ldots A_N\}^T$ и $\bar{\alpha} = \{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s\}^T$. Тогда уравнение (1) перепишется в виде

$$\bar{A} = N^T \cdot \bar{\alpha}. \qquad (2)$$

В условиях локального равновесия при заданных температуре и давлении

$$\mu_{A_1} = \sum_{s=1}^{S} n_{s1}\mu_s = \text{const}. \qquad (3)$$

На каждой из границ происходит реакция между контактирующими минералами и растворенными веществами. Уравнения реакции запишем в виде

$$\sum_{1=1}^{N} \nu_{k1}A_1 + \sum_{s=1}^{S} \rho_{ks}\alpha_s = 0 \quad (k = \overline{1,K}). \qquad (4)$$

Если 1-й минерал не содержится на контакте (k-1)-го и k-го слоев, то

$$\nu_{k1} = 0. \qquad (5)$$

(Как обычно, при записи (4) принято соглашение: ν или ρ считаются положительными, если соответствующий реактант образуется в результате реакции, и отрицательными, если потребляется).

Из (4), (1) и факта линейной независимости диффундирующих компонентов получаем K·S уравнений

$$\sum_{i=1}^{N} n_{si}\nu_{ki} + \rho_{ks} = 0, \qquad (k = \overline{1,K};\ s = \overline{1,S}). \qquad (6)$$

Баланс по s-му веществу на k-й границе запишется:

$$J_{ks} - J_{k-1,s} = \rho_{ks}, \qquad (7)$$

причем $J_{0s} = J_{Ks} = 0.$ (8)

Между потоками и градиентами химических потенциалов имеет место линейная связь

$$J_{ks} = -\sum_{i=1}^{S} L_{ksi} \frac{d\mu_{ki}}{dx}. \qquad (9)$$

Градиенты концентраций диффундирующих веществ постоянны вдоль каждого из слоев

$$\frac{d\mu_{ks}}{dx} = \text{const}. \qquad (10)$$

I.2. Решение системы уравнений (2-9)

Система (2-9) содержит $(4K + 1)S + N + \sum m_k$ уравнений и столько же неизвестных. После некоторых преобразований (приложение А) система приобретает вид:

$$\begin{cases} \mathbf{N}\,\bar{\nu} = \bar{0} & (11) \\ \mathbf{N}^T\,\bar{\mu}_1 + \mathbf{Z}\,\bar{\nu} = \bar{G}_A. & (12) \end{cases}$$

Здесь $\bar{G}_A$ – вектор, элементами которого являются энергии Гиббса минералов; $\bar{\nu}$ – вектор, элементами которого являются скорости реагирования минералов; $\bar{\mu}_1$ – химические потенциалы диффундирующих компонентов на левой границе ассоциации слоев.

Наиболее сложный вид имеет матрица $Z_{(NxN)}$. Элементы ее Z_{ij} вычисляются следующим образом:

1. По отношению к слою k множество N минералов разбивается на три подмножества $\bar{m}_k$, m_k, $\underline{m}_k$. Индекс минерала N_i принадлежит к множеству m_k, если этот минерал содержится в слое k. Если он не принадлежит этому слою, то содержится в каком-нибудь слое (или слоях) либо слева от k-го слоя, и тогда индекс минерала N_i попадает в множество $\bar{m}_k$, либо справа, и тогда его индекс принадлежит множеству $\underline{m}_k$.

2. Для каждого слоя k $(k=\overline{1,K-1})$ заполняются элементы матрицы D_k размерностью NxN

$$D_{k1j} = \frac{d^*_{k1j}}{d_k} \quad (k = \overline{1,K-1};\ 1,j \in \underline{m}_k), \qquad (13)$$

где d_k - определитель размерности m_k из элементов b_{klp} $(1,p \in m_k)$, d^*_k - окаймленный определитель размерности m_k+1 из элементов b_{klp}, $l \in (m_k \cup 1)$, $p \in (m_k \cup j)$. Элементы b_{k1j} вычисляются по формуле

$$b_{k1j} = (N^T L_k^{-1} N)_{1j}. \qquad (14)$$

3. Матрица Z вычисляется по формуле $Z = \sum_{k=1}^{K-1} h_k D_k$. (15)

Решив систему N+S уравнений (11, 12) относительно N+S неизвестных, можно найти все остальные переменные системы (2-9) по формулам приложения А.

Переходим к решению системы (11-12). В векторно-матричной записи система имеет вид:

$$\begin{bmatrix} O & N \\ N^T & Z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \bar{\mu}_1 \\ \bar{\nu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \bar{G}_A \end{bmatrix}, \qquad (16)$$

где размерности подматриц и подвекторов следующие: $N_{(NxS)}$, $Z_{(NxN)}$, $\bar{\mu}_{1(S)}$, $\bar{\nu}_{(N)}$, $\bar{G}_{A(N)}$. Общая размерность системы - (N+S).

Введем матрицу R стехиометрических коэффициентов независимых реакций между минералами. Число таких реакций равно U = N - S. Выбрав из N минералов любые S и прибавляя к ним поочередно один из оставшихся, запишем U химических реакций. Стехиометрические коэффициенты любой из них, например j-й, находятся с точностью до множителя из уравнения

$$\sum_{p=1}^{S} n_{pr} \nu_{jp} + n_{r,S+j} = 0 \quad (r = \overline{1,S}). \qquad (17)$$

Найденные из (17) значения ν_{jp} $(p = \overline{1,S})$ занимают первые S позиции вектора $\bar{R}_j$ размерности N, в (S+j)-й позиции помещается 1, остальные компоненты $\bar{R}_j$ равны нулю. U векторов-столбцов $\bar{R}_j$ образуют матрицу $R_{(NxU)}$.

Для j-й реакции насчитываем сродство $A_j = \bar{R}_j \cdot \bar{\mu}_G$;

U компонентов A_j образуют вектор сродств

$$\bar{A} = R^T \bar{\mu}_G. \qquad (18)$$

С использованием введенных матриц решение системы (16) имеет вид (приложение Б):

$$\bar{\nu} = R\,\bar{W}, \qquad (19)$$

$$R^T Z\, R\,\bar{W} = \bar{A}, \qquad (20)$$

или

$$\bar{\nu} = R(R^T Z\, R)^{-1}\bar{A}. \qquad (21)$$

Все другие переменные системы (2-9) выражаются через $\bar{\nu}$ по соответствующим формулам приложений А и Б.

I.3. Расчет скорости изменения толщины слоев

Скорость изменения толщины k-го слоя ассоциации определяется уравнением

$$\frac{dh_k}{dt} = \sum_{i \in m_k} (r^{л}_{ki} + r^{п}_{ki})\, v_i, \qquad (22)$$

где v_i - мольный объем i-го минерала, $r^{л,п}_{ki}$ - скорости приращения слоя по i-му минералу на его левой и правой границах соответственно.

Для определения $r^{л,п}_{ki}$ рассмотрим последовательно границы от k = 1 до K. Для k-й границы определим пересечение множеств $p_k = m_{k-1} \cap m_k$, то есть множество индексов тех минералов, которые входят в состав обоих слоев.

А. Если $p_k = \varnothing$, скорости на границах равны:

$$r^{л}_{ki} = v_{ki} \quad (i \in m_k),$$

$$r^{п}_{k-1,i} = v_{ki} \quad (i \in m_{k-1}). \qquad (23)$$

Если при этом скорости на каких-либо предыдущих границах к этому моменту не были насчитаны (см.ниже пункт Б), обратным ходом по j находим для этих границ:

$$r^{л}_{ji} = \frac{r^{п}_{ji}}{r^{п}_{j1(j)}}\, v_{j1(j)} \qquad (i \in m_j),$$

$$r^{п}_{j-1,i} = \nu_{ji} - r^{л}_{ji} \qquad (i \in p^{п}_{j}); \qquad (24)$$

$$r^{п}_{j-1,i} = \nu_{ji} \qquad (i \in m_{j-1}/p^{п}_{j}).$$

Б. Если $p_k \neq \varnothing$, определяем $p^{л}_{k} = m_{k-1}/p_k$ - дополнение p_k до m_{k-1}, то есть множество индексов минералов, содержащихся в слое k-1 и отсутствующих в слое k.

Если: а) $p^{л}_{k}$ содержит только один элемент (пусть его индекс - j), б) $\nu_{kj} < 0$ и в) слева от k-й границы все скорости уже определены, то скорости на k-й границе находим по формулам:

$$r^{п}_{k-1,i} = \frac{r^{л}_{k-1,i}}{r^{л}_{k-1,j}} \nu_{kj} \qquad (i \in m_{k-1}),$$

$$r^{л}_{k,i} = \nu_{k,i} - r^{п}_{k-1,i} \qquad (i \in p^{л}_{k}), \qquad (25)$$

$$r^{л}_{k,i} = \nu_{k,i} \qquad (i \in m_k/p^{л}_{k}).$$

Если соблюдаются условия (а) и (б), но не соблюдается условие (в), то ассоциация при данном наборе параметров существовать не может.

Если нарушено одно (или оба) из условий (а) и (б), то определим $p^{п}_{k} = m_k/p_k$ - дополнение p_k до m_k и затем проверим выполнение двух условий: г) $p^{п}_{k}$ содержит только один элемент - l(k), д) $\nu_{k,l(k)} < 0$.

Если условия (г) и (д) выполняются, то скорости на границе k рассчитываем следующим образом.

Если слой k существовал при t = 0, и мольные доли входящих в него минералов y_i известны, то

$$r^{л}_{k,i} = \frac{y_i}{y_{l(k)}} \nu_{k,l(k)} \qquad (i \in m_k),$$

$$r^{п}_{k-1,i} = \nu_{ki} - r^{л}_{ki} \qquad (i \in p^{л}_{k}), \qquad (26)$$

$$r^{п}_{k-1,i} = \nu_{ki} \qquad (i \in p^{л}_{k}).$$

Если слой k в начальный момент отсутствовал, то скорости на k-й границе будут определены по формулам (24) после рассмотрения одной из последующих границ $k' > k$ и выполнения на ней условий, оговоренных выше в пункте А.

Если хотя бы одно из условий (г) и (д) не выполняется, ассоциация существовать не может.

Таким образом, либо определяем все входящие в уравнение (22) скорости, либо делаем вывод о том, что при заданных параметрах ассоциация слоев существовать не может по одной из следующих причин:

1. Пусть группа из нескольких слоев, содержащих, по крайней мере, один общий минерал, растворяется одновременно на левой и правой границах групп. Следовательно, среди этих слоев, хотя бы один растворяется с обеих сторон. Если этот слой в начальный момент отсутствовал, то в этом случае он и не появится. Рассматриваемая последовательность слоев должна быть отвергнута.

2. Пусть некоторый слой растворяется на одной из своих границ. В этом случае количество минералов, составляющих этот слой и не содержащихся в приконтактовом слое на этой границе, не должно превышать единицу. В противном случае появится промежуточный слой, не содержащий одного из этих минералов. А это уже другая ассоциация слоев.

3. Пусть, например, на границе слоев **A** ‖ **A+B** расчетные значения стехиометрических коэффициентов минералов равны ν_A и ν_B, причем $\nu_B > 0$. Тогда слой **A+B** на своей левой границе растет. Мольное соотношение α минералов **A** и **B** в слое **A+B** не определено. Параметр α может изменятся от α_{max} (в этом случае слой **A** поглощается слоем **A+B**) до $\alpha_{min} = 0$ (при этом выделяется новый слой **B**). Промежуточные значения α не реализуются вследствие экстремального принципа неравновесной термодинамики, поэтому ассоциация должна быть отвергнута.

Таким образом, при переборе последовательностей минеральных слоев отбрасываются варианты, в которых имеются слои, растворяющиеся на обеих своих границах, варианты с немонотонным изменением потенциала какого-либо компонента во флюиде и варианты, допускающие метастабильность флюида по отношению к любому отсутствующему минералу (см. раздел **1.6.**).

