

Э. Элерс

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ  
ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ  
В ГЕОЛОГИИ



В Браменом

E. G. Ehlers

THE INTERPRETATION  
OF GEOLOGICAL  
PHASE DIAGRAMS

W. H. Freeman  
and Company  
San Francisco  
1972

Э. Элерс

# ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ В ГЕОЛОГИИ

Перевод с английского  
И. П. Солововой

Под редакцией  
и с предисловием д-ра геол.-мин. наук  
В. П. Петрова



МОСКВА 1975

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Настоящая книга — руководство к интерпретации физико-химических диаграмм, используемых в минералогии, петрологии и геохимии. В доступной форме рассмотрена 251 диаграмма фазовых равновесий систем, наиболее интересных для геологов. Четкое изложение основных законов и терминов физической химии, предпосланное рассмотрению фазовых диаграмм, позволяет читателю, даже недостаточно знакомому с этой областью физической химии, понимать и применять в работе диаграммы фазовых состояний. Детально рассмотрены многокомпонентные системы и псевдосистемы при различных давлениях и температуре. Особое внимание уделено высокотемпературным системам, содержащим воду, двуокись углерода и серу.

Благодаря доступному изложению книга может быть рекомендована не только в качестве настольной для геологов, петрологов, геохимиков и минералогов, но также как учебное пособие для студентов геологических вузов и геологических факультетов университетов.

*Редакция литературы по вопросам  
геологических наук*

## Предисловие

В последние годы в петрографии наметилось стремление интерпретировать с физико-химической точки зрения структуры, наблюдаемые в различных горных породах, и взаимоотношения между различными горными породами и их разновидностями.

Такое физико-химическое направление в петрографии, безусловно, следует рассматривать как весьма перспективное и очень положительное. Многие современные теоретические представления, иногда имеющие глубокий философский смысл и подчас совершенно меняющие наше мировоззрение, появились именно в связи с новыми физико-химическими данными, полученными в лабораторных исследованиях, которые позволили по-новому интерпретировать природные явления. Для иллюстрации этого достаточно вспомнить теорию кристаллизационной дифференциации, представление о селективном плавлении вещества, о гранитной эвтектике и выявленную в последние годы фазовую изменчивость всех важнейших минералов с повышением давления. Все эти положения определяют наши представления о магне и о формировании магматических пород.

Однако, применяя физико-химические данные, следует иметь в виду, что приводимые в оригинальных работах диаграммы обладают лишь известной точностью, а некоторые из них вообще имеют только качественный характер.

Все это говорит о настоятельной необходимости для геологов и петрографов как при полевых исследованиях, так и при микроскопическом изучении горных пород учитывать физико-химические характеристики пород и минералов и точность их определения.

Именно этой задаче отвечает книга Э. Элсера. Ее достоинство состоит в том, что она знакомит читателя с основами физической химии и обращает особое внимание на методы, которые у нас не пользуются большой популярностью, такие, как правило рычага, построения Алькемаде и др. Важно также большое количество ссылок, облегчающих ознакомление с оригинальной литературой, и строгая оценка точности, с которой исследована та или иная реакция. В книге относительно небольшого объема автору удалось рассмотреть все наиболее важные типы диаграмм.

Наши замечания к тексту в общем весьма незначительны и в большинстве случаев вынесены в подстрочные примечания.

Следует отметить некоторую неточность автора в исторической части. Работы геофизической лаборатории Карнеги, давшие огромные результаты, были далеко не первыми физико-химическими исследованиями в петрографии. Напомним, что еще в конце XIX в. были проведены интересные опыты, из которых особого упоминания заслуживают исследования французов Фуке и Мишель-Леви (1883), касающиеся плавления и кристаллизации горных пород и минералов, в результате которых был синтезирован ряд породообразующих минералов. К концу XIX в. относятся и первые экспериментальные работы в России, а в самом начале XX в. (1903—1906 гг.) П. Н. Чирвинским был дан обзор трудов по синтезу минералов.

Систематическое изучение физико-химических систем в России началось на несколько лет раньше, чем были начаты работы лаборатории Карнеги. Укажем, что уже в 1903 г. Култашевым было изучено плавление силикатов натрия и кальция, причем к изучению этой системы был широко привлечен термический анализ. К 1906 и 1908 гг. относится физико-химическое изучение известково-магнезиальных силикатов и силикатов кальция и марганца, проведенное А. С. Гинзбергом. В 1908 г. Трутневым была изучена первая сульфидная система  $FeS-Cu_2S$ .