С учетом приведенного алгоритма определения $r_{ki}^{Л,П}$, а также формул (19-21) уравнение (21) может быть записано в виде

$$\frac{d\bar{h}}{dt} = G(\bar{\nu})\bar{\nu}, \qquad (27)$$

где **G** – (K-1)xN-матрица, элементы которой – однородные функции нулевого порядка от ν, то есть удовлетворяют равенству

$$G_{ij}(\alpha\bar{\nu}) = G_{ij}(\bar{\nu}).$$

С учетом (20, 21) систему дифференциальных уравнений (27) можно записать в виде

$$\frac{d\bar{h}}{dt} = \bar{f}(\bar{h}), \qquad (28)$$

где $\bar{f}(\bar{h}) = \mathbf{G}\,\mathbf{R}\,\bar{\mathbf{W}} = \mathbf{G}\,\mathbf{R}(\mathbf{R}^{T}\mathbf{Z}(\bar{h})\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}\,\bar{\mu}_{A}$.

Уравнение (28) позволяет рассчитывать рост ассоциаций во времени.

В некоторых практически важных случаях можно продвинуться дальше.

I.4. Рост ассоциации слоев на контакте двух минералов

Пусть в начальный момент толщина всех промежуточных слоев равна нулю. Введем новые переменные.

$$\bar{h} = \sqrt{t}\,\bar{h},\ \bar{\mathbf{W}} = \bar{w}/\sqrt{t},\ \mathbf{Z}(\bar{h}) = 2\sqrt{t}\,\mathbf{Z}',\ \mathbf{Z}' = \mathbf{Z}(\bar{h}), \qquad (29)$$

С учетом (29) уравнения (19, 20, 28) преобразуются:

$$\mathbf{R}^{T}\mathbf{Z}'(\bar{h})\,\mathbf{R}\,\bar{w} = \bar{\mathbf{A}}/2, \qquad (30)$$

$$\bar{h} = 2\,\mathbf{G}\,\mathbf{R}\,\bar{w}. \qquad (31)$$

Перейдем в (30, 31) к индексным обозначениям и перегруппируем множители, в результате получаем

$$\bar{w}^{T}Z_{l}\bar{w} = A_{l}/2 \qquad l = \overline{1,U}, \qquad (32)$$

где $Z_{l} = R^{T}X_{l}R$,

$$(X_{l})_{pm} = \sum_{k=1}^{K-1}\sum_{l=1}^{N} R_{li}D_{klm}G_{kp} \qquad (p,m \in \overline{1,N}).$$

Таким образом система дифференциальных уравнений порядка K-1 (27) свелась к системе U полиномиальных уравнений.

Приведем решения (32) при U = 1 и U = 2.

U = 1. В этом случае $\bar{w}$, Z_{1}, $\bar{A}$ - скаляры

$$w = \sqrt{\frac{A}{2z}}. \qquad (33)$$

U = 2. В этом случае необходимо решить квадратное уравнение

$$p\,x^{2} + q\,x + r = 0, \qquad (34)$$

где $p = z_{2,22} - \alpha\,z_{1,22}$, $q = z_{2,22} + z_{2,21} - \alpha(z_{1,12} + z_{1,21})$,

$$r = z_{2,11} - \alpha z_{1,11}, \quad \alpha = A_2/A_1,$$

и определить скорости w_1 и w_2 по формулам:

$$w_1 = \sqrt{\frac{A_1}{2 z_{1,11}^2 + (z_{1,12}+z_{1,21})x + z_{1,22}x^2}},$$

$$w_2 = w_1 x. \qquad (35)$$

I.5. Рост ассоциаций слоев на контактах нескольких минералов

Пусть в начальный момент не все слои ассоциации имеют нулевую толщину:

$$t = 0 \quad h_k = h_k^\circ \quad (k \in K_1),$$
$$h_l = 0 \quad (l \in K_2).$$

Тогда на отрезке времени $0 < t < t_1$, пока соблюдается неравенство $\max h_l \ll \min h_k$, $l \in K_2$, $k \in K_1$, матрица Z в (20, 21) может быть заменена на

$$Z' = \sum_{k \in K_1} D_k h_k^\circ.$$

Элементы Z' не зависят от времени. Решение (28) имеет вид

$$\bar{h} = \bar{h}_0 + G\, R(R^T Z' R)^{-1} \bar{A}\, t. \qquad (36)$$

Из этого выражения можно сделать заключение о возможности существования заданной ассоциации, найти соотношения толщин вновь возникающих слоев и их состав на начальном этапе ее роста.

I.6. Стабильность границ раздела слоев

По формулам приложений А и Б можно рассчитать значения химических потенциалов растворенных веществ $\bar{\mu}_k$ на границах раздела слоев. Это позволяет проверить условия стабильности минералов по отношению к жидкой фазе

$$\bar{N}^T \bar{\mu}_k \leqslant \bar{\mu}_A. \qquad (37)$$

Знак равенства означает равновесие и соответствует тем минералам, которые содержатся в одном или обоих слоях, контактирующих на данной границе. Это равновесие обеспечивается уравнением (3),

которое использовано в решении. Нарушение неравенства (37) для минерала, отсутствующего на контакте слоев, означает,что этот минерал потенциально будет кристаллизоваться из раствора, то есть устойчивой будет другая ассоциация, а данную следует отбросить.

С учетом (A10, A16) уравнение (37) можно записать в виде

$$\sum_{l=1}^{k-1} h_l B_l \bar{\nu}_l \leqslant z\,\bar{\nu}. \qquad (38)$$

Подставляя (A4, A6) в (38), получаем после некоторых преобразований условия стабильности границ в виде

$$\bar{Z}_1^K \cdot \bar{\nu} > 0 \qquad (k = \overline{1,K},\ i \notin m_{k-1}, m_k), \qquad (39)$$

где

$$\bar{Z}_1^k = (k - k(1)) \sum_{l=p}^{r-1} \frac{h_l}{d_l} \sum_{j \in \underline{m}_l} d^*_{11j} \nu_j,$$

$$p = \min(k, k(1)),\ r = \max(k, k(1)).$$

По завершении расчетов скоростей реакций по формулам (19,20) и толщин слоев по формуле (28) необходимо проверить выполнение условия (39) на каждой границе для всех минералов,которые на нее не выходят. В случае нарушения условия (39) ассоциация должна быть отвергнута.

I.7. Критерий выбора последовательности минеральных слоев

Приведенное выше решение позволяет рассчитать в рамках сделанных допущений скорость роста ассоциации слоев между двумя исходными минералами,приведенными в контакт. Возникает проблема выбора единственной ассоциации из большого числа возможных. Термодинамика необратимых процессов позволяет сделать такой выбор на основе одного из вариационных принципов, предложенных Онзагером, Био, Циглером и др.[1, 10, 14]. Все эти принципы существенно используют диссипативную функцию или скорость производства энтропии. В нашей задаче учитываются процессы химической реакции "межзерновой флюид - минерал" и диффузии растворенных веществ во флюиде. Только диффузия порождает рост энтропии, так как реакция протекает в условиях равновесия. С учетом этого скорость порождения энтропии определяется выражением

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{l=1}^{K-1} h_l \sigma_l, \qquad (40)$$

$$\sigma_k = \sum_{s=1}^{S} J_{ks}(-d\mu_{ks}/dx). \qquad (41)$$

Величины потоков и градиентов химических потенциалов найдены выше. Проведя подстановки и необходимые преобразования (приложение В) приходим к окончательному выражению

$$T\sigma = -\bar{W}\bar{A}, \qquad (42)$$

где $W = (R^T Z R)^{-1}\bar{A}$ (см. (20)).

Как отмечалось выше, реакции между растворенными веществами и минералами протекают обратимо, производство энтропии в обратимом процессе равно нулю. Все производство энтропии происходит только за счет диффузии растворенных компонентов. Как следует из (42, 20),это производство энтропии равно производству в результате необратимых независимых реакций между минералами, как если бы они были приведены в непосредственный контакт и реакции протекали бы с конечными скоростями, определяемыми выражением (20). При этом интегрально, для ассоциации в целом, выполняются все положения термодинамики необратимых процессов: равенство производства энтропии сумме произведений сил и потоков, линейные соотношения сил и потоков, соотношения взаимности (матрица $(R^T Z R)^{-1}$ - симметрична).В качестве термодинамических сил и потоков выступают сродства и скорости независимых брутто-реакций.

Теперь используем сформулированный Циглером [14] принцип минимума необратимых сил. Запишем с помощью (42,20) выражение для скорости работы диссипации

$$T\sigma = D(\bar{W}) = -\bar{W}^T R^T Z R \bar{W} = -\bar{W}\bar{A} \geqslant 0. \qquad (43)$$

Представим величины A_1 $(1 = \overline{1,U})$ как прямоугольные декартовы компоненты вектора силы

$$\bar{A} = m\bar{a}, \qquad (44)$$

определяемого модулем m и единичным вектором $\bar{a}$.

На произвольном этапе процесса D зависит только от m. В пространстве скоростей,таким образом, определяется для любой неотрицательной постоянной M-гиперповерхность

$$D(\bar{W}) = M. \qquad (45)$$

Принцип минимальных необратимых сил состоит в следующем:если величина диссипативной функции $M > 0$ и направление $\bar{a}$ необратимой силы заданы, то истинная скорость W дает минимум величины m необратимой силы $\bar{A}$, удовлетворяющей дополнительному условию (43).Для

устойчивых систем принцип наименьшей необратимой силы сводится к принципу максимальной работы диссипации: если задана необратимая сила $\bar{A}$, то истинная скорость $\bar{w}$, удовлетворяющая вспомогательному условию (43), дает максимум скорости работы диссипации или максимум скорости производства энтропии.

Каждая из возможных ассоциаций отображается в пространстве скоростей $\bar{w}$ вектором, и задача состоит в том, чтобы выбрать скорость, дающую наибольшую проекцию этого вектора на направление $\bar{a}$.

Рассмотрим часто встречающийся случай одной независимой реакции (U = N - S = 1).Критерий Циглера сводится к выбору ассоциации слоев, в которой скорость реакции наибольшая. Число возможных ассоциаций p стремительно растет с увеличением N по закону

$$p \sim (2^N)2^N,$$

однако многие из них могут быть отброшены по признакам, сформулированным в разделе "Расчет скорости изменения толщины слоев" еще до проведения расчетов. Для прямой проверки по критерию максимума производства энтропии остается относительно небольшое количество ассоциаций (см. табл. 1). В таблице перечислены ассоциации слоев для $N \leqslant 5$. Для сокращения записи не указаны ассоциации слоев, которые могут быть получены из приведенных в таблице перестановками индексов минералов и перестановками слоев, не нарушающими указанных выше запретов. В скобках показано количество ассоциаций, порождаемых этими перестановками. (Исходные два минерала ассоциаций в таблице не приведены).

Таблица 1

N	А С С О Ц И А Ц И Я	P
3	**A** (1)	1
4	**A‖B** (2), **A+B** (1), **A‖A+B** (4)	7
5	**A‖B+C** (6), **A+B‖B+C** (6), **A+B‖A+B+C** (6) **A‖B‖C** (6), **A‖B‖B+C** (24), **A‖A+B‖A+C** (18), **A‖A+B‖B+C** (12), **A‖A+B‖A+B+C** (12), **A+B+C** (1)	91

2. Анализ стационарного роста устойчивых зональных минеральных ассоциаций в метаморфических породах

Рассмотрим две системы, изученные Джестеном [26,27]. Выведенные выше формулы позволяют в большинстве случаев получить аналитические выражения для скоростей роста различных ассоциаций и границ их устойчивости. Для выбора единственной ассоциации, соответствующей заданным условиям, используем принцип максимальной скорости диссипации.

2.I. Система SiO_2-Al_2O_3-CaO

В рамках данной системы было изучено реакционное взаимодействие кальцита (C) на контакте с анортитом (P) с образованием новой одно- или двухслойной минеральной ассоциации волластонита (W) и геленита (G) в произвольной последовательности и сочетании фаз. Образования такого рода связаны с проявлениями высокотемпературного регионального и контактового метаморфизма на контакте карбонатных и силикатных пород [25, 26, 30, 31, 33, 34, 37]. Параллельные или концентрически-зональные структуры этих ассоциаций минералов отражают перераспределение химических элементов при метаморфизме пород.

Для трехкомпонентной системы, содержащей две новообразованные фазы и состоящей из одного или двух слоев, возможны следующие сочетания слоев:

C ‖ W ‖ G ‖ P , C ‖ W ‖ W+G ‖ P ,
C ‖ W+G ‖ G ‖ P , C ‖ W+G ‖ P ,
C ‖ G ‖ W+G ‖ P , C ‖ W+G ‖ W ‖ P ,
C ‖ G ‖ W ‖ P .

Наша задача состоит в том, чтобы определить, какие из этих последовательностей слоев в принципе возможны в природе при данных химических составах минералов, определить поля устойчивости этих ассоциаций в координатах относительных коэффициентов Онзагера и в случае наложения этих полей - единственную ассоциацию, отвечающую экстремальному принципу.

Химический состав минералов выражается через химический состав диффундирующих веществ по формуле (2), где матрица равна:

$$N_{SxN} = \begin{matrix} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} \begin{matrix} C & G & W & P \\ 1 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 2 \end{matrix} \begin{matrix} \\ Ca \\ Al \\ Si \end{matrix} \qquad (S = 3,\ N = 4). \qquad (46)$$

Система уравнений (17) для рассматриваемой ассоциации записывается в виде

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nu_C \\ \nu_G \\ \nu_W \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix}$$

и имеет решение $\nu_C = -2$, $\nu_G = 1$, $\nu_W = 1$.

По формуле (14) рассчитаем коэффициенты b_{ij} (перекрестными эффектами пренебрегаем). Тогда матрицу L можно записать в виде

$$L = L_s \, diag\{L_c, L_a, 1\},$$

где $L_s = L_{SiO_2 SiO_2}$, $L_c = L_{CaOCaO}/L_s$, $L_a = L_{Al_2O_3 Al_2O_3}/L_s$.

Коэффициенты b_{ij} имеют вид:

i \ j	C (1)	G (2)	W (3)
C(1)	$1/L_c$	$2/L_c$	$1/L_c$
G(2)		$4/L_c+4/L_a+1$	$2/L_c+1$
W(3)			$1/L_c+1$.

Здесь выписаны только коэффициенты b_{ij} ($1 \leqslant j$), так как матрица симметрична; множитель L_s опущен.

Теперь можно рассмотреть все возможные последовательности и определить границы их существования в плоскости параметров L_c, L_a.

В качестве примера рассмотрим ассоциацию C ‖ G ‖ G+W ‖ P. Количество границ K = 3, количество слоев K-1 = 2. Множества m_k и $\bar{m}_k$ составлены из индексов минералов C, G, W:

$$m_1 = \{ G \},\ \bar{m}_1 = \{ C \},\ m_2 = \{ G, W \},\ \bar{m}_2 = \{ C \}.$$

Выпишем систему уравнений (A12) для k = 1 и k = 2:

$$b_{22}\nu_G^{C|G} = - b_{21}\nu_C,$$

$$\begin{bmatrix} b_{22} & b_{23} \\ b_{32} & b_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nu_G \\ \nu_W \end{bmatrix}^{G|GW} = - \begin{bmatrix} b_{21} \\ b_{31} \end{bmatrix} \nu_C, \text{ где } \nu_C = -2.$$

Решение:

$$\nu_G^{C|G} = \frac{2b_{21}}{b_{22}}, \quad \nu_G^{G|GW} = \frac{2(b_{12}b_{33}-b_{23}b_{13})}{b_{22}b_{33}-b_{23}^2},$$

$$\nu_W^{G|GW} = \frac{2(-b_{12}b_{23}+b_{22}b_{13})}{b_{22}b_{33}-b_{23}^2}.$$

Подставляя коэффициенты b_{1j} из приведенной выше таблицы, получаем:

$$\nu_G^{C|G} = \frac{4}{4+4L_c/L_a+L_c}, \quad \nu_G^{G|GW} = \frac{2/L_c}{4/L_cL_a+4/L_a+1/L_c},$$

$$\nu_W^{G|GW} = \frac{2/L_c(4/L_a-1)}{4/L_cL_a+4/L_a+1/L_c}.$$

Используя формулы (A5), находим ν_{k1}:

$$\nu_G^{C|G} = \nu_G^{C|G}, \quad \nu_G^{G|GW} = \nu_G^{G|GW} - \nu_G^{C|G}, \quad \nu_G^{GW|P} = 1 - \nu_G^{G|GW},$$

$$\nu_W^{G|GW} = \nu_W^{G|GW}, \quad \nu_W^{GW|P} = 1 - \nu_W^{G|GW}.$$

Теперь найдем границы устойчивого существования ассоциаций слоев. $\nu_G^{C|G} > 0$ - ограничений нет. На границе G+W ‖ P скорости образования G и W должны быть положительны. Из этого требования выводим:

$$\nu_G^{GW|P} = 0 \qquad (L_a < 4(1+L_c)),$$

$$\nu_W^{GW|P} = 0 \qquad (L_a < 4(1-L_c)/3). \qquad (47)$$

Рассмотрим границу G ‖ G+W. Условие $\nu_W^{G|GW} < 0$ порождает границу $L_a > 4$. При $L_a < 4$ выполняется $\nu_W^{G|GW} > 0$, а это означает вырождение ассоциации (см. раздел 1.3). Таким образом, ассоциация C ‖ G ‖ G+W ‖ P существует в области параметров L_c и L_a только между границами $\nu_G^{GW|P} = 0$ и $\nu_W^{G|GW} = 0$ (см. рис. I, 2).

Рассмотрим теперь ассоциацию C ‖ W ‖ G+W ‖ P. Джестен [26] исключил ее из рассмотрения на основании ошибочного заключения, что на границе с кальцитом обязательно должен быть геленит, так как в ассоциации C ‖ G+W ‖ P $\nu_C^{C|GW} > 0$.

Ассоциация C ‖ W ‖ G+W ‖ P действительно не существует, но по другой причине. Расчеты по формулам (19, 20) показывают, что в области параметров L_c и L_a рассматриваемая последовательность слоев должна существовать между кривыми $\nu_G^{GW|P} = 0$ и $\nu_W^{G|GW} = 0$ (см.

(47)). Однако на границе W ‖ W+G, как нетрудно убедиться, $\nu_G > 0$, условие максимума работы диссипации для рассматриваемой последовательности минеральных слоев не выполняется, и она должна быть отвергнута.

К этому же выводу приводит проверка по критерию отсутствия метастабильных состояний (38). Пример использования этого критерия будет приведен ниже. Аналогично были исследованы и все другие последовательности минеральных слоев.

Анализ показал, что в области изменения коэффициентов L_c и L_a уравнениям (2-9) удовлетворяют пять ассоциаций слоев. На рис.1 изображены области существования этих последовательностей минеральных слоев и значения производства энтропии. При одних и тех же значениях параметров L_c и L_a могут существовать одна, две или три различных ассоциации слоев. Критерий максимальной работы диссипации позволяет выбрать из нескольких возможных ассоциаций слоев единственную. По этому критерию последовательность слоев C ‖ G ‖ W ‖ P, устойчивая во всей плоскости, сохраняется только в области выше кривой $\nu_G^{GW|P} = 0$ (рис.2). Ассоциация слоев C ‖ W ‖ G ‖ P , также существующая во всей плоскости, вообще замещается во всех подобластях другими ассоциациями, в которых производится большая работа диссипации. Таким образом, в изученной области параметров (L_c-L_a) остается только четыре устойчивые последовательности минеральных слоев (см. рис.2).

При большом значении феноменологического коэффициента L_a, который пропорционален коэффициенту диффузии Al_2O_3, точнее при $L_a > 4(1 + L_c)$, устойчиво существует только последовательность, состоящая из мономинеральных слоев C ‖ G ‖ W ‖ P (см. рис. 2). Ниже этой границы появляется слой ‖ G + W ‖, один или в комбинации с мономинеральным слоем ‖ G ‖, расположенным слева или справа в зависимости от величины значений L_a. Каждая из этих последовательностей минеральных слоев существует в строго ограниченной подобласти изменения параметров L_a и L_c в соответствии с экстремальным критерием выбора единственной устойчивой последовательности минеральных слоев из множества возможных.

Завершая анализ данной системы, отметим, что полученные нами результаты аналогичны результатам Джестена [26]. Однако, если у Джестена построение полей устойчивого существования последовательностей минеральных слоев основано преимущественно на геологичес-

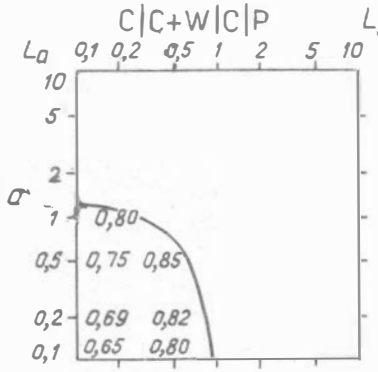
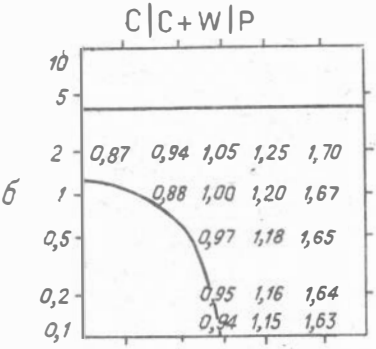
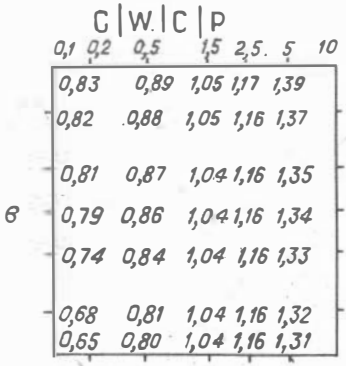
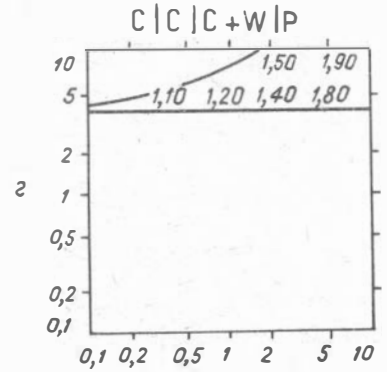
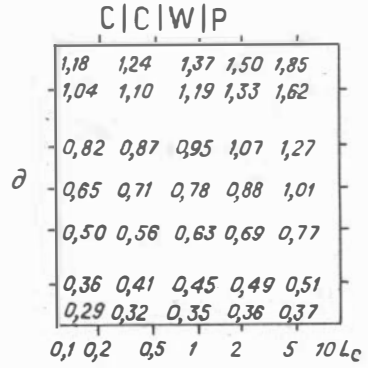


Рис.I. Области существования различных последовательностей минеральных слоев в системе SiO_2–Al_2O_3–CaO.
Сплошные линии – границы существования данной последовательности минеральных слоев; цифры – значения скорости производства энтропии.









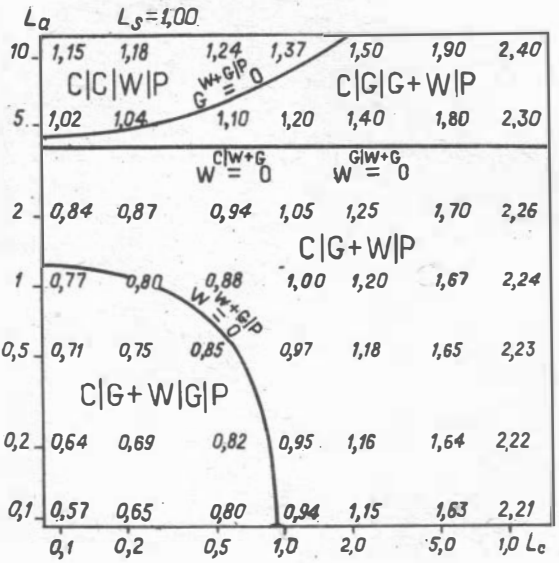


Рис.2. Сводная диаграмма областей существования последовательностей минеральных слоев в системе SiO_2–Al_2O_3–MgO–$NaCa_2O_{5/2}$.