К этому же времени (1906—1907 гг.) относятся и опыты Ф. Ю. Левинсона-Лессинга, позволившие объяснить формирование ряда природных структур горных пород условиями их кристаллизации. В частности, им была показана возможность образования порфировых структур в результате эвтектической кристаллизации.

К сожалению, в книге Элерса не цитируются работы, написанные на русском языке. Литература на русском языке очень богата как оригинальными, так и переводными справочниками по применению методов физической химии в петрографии.

Еще одно последнее замечание относится к геотермометру Барта, действительно сыгравшему огромную роль в наших представлениях о гранитных породах и о методах палеотермометрии вообще. Особенно существенными, на наш взгляд, являются различные оговорки, требующие доказательств равновесности изучаемых пар полевошпатовых минералов. В этой связи следует упомянуть работы И. Д. Рябчикова, несколько усовершенствовавшего методику палеотермометрии.

Книга Э. Элерса, предлагаемая вниманию читателя, отличается простотой изложения и одновременно полнотой материалов. Она по-иному, чем это делается в русских работах, ставит многие важные вопросы физико-химической петрографии и разъясняет ряд сложных проблем. Все это позволяет нам надеяться,

что книга будет встречена читателем благосклонно и, безусловно, принесет большую пользу развитию советской петрографии и геологии.

Для более широкого ознакомления читателя с вопросом интерпретации фазовых диаграмм ниже приведен список наиболее важных работ русских и зарубежных исследователей.

- Барт Т. Ф.*, Измерение палеотемператур гранитных пород, Чтения им. В. И. Вернадского, 4, Изд. АН СССР, 1962.
- Гинзберг А. С.*, О некоторых опытах плавления известково-магнезиальных силикатов и сульфатов, Изв. Спб политехн. ин-та, 6, 3, 1906.
- Гинзберг А. С.*, Об изоморфизме бисиликатов кальция и марганца, Изв. Спб политехн. ин-та, 9, 15—34, 1908.
- Гинзберг А. С.*, К вопросу о двойных соединениях сернокислой магнезии и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Изв. Спб политехн. ин-та, 9, 485, 1908.
- Гинзберг А. С.*, Лекция по экспериментальной петрографии, Изд-во ЛГУ, 1938.
- Гинзберг А. С.*, Экспериментальная петрография, Изд-во ЛГУ, 1951.
- Грубенман У., Ниггли П.*, Метаморфизм горных пород, Георазведиздат, 1933. (О применении физико-химии к метаморфическим процессам см. стр. 38, 41—90, 165—174, 231—248 и др.)
- Заварицкий А. Н.*, Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород, Научн. хим.-техн. изд., Л., 1926.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С.*, Физико-химические основы петрографии изверженных пород, Госгеолтехиздат, 1961.
- Коржинский Д. С.*, Теория инфильтрационного метасоматоза с образованием реакционных минералов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1959.
- Коржинский Д. С.*, Очерк метасоматических процессов, в кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях», Изд-во АН СССР, М., 1955.
- Коржинский Д. С.*, О термодинамике открытых систем и равиле фаз (ответ на критику Д. Ф. Уэйла и У. С. Файфа), Изв. АН СССР, сер. геол., № 10, 1965.
- Коржинский Д. С.*, Теоретические основы анализа парагенезисов минералов, изд-во «Наука», 1973.
- Коржинский Д. С.*, Ответ И. А. Островскому по вопросу дифференциальной подвижности компонентов при геохимических процессах, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1974.
- Култашев Н.*, О точках плавления кремнекислого кальция ( $\text{CaSiO}_3$ ), кремнекислого натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) и их смеси, Юрьев, 1903.