ких наблюдениях, то предлагаемый метод на основе одного из экстремальных принципов термодинамики необратимых процессов дает критерий выбора единственной ассоциации слоев. Получив столь строгий и надежный критерий, возможности которого продемонстрированы на примере этой сравнительно простой системы, можно перейти к анализу более сложной системы с целью моделирования роста зональных минеральных структур при метаморфизме.

2.2. Система SiO_2–Al_2O_3–MgO–$NaCa_2O_{5/2}$

При анализе данной системы остановимся подробно на описании механизма образования коронарных структур в метаморфизованных интрузивных породах основного состава. Существует гипотеза, что коронарные структуры вокруг оливина, представленные концентрически-

ми слоями ортопироксена и симплектитов (амфибол-шпинелевых, клинопироксен-шпинелевых, клинопироксен-гранатовых и др.), образуются в результате метаморфических реакций и массопереноса между оливином и окружающим его плагиоклазом. Идея этой гипотезы была высказана в работах [16, 32, 35], где описаны коронарные структуры в оливиновых габбро, метаморфизованных в условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций из различных метаморфических комплексов.

В качестве примера рассмотрим случай образования коронарных микроструктур в метаморфизованном троктолитовом габбро из комплекса докембрийских кристаллических пород полуострова Рисер на юго-восточном побережье Норвегии. Детальное изучение этих пород, выполненное Джестеном [27], включает детальный минералого-петрографический анализ с описанием текстурных и вещественных соотношений фаз, участвующих в образовании корон. Результаты исследований иллюстрируются данными микрозондового анализа и микрофотографиями структур в проходящем и отраженном свете.

Прежде чем перейти к описанию модели роста коронарных микроструктур, остановимся на особенностях морфологии реакционных структур, их минерального и химического состава. При этом постараемся оттенить те структурные и вещественные особенности корон, при интерпретации которых возникают значительные расхождения с моделью, предложенной Джестеном.

2.3. Текстурно-структурные особенности оливиновых корон массива Рисер (Норвегия)

Основная масса пород массива представлена троктолитовым габбро, состоящим из плагиоклаза (P), оливина (F), клинопироксена (D) и ильменита (I). Пластинки плагиоклаза, изометричные зерна оливина и уплощенные таблички ильменита встречаются как кумулусные фазы, остроугольные интерстиции между которыми заполнены клинопироксеном [27, рис.1]. Зерна оливина окаймляются ортопироксеном (E) и там, где ортопироксен находится только в контакте с клинопироксеном, кайма достигает ширины 24 μm и представлена одним оптически однородным кристаллом. В свою очередь интерсертальный клинопироксен отделяется от кумулусного плагиоклаза оптически однородными каемками бледно-коричневого амфибола (паргасита) (R). Ширина этих

каемок – 12–18 μm. По мнению Джестена, образование таких каемок на контакте минералов кумулуса (оливина и плагиоклаза) с клинопироксеном является результатом кристаллизации, соответственно, ортопироксена и амфибола из интеркумулусного расплава еще на магматическом этапе формирования массива.

В тех случаях, где между кристаллами оливина и плагиоклаза отсутствует интеркумулусный клинопироксен и, вероятно, они находились первоначально в непосредственном контакте друг с другом, образуются широкие (до 180–310 μm) зональные коронарные микроструктуры [27, рис.1]. В этих коронах по направлению от оливина к плагиоклазу наблюдается следующая последовательность минеральных слоев: **P ‖ E ‖ E+S ‖ R+S ‖ P** .

Самый внутренний слой короны, толщина которого колеблется в пределах 72–105 μm, представлен радиально ориентированными срастаниями зерен ортопироксена. В отдельных коронах, преимущественно вдоль плоских граней кристаллов оливина, толщина ортопироксенового слоя достаточно выдержана и колеблется в диапазоне ± 5 μm [27, рис.5]. На основании структурных особенностей ортопироксенового слоя Джестеном было высказано предположение, что его рост происходил от внешнего контакта со слоем ортопироксен-шпинелевого симплектита в сторону оливина за счет разложения последнего.

Слой ортопироксен-шпинелевого симплектита образуется вдоль внешнего контакта ортопироксенового слоя. Он, как правило, неровный, с утолщениями и пережимами [27, рис.5b], а иногда образует перистые вростки внутри амфибол-шпинелевого симплектита [27, рис.7]. В результате внешний контакт ортопироксен-шпинелевого симплектита с амфибол-шпинелевым оказывается очень неровным. Средняя толщина ортопироксен-шпинелевого слоя лежит в интервале 10–20 μm. Объемная доля шпинели в этом слое – 0,319.

Внешний слой короны представлен амфибол-шпинелевым симплектитом, состоящим из веерообразных зерен паргасита и столбчатых кристаллов шпинели. Объемная доля шпинели в симплектите – 0,125 ± 0,028. Наблюдаемая ширина амфибол-шпинелевого слоя может сильно варьировать от короны к короне в пределах от 110 ± 12 μm до 205 ± 2 μm, но на плоских участках контакта симплектита с плагиоклазом она оказывается совершенно постоянной.

На основе детального изучения текстурных и структурных признаков, минерального и химического состава описанных зональных ко-

рон Джестен пришел к выводу, что образование таких микроструктур является результатом магматической кристаллизации при взаимодействии остаточного межзернового расплава с минералами кумулуса. При этом он считает, что образование зональных коронарных микроструктур описанной выше комбинации минеральных слоев является результатом последовательной кристаллизации одного слоя за другим по направлению от оливинового ядра. Джестен полагает, что рост амфибол-шпинелевого симплектита происходил как в сторону плагиоклаза, так и в сторону ортопироксен-шпинелевого симплектита, в результате чего последний слой имеет прерывистый характер.

Кроме вышеописанных зональных структур на контакте оливина и плагиоклаза, которые интерпретируются Джестеном как "короны с *первичной* (primary) микроструктурой", вокруг кумулусных кристаллов оливина встречаются коронарные сегрегации, имеющие несколькоинную последовательность минеральных слоев:

F ‖ E ‖ R ‖ R+S ‖ P .

Такие зональные образования Джестен называет "коронами с *отожженной* (annealed) микроструктурой", подчеркивая тем самым, что они образуются в результате перекристаллизации первичных корон. Особо следует отметить, что вокруг одного оливинового ядра очень часто наблюдаются оба типа коронарных микроструктур [27, рис.1, 4, 6].

Отличие *отожженных* корон [27, рис.4, 9, 10] от *первичных* не только в иной последовательности минеральных ассоциаций, но и в структуре. Мономинеральный ортопироксеновый слой и амфибол из амфибол-шпинелевого симплектита состоят из простых оптически однородных кристаллов, которые частично (вместе с аналогичными слоями *первичных* корон, представленными, однако, поликристаллическими агрегатами) или полностью окружают оливиновые ядра. Ортопироксеновый и симплектитовый слои разделяются слоем амфибола, без включений шпинели, оптически непрерывного с амфиболом из симплектита и являющегося по сути его продолжением.

Шпинель в амфибол-шпинелевом симплектите встречается в виде субпараллельных стержневидных зерен, ориентированных перпендикулярно к поверхности контакта с плагиоклазом [27, рис.9b]. Средняя объемная доля шпинели в симплектите составляет 0,113 ± 0,044.

Учитывая все эти наблюдения Джестен пришел к выводу, что образование ассоциации слоев *отожженных* корон является результатом минеральных реакций в *первичных* коронах, развитых вокруг оливино-

вых ядер. По мнению Джестена, в результате этих реакций исчезает слой ортопироксен-шпинелевого симплектита и образуется мономинеральный слой амфибола. Одновременно происходит переориентация зерен шпинели в амфибол-шпинелевом симплектите с некоторым уменьшением ее объемной доли. Интересно, что при переходе от *первичных* к *отожженным* последовательностям слоев даже в пределах одной короны не установлено каких-либо изменений в толщинах ортопироксенового и амфибол-шпинелевого слоев.

Таким образом, на основе детальных минералогических наблюдений Джестен пришел к выводу, что образование так называемых *первичных* и *отожженных* коронарных структур вокруг оливиновых ядер связано с разными этапами формирования массива Рисер. *Первичные* короны, как и мономинеральные тонкие слои амфибола и ортопироксена на контакте клинопироксена, соответственно, с плагиоклазом и оливином являются продуктами фракционной кристаллизации троктолитовой магмы. Тогда как последовательность минеральных слоев *отожженных* корон связана с процессом самопроизвольного преобразования минеральных ассоциаций *первичных* корон в стабильную последовательность слоев при снижении температуры на регрессивном этапе формирования плутона.

Эти выводы послужили основой для моделирования роста зональных коронарных микроструктур с применением методов термодинамики необратимых процессов. Выполненные Джестеном расчеты показали, что последовательность минеральных слоев *первичных* корон не может быть сформирована диффузионным обменом компонентов между оливином и плагиоклазом. При моделировании *отожженных* корон Джестен показал, что эта последовательность минеральных слоев может быть получена в результате диффузионного обмена компонентов между оливином и плагиоклазом в строго ограниченном поле значений относительных коэффициентов Онзагера для SiO_2, MgO, Al_2O_3 и $NaCa_2O_{5/2}$.

Предложенная Джестеном интерпретация роста коронарных структур в метагаббродах массива Рисер весьма существенно отличается от ставших уже классическими представлений о происхождении этих образований. Наш анализ системы SiO_2–Al_2O_3–MgO–$NaCa_2O_{5/2}$ показывает, что существует набор последовательностей минеральных слоев, не рассмотренных Джестеном, которые позволяют более естественно проинтерпретировать всю совокупность текстурных и вещественных особенностей коронарных микроструктур.

2.4. Построение областей существования ассоциаций слоев в системе SiO_2–Al_2O_3–MgO–$NaCa_{2}O_{5/2}$

Матрица **N**, введенная уравнением (2) для данной системы и минералов **P**, **R**, **S**, **E**, **F** имеет вид

$$\mathbf{N} = \begin{bmatrix} 7 & 6 & 0 & 1 & 1 \\ 5 & 3 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

где столбцы соответствуют названным минералам, а строки – диффундирующим веществам в порядке их перечисления. Количество независимых реакций $U = N - S = 5 - 4 = 1$.

Матрица **R** (N x U) имеет вид (17):

$$R^T = \bar{\nu} = \{-1,\ 1,\ 1,\ 7,\ -6\}.$$

Обозначим

$$L_m = 1/\mu = L_{MgOMgO}/L_{SiO_2SiO_2},$$

$$L_a = 1/\lambda = L_{Al_2O_3Al_2O_3}/L_{SiO_2SiO_2},$$

$$L_n = 1/\nu = L_{NaCa_2O_{5/2}NaCa_2O_{5/2}}/L_{SiO_2SiO_2}.$$

По формулам (20, 21, 32, 33) для ассоциаций из таблицы 1 (N = 5) выполнены расчеты, результаты которых приведены на рис.3, 4, 5. Выявлено три различных системы ассоциаций, удовлетворяющих уравнениям (2-9), каждая из которых покрывает все поле изменения параметров L_a–L_m.

В каждой из этих систем область изменения параметров L_a–L_m разбита на подобласти, занимаемые определенной ассоциацией. На границах, разделяющих подобласти, происходит закономерная смена одной ассоциации другой. Одна из трех выявленных систем ассоциаций (см. рис. 4) найдена ранее Джестеном [27] и рассматривалась им как единственно возможная. Проверка по экстремальному критерию максимальной работы диссипации энергии показывает, что более предпочтительной системой является другая – рис. 3.(Система, приведенная на рис. 5, уступает по этому критерию той и другой системе и в дальнейшем не рассматривается).

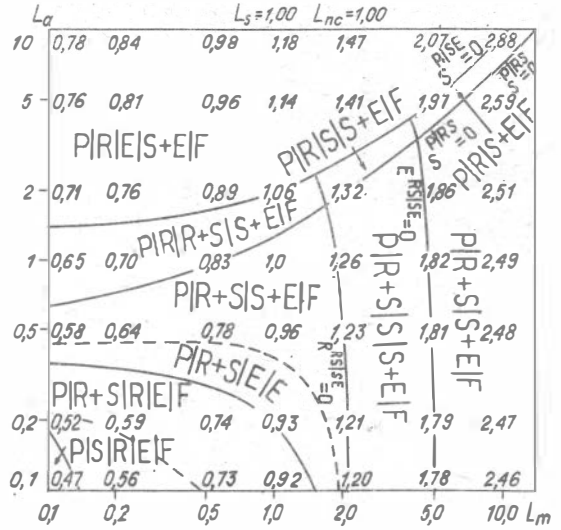


Рис. 3. Области существования последовательностей минеральных слоев в системе SiO_2–Al_2O_3–MgO–$NaCa_{2}O_{5/2}$. За исходную принята последовательность **P ‖ R+S ‖ S+E ‖ F**. Условные обозначения – см. рис. I и в тексте.

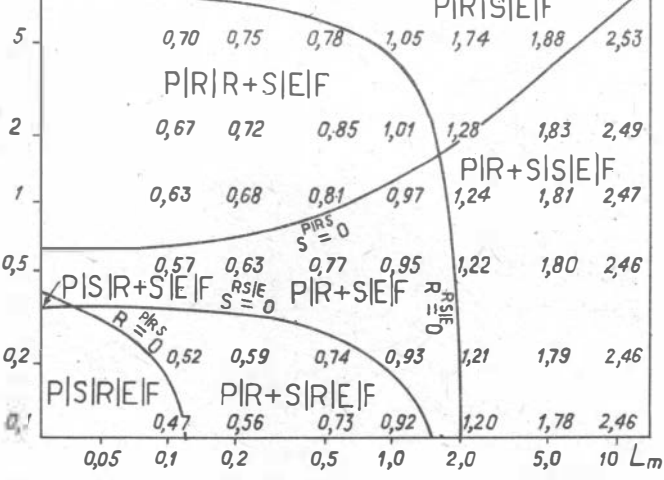


Рис. 4. То же, что и рис. 3. За исходную принята последовательность **P ‖ R+S ‖ E ‖ F**.

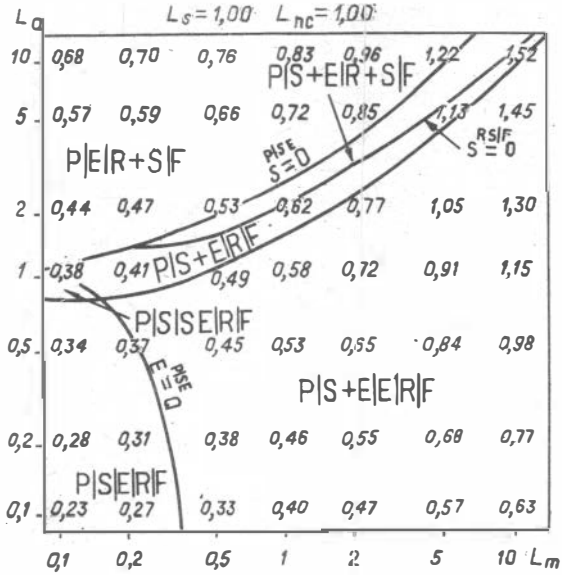


Рис. 5. То же, что и рис. 3. За исходную принята последовательность **P ‖ S+E ‖ R ‖ F.**

2.5. Проверка последовательности минеральных слоев по критерию отсутствия метастабильности

Проведем проверку ассоциаций рис. 3 и 4 на стабильность границ раздела по критерию (38-39). Для простоты выберем значения параметров $L_m = L_a = L_n = 1$. При таких значениях параметров по Джестену должна расти устойчивая ассоциация **P ‖ R+S ‖ E ‖ F** (рис. 6), а в соответствии с критерием максимума диссипации энергии - ассоциация **P ‖ R+S ‖ S+E ‖ F** (см. рис. 5). Рассмотрим эти ассоциации. Матрица **B** (14) имеет вид:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} 75 & 58 & 10 & 7 & 7 \\ 58 & 62 & 10 & 10 & 14 \\ 10 & 10 & 5 & 1 & 2 \\ 7 & 10 & 1 & 2 & 3 \\ 7 & 14 & 2 & 3 & 5 \end{bmatrix}$$

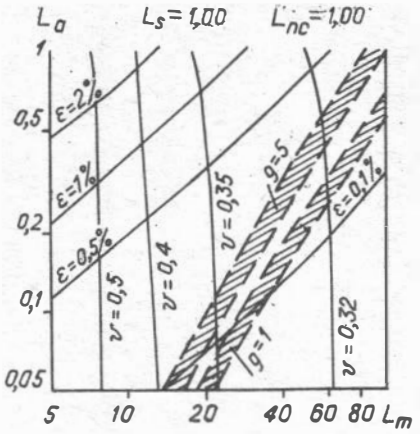


Рис. 6. Фрагмент области существования последовательности P ‖ R+S ‖ E+S ‖ F для системы SiO_2–Al_2O_3–MgO–$NaCa_2O_{5/2}$ в интервале параметров L_m = 5 – 100, L_a = 0,05 – 1,0.

Числа при кривых ν – отношения объемов энстатита и шпинели в левой части слоя E+S; числа при кривых ε – объемная доля шпинели в правой части слоя E+S. Дополнительно нанесены области существования последовательности P ‖ R+S ‖ R ‖ D ‖ E ‖ F (заштриховано), растущей из исходной последовательности P ‖ D ‖ F , для двух значений отношения g сродств реакций между P, R, S, D, E и между P, R, S, D, F.

Для ассоциации P ‖ R+S ‖ E ‖ F множества m_k, $\bar{m}_k$, $\underline{m}_k$ содержат следующие элементы:

$m_1 = \{2,3\}$, $m_2 = \{4\}$, $\bar{m}_1 = \{1\}$, $\bar{m}_2 = \{1,2,3\}$, $\underline{m}_1 = \{4,5\}$, $\underline{m}_2 = \{5\}$.

Определяем по формуле (A12) (или (A13)) векторы $\bar{\nu}_k$:

$$\bar{\nu}_1 = \{1,\ 19/21,\ 4/21,\ 0,\ 0\}^T,$$

$$\bar{\nu}_2 = \{-1,\ 1,\ 1,-2,\ 0\}^T.$$

Ненулевые элементы (13) матрицы D_k – окаймленные определители

$$D_{k1j} = \frac{d_{k1j}}{d_k} \quad (1 \in \underline{m}_k,\ j = \bar{m}_k),$$

где $d_1 = \begin{vmatrix} 62 & 10 \\ 10 & 5 \end{vmatrix} = 210$; $d_2 = |2| = 2$;

$$d_{141} = \begin{vmatrix} 62 & 10 & 58 \\ 10 & 5 & 10 \\ 10 & 1 & 7 \end{vmatrix} = -470; \quad d_{151} = \begin{vmatrix} 62 & 10 & 58 \\ 10 & 5 & 10 \\ 14 & 2 & 7 \end{vmatrix} = -1270;$$

$$d_{251} = \begin{vmatrix} 2 & 7 \\ 3 & 7 \end{vmatrix} = -7; \quad d_{252} = \begin{vmatrix} 2 & 10 \\ 3 & 14 \end{vmatrix} = -2; \quad d_{253} = \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} = 1.$$

Теперь можно сформировать матрицу $Z = D_1h_1 + D_2h_2$ и вектор $Z\bar{\nu}$. Для краткости приводим только вектор

$$Z\bar{\nu} = \{\ 0,\ 0,\ 0,\ \frac{47}{21}h_1,\ \frac{127}{21}h_1 + 3h_2\ \}^T.$$

Теперь по формуле (38)

$$\sum_{l=1}^{k-1} h_l B\bar{\nu}_k - Z\bar{\nu} \leqslant 0$$

можно провести все необходимые проверки.

k = 1 $\qquad -Z\bar{\nu} \leqslant 0$

Условие (38) соблюдается: для плагиоклаза, амфибола и шпинели в виде равенства, то есть эти минералы находятся в равновесии с межзерновым флюидом; для пироксена и оливина в виде неравенства, то есть эти минералы, окажись они в контакте с межзерновым флюидом состава, соответствующего границе k = 1, начали бы растворяться, но они отсутствуют. Граница k = 1 термодинамически устойчива.

k = 2 $\qquad B\bar{\nu}_1h_1 - Z\bar{\nu} = \{-433h_1/21,\ 0,\ 0,\ 0, -3h_2\}^T \leqslant 0.$

Условие (38) соблюдается: для амфибола, шпинели и пироксена в виде равенства; для плагиоклаза и оливина - в виде неравенства. Граница устойчива.

k = 3 $\qquad B(\bar{\nu}_1h_1 + \bar{\nu}_2h_2) - Z\bar{\nu} = \{-433h_1/21 - 21h_2,\ -6h_2,\ 3h_2,\ 0,\ 0\}^T.$

Условие (38) выполняется для пироксена и оливина (в виде равенства) и для плагиоклаза и амфибола (в виде неравенства). Для шпинели условия не выполняются. Она должна кристаллизоваться из раствора. Таким образом, ассоциация P ‖ R+S ‖ E ‖ F термодинамически неустойчива.

Рассмотрим теперь ассоциацию P ‖ R+S ‖ S+E ‖ F для $L_m = L_a = 1$ из рис. 5. Повторив все вышеприведенные действия, получим:

$m_1 = \{2,3\},\ m_2 = \{3,4\},\ \bar{m}_1 = \{\ 1\ \},\ \bar{m}_2 = \{1,2\},$

$\underline{m}_1 = \{4,5\},\ \underline{m}_2 = \{\ 5\ \},$

$\bar{\nu}_1 = \{-1,\ 19/21,\ 4/21,\ 0,\ 0\ \}^T,$

$\bar{\nu}_2 = \{-1,\ 1,\ 1/3,\ -5/3,\ 0\ \}^T,$

$B\bar{\nu}_1 = \{-433/21,\ 0,\ 0,\ 47/21,\ 127/21\ \}^T,$

$B\bar{\nu}_2 = \{-76/3,\ -28/3,\ 0,\ 0,\ 8/3\ \}^T,$

$d_1 = 210,\ d_2 = \begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = 9,\ d_{141} = -470,\ d_{151} = -1270,$

$$d_{251} = -38, \quad d_{252} = -14,$$

$$Z\bar{\nu} = \{\ 0,\ 0,\ 0,\ 47/21h_1,\ 127/21h_1+24/9h_2\ \}^T.$$

k = 1 $\quad -Z\bar{\nu} \leqslant 0,$

k = 2 $\quad B\bar{\nu}_1 h_1 - Z\bar{\nu} = \{-433h_1/21,\ 0,\ 0,\ 0,\ -24h_2/9\ \}^T \leqslant 0,$

k = 3 $\quad B(\bar{\nu}_1 h_1 + \bar{\nu}_2 h_2) - Z\bar{\nu}$

$$= \{-433h_1/21-76h_2/3,\ -28h_2/3,\ 0,\ 0,\ 0\ \}^T \leqslant 0.$$

Все условия (38) на границах k = 1, 2, 3 выполняются. Границы термодинамически устойчивы. Таким образом, из двух ассоциаций **P ‖ R+S ‖ E ‖ F** и **P ‖ R+S ‖ S+E ‖ F** сохраняется последняя, то есть та, которая оставлена по критерию максимальной диссипации энергии. Проверка по критерию на метастабильность во всем поле изменения параметров L_m-L_a позволяет сделать тот же самый вывод,что и по критерию максимальной диссипации энергии.

Итак, проведенный нами расчет показывает, что из рассмотренных ассоциаций реализоваться должна ассоциация **P ‖ R+S ‖ S+E‖ F.** Однако из приведенных Джестеном данных видно,что в слое пироксена шпинель отсутствует. Это может быть в том случае,если пересыщение флюида в отношении шпинели очень незначительное, тогда потенциальный барьер при образовании зародышей шпинели не может быть преодолен и система остается в метастабильном состоянии неопределенно долго.