- Лавин В. В. и др.*, «Минералы», том «Диаграммы фазовых равновесий», вып. I и II, изд-во «Наука», 1974.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю.*, Петрографические заметки III, О двух опытах плавления термолита и диоксида, Изв. Спб политехн. ин-та, № 8, 1907.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю.*, Петрография, I изд., Научн. хим.-техн. изд., Л., 1925; VI изд., Избранные труды, IV, Изд. АН СССР, 1955.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю.*, *Жемчужный С. Ф.*, Порфириновидное строение и эвтектика, Изв. Спб политехн. ин-та, в. 5, 1906.
- Островский И. А.*, О некоторых вопросах учения Д. С. Коржинского об открытых системах в геологии, Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, 1973.
- Петров Д. А.*, Тройные системы, Изд. АН СССР, 1953.
- Рябчиков И. Д.*, Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта, в сб. «Минералогическая термометрия и барометрия», изд-во «Наука», 1965.
- Рябчиков И. Д.*, Новая диаграмма для полевошпатового геологического термометра, построенная при помощи термодинамической обработки экспериментальных данных, ДАН СССР, № 3, сер. б, 165, 1965.
- Торопов Н. А.*, *Барзаковский В. П.*, *Лавин В. В.*, *Курцева Н. Н. и др.*, Диаграммы состояния силикатных систем, изд. «Наука», I, 1969; II, 1970; III, 1972; IV, 1974.
- Трутнев Н.*, Исследование медных штейнов с точки зрения учения о сплавах, Изв. Спб политехн. ин-та, 309, 1908.
- Чирвинский П. Н.*, Искусственное получение минералов в XIX столетии, Киев, 1903—1906.
- Шинкарев Н. Ф.*, Физико-химическая петрология изверженных горных пород, изд-во «Недра», 1970.
- Эйтель В.*, Физическая химия силикатов. Перевод I-го издания ОНТИ, Химтеорет., 1936; перевод III-го издания, ИЛ, 1962.
- Fouque F., Levy M.*, Synthese des mineraux et des Reches, 1882.
- Kultaschew N. W.*, Über die Schmelzpunkte von  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und ihren Mischungen, Zs. anorg. Chem., 35, 187—193, 1903.
- Weil D. F., Fyfe W. S.*, A discussion of the Korzhinskii and Thompson treatment of thermodynamic equilibrium in open systems, Geoch. Cosmoch. Acta, 28, 565—576, 1964.
- Weil D. F., Fyfe W. S.*, On equilibrium thermodynamics of open systems and the phase rule (a reply to D. S. Korzhinskii), Geoch. Cosmoch. Acta, 31, 1167—1176, 1967.

*В. Петров*

## Предисловие автора

Большинство руководств, используемых в настоящее время в курсе геологии, содержит лишь поверхностный обзор фазовых диаграмм, и студент чаще всего заучивает наизусть некоторые из них, не получая реального представления о природе показанных на них минеральных реакций. Существует также большой разрыв между содержанием учебников по петрологии и данными по диаграммам фазовых равновесий в научной литературе. В последние годы этот разрыв расширился в связи с изучением систем в условиях высоких давлений, гидротермальных и различных газосодержащих систем.

Эта книга предназначена для использования в специальных курсах по петрологии и в качестве справочника. Книга не претендует на исчерпывающие сведения о предмете; основное внимание в ней уделено разъяснению простых и несколько усложненных фазовых диаграмм.

Для большинства примеров использованы системы, крайне важные в геологии, некоторые из них представляют собой гипотетические системы, демонстрирующие частные типы диаграмм или реакций. Большое внимание уделяется системам, находящимся под давлением флюида или нагрузки. В конце книги приводится список литературы, дающий читателю возможность ознакомиться с оригинальными работами по экспериментальной технике и методам лабораторных исследований в смежных с геологией областях.

Используемый в книге метод основан на применении традиционного в петрологии способа — описании непрерывных изменений числа и состава фаз в процессе равновесной кристаллизации или плавления, происходящих при изменении температуры или давления. Вопросы термодинамики и кристаллохимии за пределами фазовых соотношений не рассматриваются, хотя и отражены в списке литературы.

*Э. Элгерс*

Январь, 1972

Определения понятий  
и правило фаз

Для того чтобы читать геологическую литературу в части, касающейся фазовых равновесий, и понять возможности применения правила фаз (основанного на классификации равновесных соотношений), необходимо знать общепринятые термины. Некоторые рассматриваемые здесь понятия использованы при дальнейшем изложении материала книги.