Итак, ассоциация **P ‖ R+S ‖ E ‖ F** термодинамически нестабильна. По всей толщине энстатитового слоя межзерновой флюид пересыщен в отношении шпинели, поэтому в случае, когда пересыщение не слишком мало и достаточно для преодоления энергетического барьера образования зародышей,шпинель будет кристаллизоваться из раствора. Ассоциация **P ‖ R+S ‖ S+E ‖ F** критерию (38) удовлетворяет. Однако наблюдается не эта ассоциация,а другая - **P ‖ R+S ‖ S+E ‖ E ‖ F,** которая существовать не может, поскольку шпинель-энстатитовый слой на границе с мономинеральным энстатитовым слоем растет (см. раздел **1.3.**).

Выход из этого затруднительного положения, по нашему мнению, состоит в следующем. Выпишем скорости образования шпинели и энстатита на левой (k = 2) и правой (k = 3) границахслоя **S+E.** По формулам (A13) и (A5) находим:

$$\nu_{2S} = \frac{4\lambda(1+\mu)-5\mu}{\mu+4\lambda(1+\mu)} - \frac{\mu(25\lambda-43)+28\lambda}{37(\mu+4\lambda)+25\lambda\mu}\cdot 4;$$

$$\nu_{2E} = \frac{\mu+4\lambda-20\lambda\mu}{\mu+4\lambda(1+\mu)}; \quad \nu_{3S} = \frac{6\mu}{\mu+4\lambda(1+\mu)} > 0;$$

$$\nu_{3E} = 6\cdot\frac{\mu+4\lambda(1+2\mu)}{\mu+4\lambda(1+\mu)} > 0.$$

На границе **S+E ‖ F** при всех значениях параметров λ и μ шпинель-энстатитовый слой растет. На границе **R+S ‖ S+E** шпинель-энстатитовый слой растет при условии $\nu_{2E} > 0$, то есть при

$$\lambda < \frac{\mu}{4(5\mu-1)} \text{ или } L_a > 4(5-L_m).$$

Таким образом, шпинель-энстатитовый слой в области своего существования (на рис. 6 правее линии $L_a = 4(5-L_m)$) растет в обе стороны. Этот слой состоит из двух частей, в которых мольные (и объемные) соотношения шпинели и энстатита различны.

$$v_2 = \frac{\nu_{2S}}{\nu_{2S}+\varepsilon\nu_{2E}}, \quad v_3 = \frac{\nu_{3S}}{\nu_{3S}+\varepsilon\nu_{3E}},$$

где ε – отношение мольных объемов шпинели и энстатита; $\varepsilon = 1{,}26$. Набор кривых v_2, v_3 приведен на рис. 6.

В выполненных Джестеном [27] количественно-минералогических определениях для шпинель-энстатитового слоя доля $v_2 \approx 0{,}32$. Доля v_3 должна быть очень маленькой, поэтому рассматриваемая ассоциация слоев в координатах L_a-L_m располагается на линии $v_2 = 0{,}32$ где-то в средней части рис. 6. Если допустим, что доля шпинели $v_3 < 0{,}01$ даже под микроскопом уже не наблюдается то, как следует из рис. 6, $L_m > 50$, $L_a < 1{,}2$. Итак, микроструктуры, описанные Джестеном как *первичные* короны, могут образоваться в результате диффузионно-обменных реакций на контакте плагиоклаза и оливина при высокотемпературном метаморфизме пород массива Рисер. Проверка по критерию (38) ассоциаций, приведенных на рис. 3, показала, что во всем поле, за исключением области между пунктирными линиями, метастабильные состояния отсутствуют.

2.6. О происхождении коронарных структур массива Рисер

Выполненные Джестеном исследования коронарных структур массива Рисер и необычная интерпретация их генезиса вызвали оживлен-

ную дискуссию между ним [28] и Эшуортом [15]. Основные аргументы Джестена изложены выше. Эшуорт придерживается иной точки зрения. В частности он считает, что коронарные структуры являются продуктом твердофазных реакций между оливином и плагиоклазом при высокотемпературном региональном метаморфизме пород. Эшуорт полагает, что микроструктурные типы, идентифицированные как *первичные* и *отожженные*, фактически образуются одновременно. Особенности строения разных типов корон он объясняет различиями в режиме зародышеобразования [15].

Нам в целом импонирует точка зрения Эшуорта. Более того, мы полагаем, что и мономинеральные слои ортопироксена и амфибола на контакте между клинопироксеном и кумулусными фазами (оливином и плагиоклазом) также являются продуктами твердофазных реакций в результате высокотемпературного метаморфизма габброидов массива Рисер.

Основными доводами в пользу метаморфического происхождения коронарных микроструктур в метагаббroидах массива Рисер являются следующие факты:

1. Коронарные микроструктуры встречаются только в метагаббroидах высоких ступеней метаморфизма (амфиболитовая и гранулитовая фации)[16, 32, 35].

2. Идентичность состава амфибола, шпинели и ортопироксена во всех типах корон, а также в мономинеральных слоях, разделяющих кумулусные фазы и клинопироксен, свидетельствуют о том, что образование минеральных ассоциаций, содержащих перечисленные минералы, является результатом одного процесса, а именно, высокотемпературного регионального метаморфизма габброидов массива Рисер.

3. Одинаковая толщина ортопироксенового и амфибол-шпинелевого слоев в *первичных* и *отожженных* микроструктурах, существующих совместно вокруг отдельных ядер оливина, исключает всякую возможность интерпретации механизма образования минеральной зональности *первичных* корон как процесса последовательного роста одного слоя за другим по направлению от оливинового ядра по двум причинам. Во-первых, если образование *отожженных* корон является результатом перекристаллизации *первичных* корон,последовательность минеральных ассоциаций которых, по мнению Джестена,"диффузионно неустойчива", то это должно привести не только к исчезновению ортопироксен-шпинелевого симплектита и образованию мономинерального слоя амфибола

внутри данной последовательности, но и к изменению химического состава минералов, их соотношений и мощностей ортопироксенового и амфибол-шпинелевого слоев в строгом соответствии с общей стехиометрией реакции **6 F + P = 7 E + R + S**. Однако ничего подобного в нашем случае мы не наблюдаем [15]. Во-вторых, сам метод моделирования роста *отожженых* корон, используемый Джестеном [27], предполагает не перекристаллизацию уже существующих *первичных* корон, а одновременный рост всех трех слоев данной минеральной ассоциации в отношениях, строго отвечающих общей стехиометрии реакции и значениям относительных коэффициентов Онзагера для алюминия, магния, кальция и кремния.

2.7. Моделирование роста последовательности минеральных слоев P ‖ R+S ‖ R ‖ E ‖ F

В описанных Джестеном *отожженых* коронах довольно часто слой ортопироксена отделяется от мономинерального слоя амфибола тонким, иногда прерывистым слоем клинопироксена (см.[27,рис.2, 9]). В первичных коронах таких прослоев клинопироксена нет. Более того, как видно из текста [27], клинопироксен никогда не встречается в непосредственном контакте ни с оливином, ни с плагиоклазом. Всегда его взаимоотношения с кумулусными фазами носят реакционный характер. На основании этого наблюдения предполагается, что если плагиоклаз и оливин изначально разделялись пусть даже очень тонким слоем клинопироксена, то именно из-за его присутствия появлялась возможность развития в пределах одной короны двух разных типов последовательностей минеральных слоев.

Итак, рассмотрим ассоциацию **P ‖ R+S ‖ R ‖ D ‖ E ‖ F** и проследим начальный этап развития шпинель-амфиболового, амфиболового и энстатитового слоев из исходного контакта плагиоклаза и оливина с "зажатым" между ними слоем диопсида конечной толщины. Присвоим минералам **P, R, S, D, E, F** индексы 1 = 1-6 в порядке перечисления. Матрица **N** для этой системы имеет вид:

$$\mathbf{N} = \begin{bmatrix} 7 & 6 & 0 & 6 & 1 & 1 \\ 5 & 3 & 2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 1 & 2 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Строки соответствуют содержанию в названных минералах диффундирующих веществ: SiO_2, Al_2O_3, MgO, $NaCa_2O_{5/2}$. Поскольку N = 6, S = 4, имеет место две (U = N - S = 2) независимых реакции между минералами. Полагая, что в первой реакции присутствуют все минералы кроме оливина, а во второй - все кроме энстатита, находим по формулам (17) или (Б1) матрицу R:

$$R = \begin{bmatrix} -1 & -5 & 7 & 6 & 1 & 0 \\ -1 & -6 & 8 & 7 & 0 & 1 \end{bmatrix}^T .$$

В начальный период, когда толщины шпинель-амфиболового, амфиболового и энстатитового слоев значительно меньше толщины диопсидового слоя, в матрице Z (формула (15)) можно оставить только слагаемое, соответствующее слою диопсида h_3D_3. В матрице D_3 ненулевые элементы находятся в 5-й и 6-й строках, в 1-м, 2-м и 3-м столбцах ($\bar{m}_3$ = {P, R, S}, $\underline{m}_3$ = {E, F}). Вместо этих элементов можно взять элементы, соответствующие 5-му и 6-му столбцам ($\bar{m}_D$ = {5, 6}), поменяв в соответствии с (В6) знак на обратный.

Произведение $R^TZ\,R$ дает симметричную 2x2 матрицу, элементами которой являются окаймленные определители:

$$- \begin{bmatrix} d_{55} & d_{56} \\ d_{65} & d_{66} \end{bmatrix} \frac{h_3}{d_3},$$

где $d_3 = b_{44}$, $d_{1j} = \begin{vmatrix} b_{44} & b_{4j} \\ b_{14} & b_{1j} \end{vmatrix}$, $(1,j \in \underline{m}_4 = \{5, 6\})$.

Нам нужны не все элементы матрицы B. По формуле (14) вычисляем:

$$b_{44} = 37 + \lambda + 4\mu + \nu, \quad b_{45} = b_{54} = 6 + 2\mu,$$

$$b_{46} = b_{64} = 6 + 4\mu, \quad b_{55} = 1 + \mu, \quad b_{56} = b_{65} = 1 + 2\mu,$$

$$b_{66} = 1 + 4\mu.$$

И затем d_{1j}: $d_{55} = 16\mu + (\lambda + \nu)(1 + \mu)$,

$$d_{65} = d_{56} = 40\mu + (\lambda + \nu)(1 + 2\mu),$$

$$d_{66} = 100\mu + (\lambda + \nu)(1 + 4\mu).$$

Обращаем матрицу $R^TZ\,R$ и находим по формуле (20) скорости реакции

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} -d_{66} & d_{56} \\ d_{65} & d_{55} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}$$

(здесь отброшен несущественный для дальнейшего множитель).

Отношение скорости второй реакции к скорости первой

$$f = \frac{w_2}{w_1} = \frac{d_{65} - g d_{55}}{-d_{66} + g d_{55}},$$

где $g = A_2/A_1$ – отношение сродств реакции между минералами. В соответствии с формулой (19) скорость брутто-реакции с точностью до постоянного множителя определяется

$$\bar{\nu} = R \begin{bmatrix} 1 \\ f \end{bmatrix}.$$

Устойчивое развитие ассоциации **P ‖ R+S ‖ R ‖ D ‖ E ‖ F** из первоначального состояния **P ‖ D ‖ F** определяется условиями $\nu_P < 0$, $\nu_F < 0$, $\nu_A > 0$, $\nu_S > 0$, $\nu_E > 0$ или, в соответствии с последним выражением,

$$-\frac{7}{8} \leqslant f \leqslant -\frac{5}{6}.$$

Границы области выразим в виде $f = \frac{r}{r+1}$, где $r = 5$ для правой границы, $r = 7$ для левой границы.

Выполнив с использованием приведенных выше соотношений необходимые вычисления, получим для границ существования ассоциации следующее выражение:

$$\frac{L_m}{L_a} = \frac{20+8g+[62+25g+(2+g)L_s/L_a](r-1)}{(1+g)(1+L_s/L_a)}.$$

Эти границы нанесены на рис. 6.