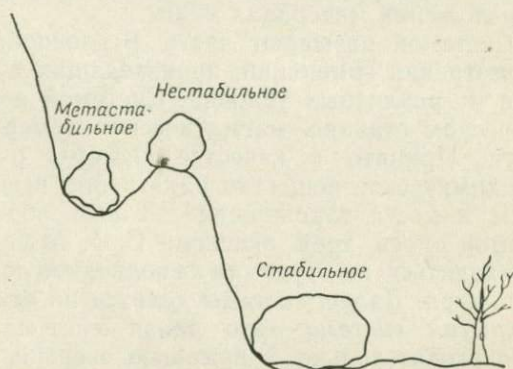
**Система.** Системой называют часть Вселенной, обособленную для рассмотрения изменений, происходящих в ее пределах в зависимости от различных условий. Системой является жидкость в химическом стакане, магматическая камера или даже целая планета. Принято в качестве системы рассматривать определенное химическое вещество или группу веществ независимо от массы и места нахождения<sup>1</sup>. Таким образом, можно считать системой смесь трех окислов:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , будет ли она находиться на Луне или на подводной лодке в глубинах Охотского моря. Далее, системы делятся на открытые и закрытые. *Закрытая система*—это такая система, изменения в которой происходят только с помощью энергии, полученной извне или произведенной самой системой; *открытая система* может обмениваться с внешней средой и веществом, и энергией.

**Равновесие.** Системы бывают равновесными и неравновесными. Система, находящаяся в равновесии, отвечает наиболее низкому энергетическому уровню в данных условиях; для нее не характерна тенденция к спонтанному изменению своего состояния. Неравновесная система—это система, которая либо изменяется, либо имеет склонность к изменению. Системы подразделяются на стабильные (устойчивые), метастабильные и нестабильные (неустойчивые). *Стабильная, или устойчивая, система*—это система, находящаяся в равновесии, в то время как *метастабильная система* может казаться равновесной, но в действительности она не отвечает своему наиболее низкому энергетическому уровню (фиг. 1). Большинство из наиболее плотных минералов, таких, как алмаз, кианит, жадеит, коусит, действительно стабильны только при давлениях, превышающих атмосферное; однако они существуют метастабильно и при низких давлениях и температурах, так как скорости реакций в этих

<sup>1</sup> Обычно влияние таких факторов, как сила тяжести или магнетизм, не принимается во внимание.

условиях чрезвычайно малы. Подобным же образом многие минералы, образованные при высоких температурах, например санидин или кристобалит, метастабильны при комнатной температуре. *Нестабильный* минерал или минеральная ассоциация находятся в процессе перехода в более стабильное состояние.

**Фаза** — часть системы, физически отличающаяся от остальных ее частей и отделяемая от них механически. Между различными фазами наблюдаются граничные поверхности. Фазы могут находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Газы полностью смешиваются между собой независимо от состава; следовательно, в системе возможна только одна равно-



Фиг. 1. Различный характер равновесия, рассматриваемого относительно уровня наиболее стабильного состояния.

весная газовая фаза. Многие жидкости смешиваются в любых пропорциях с образованием одной, гомогенной, фазы, но некоторые из них обладают частичной или полной несмесимостью (например, масло и вода); такие жидкости сохраняются в виде разделенных фаз с отчетливой границей между ними. Некоторые твердые фазы имеют строго определенный состав (подобно кварцу, который существует только как относительно чистый  $\text{SiO}_2$ ). Химический состав других может изменяться в широких пределах: например, состав полевых шпатов типа плагиоклаза колеблется от  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  до  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Поскольку многие твердые фазы имеют определенный состав, в системе обычно присутствует несколько твердых фаз.

**Фазовая диаграмма** представляет собой графическое изображение ассоциации фаз системы как функцию наложенных условий. В качестве условий, описывающих систему, обычно принимают давление, температуру и состав, хотя используют и другие переменные. Фазовые ассоциации, указанные на диаграмме,

являются равновесными (с минимальной энергией), но иногда диаграммы отражают и неравновесные взаимоотношения.

**Правило фаз** было сформулировано в 1870 г. Гиббсом [46], а позднее изучено более детально многими другими учеными. Термодинамическая основа этого правила рассматривается в большинстве учебников и книг по физической химии. Обычно правило фаз записывают в виде следующего уравнения:

$$P + F = C + 2,$$

где  $P$  — число фаз,  $F$  — число степеней свободы и  $C$  — минимальное число компонентов.

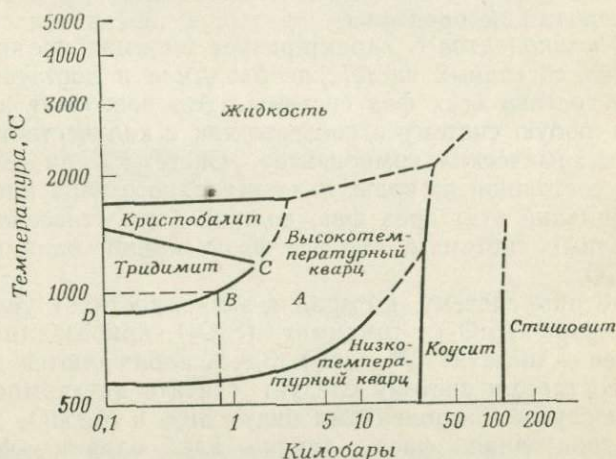
Число компонентов  $C$  характеризует минимальное количество химических составных частей, необходимое и достаточное для описания состава всех фаз системы. Это позволяет классифицировать любую систему в соответствии с количеством присутствующих химических компонентов. Система, при различных условиях состоящая из воды, льда и водяного пара или из других комбинаций этих трех фаз, должна быть отнесена к однокомпонентным системам, ибо все фазы имеют один и тот же состав  $H_2O$ .

Рассмотрим систему, которая в зависимости от условий содержит кварц ( $SiO_2$ ), тридимит ( $SiO_2$ ), кристобалит ( $SiO_2$ ) и пироксен — энстатит ( $MgSiO_3$ ). Здесь наблюдаются две фазы разного состава, и систему следует считать двухкомпонентной. В данном случае компонентами будут  $SiO_2$  и  $MgSiO_3$ . Если появится добавочная фаза, такая, как оливин — форстерит ( $Mg_2SiO_4$ ), система независимо от этого остается двухкомпонентной, так как все возможные фазы можно выразить через  $SiO_2$ ,  $Mg_2SiO_4$  или их смеси (т. е.  $SiO_2 + Mg_2SiO_4 = 2MgSiO_3$ ). Минерал периклаз ( $MgO$ ) не изменяет число компонентов в системе, поскольку все фазы состоят из  $SiO_2$ ,  $MgO$  или из их смесей.

Изучая систему, в которой кальцит ( $CaCO_3$ ) претерпевает термическое разложение с образованием извести ( $CaO$ ) и  $CO_2$ , было бы неправильным принять ее за трехкомпонентную ( $Ca-C-O$ ), так как все ее фазы могут быть представлены двумя компонентами  $CaO$  и  $CO_2$  либо их смесями. Правило фаз определяет не природу выбранных отдельных компонентов, а минимальное их число. Для удобства графического изображения выбирают определенные очевидные комбинации.

Число степеней свободы  $F$  (вариантность) нагляднее представить на фазовой диаграмме. На фиг. 2 показана однокомпонентная система  $SiO_2$ . На вертикальной оси отложена температура в градусах, а на горизонтальной — давление в килобарах; масштаб логарифмический. Один килобар равен 1000 барам, а один бар — 0,9869 атмосферы. Каждая точка внутри системы отвечает

определенным значениям давления и температуры. Кроме того, на диаграмме показаны области стабильности различных фаз  $\text{SiO}_2$ . Диаграммой пользуются для определения фазы или фаз, находящихся в равновесии, при любом давлении и температуре. При этом учитывается не только то, что  $\text{SiO}_2$  может быть газообразным, жидким и твердым, но также способность последнего образовывать шесть различных структурных полиморфных модификаций. В точке *A* (1000 °С и 5 кбар) устойчивой фазой является высокотемпературный кварц; в точке *B* одновременно сосуществуют высокотемпературный кварц и тридимит,



Фиг. 2. Однокомпонентная система  $\text{SiO}_2$  [98].

Пограничная линия коусит—стишовит исправлена в соответствии с новыми данными (личное сообщение Островского).

а в точке *C* наблюдается ассоциация высокотемпературного кварца, тридимита и кристобалита.

Число степеней свободы *F* можно определить как минимальное число переменных, необходимое для определения частных условий системы. Для этого иногда достаточно указать количество присутствующих фаз, но чаще необходимо знать также давление и температуру. Если создать обстановку, в которой сосуществуют три фазы — кристобалит, тридимит и высокотемпературный кварц, то, как видно на диаграмме, эта ассоциация будет отвечать положению только одной точки *C*. Сосуществование этих трех фаз наблюдается при определенных давлении и температуре, которые отвечают положению точки на диаграмме. Так как условия равновесия системы исключают произвольное изменение давления и температуры, число степеней

свободы равно нулю. Это вытекает из правила фаз путем ряда соответствующих подстановок:

$$P + F = C + 2,$$

$$3 + F = 1 + 2,$$

$$F = 0.$$

Случай, когда в однокомпонентной системе при трех сосуществующих фазах  $F=0$ , соответствует инвариантному состоянию системы. Точка  $C$  является инвариантной. Ни давление, ни температура не могут измениться (степени свободы отсутствуют) без того, чтобы одна или две фазы не исчезли.