Таким образом, приведенная выше оценка коэффициентов подвижности существенно уточняется: $L_m = 57 \div 60$, $L_a = 0{,}25 \div 0{,}5$. Такое уточнение оценок оказалось возможным в результате совмещения результатов анализа двух совершенно различных последовательностей минеральных слоев: **P ‖ R+S ‖ S+E ‖ F** и **P ‖ R+S ‖ R ‖ D ‖ E ‖ F**, которые совместно существуют в пределах одной коронарной структуры. Из анализа первой последовательности минеральных слоев следует, что в наблюдаемой ассоциации **P ‖ R+S ‖ S+E ‖ E ‖ F** слои **S+E** и **E** есть один и тот же слой **S+E** ассоциации слоев **P ‖ R+S ‖ S+E ‖ F**, который разрастается влево и вправо с разным соотношением мольных объемов **S:E**, причем в правой части слоя **S+E** доля шпинели ε очень мала. Поскольку отношение **S:E** в левой части слоя известно (линия $r = 0{,}32$ на рис. 6), значения параметров L_a и L_m следует искать на этой линии при малых значениях ε, например $\varepsilon < 0{,}01$.

Анализ последовательности слоев **P ‖ R+S ‖ R ‖ D ‖ E ‖ F** тре-

бует знания сродств двух независимых реакций, вернее их отношения - g. Параметры L_a и L_m должны находиться в области, определяемой расчетом для этого отношения. На рисунке 6 нанесены области для $g = 1$ и $g = 5$. Эти области пересекают кривую $v_2 = 0{,}32$. Искомые параметры L_a и L_m должны лежать на этом пересечении. Отсюда и получается хорошая оценка параметров переноса.

Таким образом,с единой позиции удается объяснить образование различных последовательностей минеральных слоев в коронарных структурах массива Рисер. Обе ассоциации слоев устойчиво развиваются из различных начальных состояний: первая - на контакте **P ‖ F**, вторая - на контакте **P ‖ D ‖ F**. Для объяснения одновременного роста и существования двух ассоциаций минеральных слоев привлекается единый механизм диффузионно-обменных реакций при высокотемпературном метаморфизме пород массива Рисер. Сам факт существования двух различных последовательностей минеральных слоев позволяет путем наложения областей их устойчивого существования весьма точно определить относительные параметры массопереноса при метаморфизме

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

Рассмотрена проблема роста последовательности минеральных слоев из первоначального контакта исходных минералов. В предположении локального химического равновесия и постоянства феноменологических коэффициентов получено аналитическое выражение для скорости роста слоев минеральной последовательности и для скорости диссипации энергии.

Решение имеет вид наблюдаемой кинетики реакции между минералами, хотя пространственно они разделены и не могут вступать в непосредственный контакт. Роль констант реакции играют комплексы, включающие толщину слоев и значения феноменологических коэффициентов. Количество независимых реакций между минералами (U) равно разности между количеством минералов и количеством диффундирующих веществ. Для проведения расчета вместо термодинамических потенциалов всех минералов достаточно знать только U их линейных комбинаций - сродств наблюдаемых независимых реакций. Наиболее ценные результаты расчетов - отношения толщин слоев, соотношения объемов

минералов, составляющих слои, могут быть получены с использованием отношений сродств. Таким образом, в часто встречающемся случае одной независимой реакции термодинамические потенциалы минералов вообще не нужны. Достаточно знать, что реакция протекает в направлении от исходных минералов к минералам, составляющим промежуточные слои, а не наоборот.

В большинстве случаев исходным уравнениям могут отвечать сразу несколько различных последовательностей минеральных слоев. Выбор единственной последовательности слоев осуществляется на основании критерия максимальной работы диссипации энергии, выражение для которой также получено в замкнутом виде. В отбрасываемых по этому критерию последовательностях имеет место метастабильное равновесие между пересыщенным межзерновым флюидом и твердой фазой.

С использованием полученного решения для скоростей роста последовательностей минеральных слоев и для скорости диссипации энергии проведен анализ системы SiO_2-Al_2O_3-CaO и системы SiO_2-Al_2O_3-MgO-$NaCa_2O_{5/2}$. Система SiO_2-Al_2O_3-CaO относительно простая; с использованием выведенных формул ее исследование может быть выполнено без привлечения ЭВМ. На примере этой системы показана процедура выбора единственной последовательности минеральных слоев из нескольких возможных.

На примере второй системы показано, что образование и сосуществование двух различных ассоциаций слоев в коронарных микроструктурах массива Рисер объясняется одним и тем же механизмом диффузионно-обменных метаморфических реакций при различных начальных условиях. Сосуществование двух различных последовательностей минеральных слоев позволяет определить достаточно узкие пределы для относительных феноменологических коэффициентов обеспечивающих перенос диффундирующих компонентов в межзерновом флюиде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахарева И.Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1976, 140 с.
2. Гаврилин Р.Д., Певцова Л.А., Классова Н.С. Поведение свинца и цинка при контактовом метаморфизме песчано-сланцевых пород около интрузий разного состава// Геохимия. 1969. N 3. С. 288-292.
3. Гаврилин Р.Д., Агафонникова Л.С., Гладкова Е.В. Поведение олова, бериллия и фтора при контактовом метаморфизме песчано-сланцевых пород около трех интрузивов разного состава// Геохимия. 1975. N 9. С. 1399-1405.
4. Добрецов Н.Л., Арнаутов Н.П., Пономарева Л.Г. К геохимии "глаукофанового" метаморфизма// Геохимия. 1967. N 8. С. 936-946.
5. Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С.и др. Фации метаморфизма. М.: Недра, 1970. 432 с.
6. Колобов В.Ю. Определение масштабов массопереноса на примере реакции контактового метаморфизма// Докл. АН СССР. 1983. Т.273, N 2. С. 428-433.
7. Колобов В.Ю. Минеральные реакции и геохимические особенности метапелитов при контактовом метаморфизме (на примере метаморфических комплексов Казахстана, Алтая и Тувы): Автореф. дис... канд.геол.-мин.наук. Новосибирск, 1984. 17 с.
8. Лиханов И.И. Низкотемпературная биотитовая изограда в контактовом ореоле Харловского габбрового массива (Северо-Западный Алтай)// Геология и геофизика. 1989. N 7. С. 46-54.
9. Петров Б.В., Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск: Наука, 1975. 342 с.
10. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр.лит., 1960. 127 с.
11. Ревердатто В.В. Об изохимической природе контактового метаморфизма// Геология и геофизика. 1970. N 5. С. 53-63.
12. Ревердатто В.В. Фации контактового метаморфизма. М.: Недра, 1970. 271 с.
13. Ревердатто В.В., Колобов В.Ю. Массоперенос при метаморфизме // Геология и геофизика. 1987. N 3. С. 3-12.
14. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых про-

цессов и механика сплошной среды. М.: Мир, 1966. 134 с.
15. Ashworth J.R. The role of magmatic reaction, diffusion and annealing in the evolution of coronitic microstructure in troctolitic gabbro from Risor, Norway: a discussion// Miner. Mag. 1986. Vol. 50, N 357. P.469-473.
16. Brogger W.C. On several Archaean rocks from the south coast of Norway II.The south Norwegian hyperites and their metamorphism Skriften utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, I. Matem.-Naturvid Klasse. 1934. 421 p.
17. Ferry J.M. A comparative geochemical study of pelitic schists and metamorphosed carbonate rocks from South-Central Maine,USA // Contribs. Mineral. and Petrol. 1982. Vol. 80, N 1. P. 59-72.
18. Fisher G.W. Nonequilibrium thermodynamics as model for diffusion-controlled metamorphic processes// Amer. J. Sci. 1973. Vol. 273, N 10. P. 897-924.
19. Fisher G.W. The thermodynamics of diffusion controlled metamorphic processes// Mass transport phenomena in ceramics (A.R. Cooper and A.H. Heuer, eds.). Plenum Pabl. Corp. N. Y. 1975. P. 111-122.
20. Fisher G.W. Nonequilibrium thermodynamics in metamorphism// Thermodynamics in Geology (D.G. Freser, ed). D. Peidel Pabl. Company. Dordrecht-Holland, 1977. P. 381-403.
21. Foster C.T.Jr. Mass transfer in sillimanite-bearing pelitic schists near Rangeley, Maine// Amer. Mineral. 1977. Vol. 62, N 7/8. P. 727-746.
22. Foster C.T.Jr. A thermodynamic model of mineral segregations in the lower sillimanite zone near Rangeley, Maine// Amer. Mineral. 1981. Vol. 66, N 3/4. P. 260-277.
23. Frantz J.D., Mao H.K. Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion: I. A theoretical model for monomineralic reaction zone sequences// Amer. J. Sci. 1976. Vol. 276, N 7. P. 817-840.
24. Grant S.M. Diffusion models for corona formation in metagabbros from the Western Grenville Province,Canada// Contribs. Mineral. and Petrol. 1988. Vol. 98, N 1. P. 49-63.
25. Joesten R. Local equilibrium and metasomatic growth of zoned calc-silicate nodules from a contact aureole, Christmas Mountains, Big Bend Region, Texas// Amer. J. Sci. 1974. Vol. 274, N 8. P. 876-901.

26. Joesten R. Evolution of mineral assemblage zoning in diffusion metasomatism// Geochim. et Cosmochim. Acta. 1977. Vol. 41, N 5. P. 649-670.
27. Joesten R. The role of magmatic reaction, diffusion and annealing in the evolution of coronitic microstructure in troctolitic gabbro from Risor, Norway// Miner. Mag. 1986. Vol. 50, N 357. P. 441-467.
28. Joesten R. Reply// Miner. Mag. 1986. Vol. 50, N 357. P.474-479.
29. Nishiyama T. Steady diffusion model for olivine-plagioclase corona growth// Geochim. et Cosmochim. Acta. 1983. Vol. 47, N 2. P. 283-294.
30. Orville P.M. A model for metamorphic differentiation origin of thin-layered amphibolites// Amer. J. Sci. 1969. Vol. 267, N 1. P. 64-86.
31. Pitcher W.S.,Sinha R.C. The petrochemistry of the Ardara aureole// Quart. J. Geol. Soc. of London. 1958. Vol. CXIII, N 451. Part 3. P. 393-408.
32. Sederholm J. On synantectic minerals and related phenomena // Comm. Geol. Finlande Bull. 1916. Vol. 49. P. 1-148.
33. Thompson A.B. Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic schist// J. Petrol. 1975. Vol. 16, N 2. P. 314-346.
34. Tilley C.E.,Alderman A.R.Progressive metasomatism of the flint nodules of the Scawt Hill contact zone// Miner. Mag. 1934. Vol. 23, N 144. P. 513-519.
35. Tornebohm A.E. On Sveriges viktigare Diabas- och Gabbro-Arter. Kgl.// Sveska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. 1877. B. 14, N 13. 280 p.
36. Turcotte D.L.,Schubert G.Geodynamics applications of continuum physics to geological problems. John Wiley & Sons, Inc. N. Y., 1982. 450 p.
37. Vidale R.Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands// Amer. J. Sci. 1969. Vol. 267, N 8. P. 857-874.
38. Wodzicki A. Migration of trace elements during contact metamorphism in the Santa Rosa Range, Nevada, and its bearing on the origin of ore deposits associated with granitic intrusions // Mineral. Deposita. 1971. Vol. 6, N 1. P 49-64.

Решение системы (3, 6-9)

Из (7,8) находим $J_{sk} = \sum_{l=1}^{k} \rho_{sl}$, (А1)

где $\sum_{l=1}^{k} \rho_{sl} = 0.$ (А2)

Просуммируем уравнение (6) по k и учтем (А1, А2). В результате получим:

$$\sum_{l=1}^{N} n_{sl}\nu_{kl} + J_{ks} = 0, \qquad (A3)$$

$$\sum_{l=1}^{N} u_{sl}\nu_{l} = 0. \qquad (A4)$$

Здесь введены обозначения

$$\nu_{kl} = \sum_{l=1}^{k} \nu_{ll}, \quad \nu_{Kl} = \nu_{l} \qquad (A5)$$

Обратим матрицу L_k, после чего уравнение (9) перепишется

$$\frac{d\mu_{ks}}{dx} = -\sum_{l=1}^{S} (L_k^{-1})_{sl} J_{kl}. \qquad (A6)$$

Проинтегрируем (А6) по x:

$$\mu_{ks} = \mu_{k-1,s} - h_{k-1} \sum_{r=1}^{S} (L_{k-1}^{-1})_{sr} J_{k-1,r}. \qquad (A7)$$

Последовательными подстановками получаем из (А7)

$$\mu_{ks} = \mu_{1s} - \sum_{l=1}^{k-1} h_l \sum_{r=1}^{S} (L_l^{-1})_{sr} J_{lr}. \qquad (A8)$$

С учетом (А3) перепишем (А8) в виде

$$\mu_{ks} = \mu_{1s} + \sum_{l=1}^{k-1} h_l \sum_{r=1}^{S} (L_l^{-1})_{sr} \sum_{i=1}^{N} n_{ri}\nu_{ll}. \qquad (A9)$$

Обозначим k(1)- номер границы, на которой впервые появляется минерал A_1. Уравнение (3) с учетом (14, А8) запишется:

$$\sum_{s=1}^{S} n_{s1}\mu_{k(1)s} = \sum_{s=1}^{S} n_{s1}\mu_{1s} + \sum_{l=1}^{k(1)-1} h_l \sum_{j=1}^{N} b_{llj}\nu_{lj} = \mu_{A_1} \quad (1 \in \mathbb{m}_k). \qquad (A10)$$

Теперь выразим ν_{kl} через ν_l.

Продифференцируем (3) по x. С учетом (А6, А3) и (14) получим:

$$\sum_{s=1}^{S} n_{si}\mu'_{ks} = -\sum_{s=1}^{S} n_{si}\sum_{l=1}^{S}(L_k^{-1})_{sl}J_{kl} =$$

$$= \sum_{s=1}^{S} n_{si}\sum_{l=1}^{S}(L_k^{-1})_{sl}\sum_{j=1}^{N} n_{lj}\nu_{kj} = \sum_{j=1}^{N} b_{kij}\nu_{kj} = 0,$$

$$(k = \overline{1,K-1},\ i \in m_k). \qquad (A11)$$

Разобьем элементы ν_{kj} на три группы: ν_{kp} ($p \in m_k$), ν_{kr} ($r \in \bar{m}_k$), и ν_{kt} ($t \in \underline{m}_k$). В соответствии с определением (А5) $\nu_{kr} = \nu_r$, $\nu_{kt} = 0$, поэтому уравнение (А11) перепишется:

$$\sum_{p\in m_k} b_{kip}\nu_{kp} = -\sum_{r\in \underline{m}_k} b_{kir}\nu_r \quad (i \in m_k,\ k = \overline{1,K-1}). \qquad (A12)$$

Откуда $$\nu_{kp} = -\sum_{r\in \underline{m}_k} \frac{A_{kip}}{d_k} b_{kir}\nu_r \quad (i \in m_k,\ r \in \bar{m}_k), \qquad (A13)$$

где d_k - определитель матрицы, составленный из элементов b_{kip} $(i,p \in m_k)$; A_{kip} - сопряженная матрица, составленная из алгебраических дополнений матрицы $\{b_{kip}\}$.

Введем полезное обозначение - окаймленный определитель d_k^* (размерности (m+1) x (m+1)), составленный из элементов d_{m_k} и окаймляющих его строчки $\bar{x}$ и столбца $\bar{y}$, на пересечении которых находится элемент Z. d_k^* разлагается по последним строчке и столбцу:

$$d_k^* = d_{m_k} \cdot Z - \sum_{i,j\in m_k} A_{kij}. \qquad (A14)$$

Возвратимся к (А10). Разобьем элементы ν_{lj} на три группы: ν_{lu} ($u \in m_l$), $\nu_{lv} = \nu_v$ ($v = \bar{m}_l$) и $\nu_{lw} = 0$ ($w \in \underline{m}_l$).
Тогда с учетом (А13)

$$\sum_{j=1}^{N} b_{lij}\nu_{lj} = \sum_{u\in m_l} b_{liu}\nu_{lu} + \sum_{v\in \bar{m}_l} b_{liv}\nu_v = \qquad (A15)$$

$$= \sum_{r\in \bar{m}_l} b_{lir}\nu_r - \sum_{u\in m_l} b_{liu}\sum_{r\in \bar{m}_l}\frac{A_{liv}}{d_l} b_{liv}\nu_r = \sum_{r\in \bar{m}_l}\frac{d^*_{lir}}{d_l}\nu_r,$$

где d_l - определитель матрицы, состоящей из элементов b_{pq}, $p,q \in m_l$; d^*_{lir} - окаймленный определитель, состоящий из элементов матрицы

b_{pq}, $p \in m_1$, $p = i$, $q \in m_1$, $q = r$.

Доопределим $d^*_{1ij} = 0$, если $j \notin m_1$. Тогда сумму в (А15) можно распространить на $r \in \overline{1,N}$. Подставим (А15) в (А10), окончательно получаем

$$\sum_{s=1}^{S} n_{si}\mu_{1s} + \sum_{j=1}^{N} Z_{1ij}\,\nu_j = \mu_{A_i}, \qquad (A16)$$

где $$Z_{1ij} = \sum_{l=1}^{k(i)-1} h_l \frac{d^*_{1ij}}{d_l}. \qquad (A17)$$

Уравнения (А4) и (А16), записанные в векторно-матричной форме, есть уравнения (11,12).

Приложение Б

Решение системы (11,12)

Составим из N линейно независимых столбцов матрицы $\mathbf{N}_{SxN}$ квадратную матрицу $\mathbf{N2}_{NxN}$ полного ранга, а из остальных столбцов - матрицу $\mathbf{N1}_{UxN}$, (U = N - S). Без ограничения общности можно считать, что матрица **N2** составлена из первых N столбцов матрицы **N**. В противном случае нужно переставить столбцы. Сформируем из **N1**, **N2** и единичной матрицы I_{UxU} блочную матрицу

$$\begin{bmatrix} -\ \mathbf{N1}^{-1}\mathbf{N2} \\ - - - \\ \quad I \end{bmatrix}. \qquad (Б1\ )$$

Это есть введенная в тексте матрица R.

Очевидно $\mathbf{N}\cdot\mathbf{R} = 0$, (Б2)

поэтому искомый вектор $\bar{\nu}$ размерности N может быть заменен вектором $\bar{w}$ меньшей размерности U = N - S:

$$\bar{\nu} = R\,\bar{w} \qquad (Б3\ )$$

Умножаем (11) слева на R^T и, с учетом (Б2,Б3) и (18), получим $\bar{w} = (R^T Z\ R)^{-1}\bar{A}$. (Б4)

Производство энтропии

Локальное производство энтропии в k-м слое

$$\sigma_k = \sum_{s=1}^{S} J_{ks}(-d\mu_{ks}/dx). \qquad (B1)$$

Подставляя в (B1) выражения для J_{ks} и $d\mu_{ks}/dx$ из (A3, A6), получим с учетом (14)

$$\sigma_k = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} b_{kij}\nu_{ki}\nu_{kj}. \qquad (B2)$$

Выделим в (B2) суммы по $i,j \in \bar{m}_k$ и по $i,j \in m_k$. Остальные члены суммы (B2) равны нулю, так как в них либо $\nu_{ki} = 0$, либо $\nu_{kj} = 0$. В силу (A12) суммы по $i \in \bar{m}_k$, $j \in m_k$ и по $i \in m_k$, $j \in \bar{m}_k$ равны взятым с обратным знаком суммам по $i \in m_k$, $j \in m_k$ и взаимно сокращаются. Оставшиеся слагаемые могут быть записаны в эквивалентных формах

$$\sigma_k = \sum_{i,j\in\bar{m}_k} b_{kij}\nu_i\nu_j - \sum_{i,j\in m_k} b_{kij}\nu_{ki}\nu_{kj} \qquad (B3)$$

или

$$\sigma_k = \sum_{i,j\in\bar{m}_k} b_{kij}\nu_i\nu_j + \sum_{i\in m_k}\sum_{j\in\bar{m}_k} \nu_{ki} b_{kij}\nu_j.$$

Теперь в (B3) можно подставить ν_{ki} из (A13), заменив предварительно наименование индексов, по которым проводится суммирование:

$$\nu_{ki} = -\frac{\sum_{s\in m_k} A_{ksi}\sum_{l\in m_k} b_{sl}\nu_l}{d_{m_k}}.$$

Подставляя это выражение в (B3), находим:

$$\sigma_k = \sum_{j\in m_k}\nu_j\Big[\sum_{i\in m_k} b_{kij}\nu_i d_{m_k} - \sum_{r\in m_k} b_{krj}\sum_{s\in m_k} A_{ksr}\sum_{i\in m_k} b_{ksi}\nu_i\Big]\frac{1}{d_{m_k}} =$$

$$= \sum_{j=m_k}\nu_j\sum_{i\in m_k}\Big(b_{kij}\,d_{m_k} - \sum_{r,s\in m_k} b_{krj}b_{ksi}A_{krs}\Big)\nu_i\,\frac{1}{d_{m_k}}. \qquad (B4)$$

Выражение в скобках - окаймленный определитель с окаймляющими строкой и столбцом, составленными из элементов соответственно $(b_{si}, b_{rj}$, $i,j \in \bar{m}_k$; $r,s \in m_k)$.

Таким образом, окончательно получаем

$$\sigma_k = \frac{1}{d_{\bar{m}_k}} \sum_{i,j \in \bar{m}_k} d^*_{kij} \nu_i \nu_j, \qquad (B5\ )$$

где $$d^*_{kij} = det \begin{bmatrix} b_{rs} & \vdots & b_{rj} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{is} & \vdots & b_{ij} \end{bmatrix} = b_{kij} d_{m_k} - \sum_{r,s \in m_k} b_{krl} b_{ksl} A_{krs}.$$

При расчетах по формуле (B5) вместо суммирования по элементам множества $\bar{m}_k$, то есть индексам минералов, входящих только в слои, расположенные слева от k-го слоя, можно суммировать по элементам множества m_k, то есть по индексам минералов, входящих в слои справа от k-го слоя. Это может резко сократить вычислительную работу.

Покажем правомерность такой замены. Прежде всего убедимся, что нижеследующая сумма равна нулю.

$$\sum_{i=1}^{N} d^*_{kij} \nu_i = \sum_{i=1}^{N} (b_{kij} d_{m_k} - \sum_{r,s \in m_k} b_{krl} b_{ksl} A_{krs})\ \nu_i =$$

$$= d_{m_k} \sum_{i=1}^{N} b_{kij} \nu_i - \sum_{r,s \in m_k} b_{krj} A_{krs} \sum_{i=1}^{N} b_{kjs} \nu_i = 0.$$

Здесь первый член в последнем выражении равен нулю в силу (A11), во втором слагаемом содержится разложенный по элементам строки определитель, в котором две строки одинаковы.

Теперь эту сумму разобъем по i на три части

$$\left(\sum_{i \in m_k} + \sum_{i \in \bar{m}_k} + \sum_{i \in \bar{\bar{m}}_k} \right) d^*_{kij}\ \nu_i = 0.$$

В любом определителе d^*_{kij} из средней суммы одна из строк совпадает с окаймляющей строкой ($i \in m_k$), а такой определитель равен нулю. Итак, $$\sum_{i \in \bar{m}_k} d^*_{kij}\ \nu_i = - \sum_{i \in \bar{\bar{m}}_k} d^*_{kij}\ \nu_i. \qquad (B6\ )$$

Используя дважды это равенство в уравнении (B5) придем к выводу, что $$\sigma_k = - \frac{1}{d_{\bar{m}_k}} \sum_{i,j \in \bar{\bar{m}}_k} d^*_{kij}\ \nu_i\ \nu_j,$$ что и требовалось.

Подставив (B6) в (B5) и затем σ_k в уравнение (40), приходим к выражению (41), в котором матрица Z совпадает с матрицей Z из уравнения (12), но имеет противоположный знак.

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Технический редактор Н.Н.Александрова

Подписано к печати 02.II.90.
Бумага 60x84/I6. Печ.л.3,0. Уч.-изд.л.2,7.
Тираж 200. Заказ 367. Бесплатно.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск,90. Ротапринт.