В точке  $B$  сосуществуют тримит и высокотемпературный кварц, однако температура и давление такой ассоциации не однозначны, поскольку возможно изменение их комбинаций (вдоль линии  $CBD$ ), при которых будут образовываться обе эти фазы. Для понимания состояния конкретной системы необходимо уметь определять давление и температуру ассоциации фаз. Сделать это можно, задавая один из параметров двухфазной ассоциации: либо температуру, либо давление. Если при  $1000^\circ\text{C}$  стабильно сосуществуют тримит и высокотемпературный кварц, то, исходя из диаграммы, давление в системе будет несколько меньше 1 кбар. Таким образом, имеются одна зависимая и одна независимая переменные. Другими словами, одна независимая переменная определяет состояние, при котором возможна одна степень свободы или одна степень вариантности. Поэтому линии, характеризующие такие системы, называют моновариантными кривыми. Это условие легко вывести из правила фаз, произведя соответствующие подстановки:

$$P + F = C + 2,$$

$$2 + F = 1 + 2,$$

$$F = 1.$$

На диаграмме все переходные кривые являются моновариантными кривыми и каждая из них обладает одной степенью свободы.

Для полного определения состояния системы недостаточно указания, что в ней существует только одна высокотемпературная модификация кварца (как, например, в точке  $A$ ). Высокотемпературный кварц может существовать при различных комбинациях температуры и давления. Поле существования высокотемпературной модификации кварца, как и других единичных фаз, является дивариантной областью. Правило фаз указывает на наличие двух степеней свободы.

Правило фаз позволяет не только классифицировать системы, но и помогает при интерпретации диаграмм. Так, рассматривая диаграмму системы  $\text{SiO}_2$  (фиг. 2), легко заметить, что в ней нет какой-либо области или точки, где одновременно находилось бы более трех фаз. Если предположить, что в системе имеется четырехфазная ассоциация, то правило фаз указывает на ее нестабильность, так как степень свободы оказывается отрицательной:

$$P + F = C + 2,$$

$$4 + F = 1 + 2,$$

$$F = -1.$$

Поскольку  $F$  характеризует минимальное число переменных, фиксирующих состояние системы, оно должно быть либо положительным, либо равным нулю. При  $F=0$  в системе будет наблюдаться максимальное количество стабильно сосуществующих фаз. Такой подход применим и к многокомпонентным системам; например, в 20-компонентной системе максимальное число стабильно сосуществующих фаз равно 22. Если же присутствуют дополнительные фазы, система неравновесна. Этот критерий был использован при изучении петрологии метаморфических процессов для определения равновесности частных минеральных ассоциаций [125]. В случае когда число присутствующих фаз превышает то, которое диктуется правилом фаз, неравновесие считается доказанным, однако обратное не обязательно. Хотя число присутствующих фаз может находиться в соответствии с условиями равновесия, вполне возможно, что некоторые фазы в установленных условиях нестабильны. Приложение правила фаз к метаморфическим ассоциациям часто затруднено из-за недостатка точных сведений о числе присутствующих компонентов.

Классифицировать системы наиболее удобно в зависимости от числа компонентов. Исходя из правила фаз и числа присутствующих фаз, можно определить число степеней свободы любой ассоциации фаз. В присутствии дивариантной ассоциации фаз (например, в поле первичной кристаллизации высокотемпературного кварца, фиг. 2) изменяются две переменные — давление и температура (или концентрация в системах, содержащих более одного компонента); эти изменения могут происходить независимо друг от друга. Фазовая ассоциация, отвечающая моновариантным условиям (кривая  $CBD$ , фиг. 2), сохраняется, если изменение одной переменной сопровождается соответствующим изменением второй. Инвариантная ассоциация (точка  $C$ , фиг. 2) может существовать только в том случае, если не происходит изменение температуры, давления, состава или любой



другой переменной. В задачу исследователя-экспериментатора входит определение инвариантных и моновариантных условий.

Читателя следует предостеречь, что, хотя многие экспериментально установленные реакции удовлетворяют требованиям правила фаз, они могут не отражать равновесных процессов, происходящих в действительности. Тот факт, что исследователю неоднократно удается синтезировать какую-либо фазу при определенных параметрах давления и температуры, еще не говорит о том, что эта фаза является самой стабильной при данных условиях. Это может просто означать, что эта фаза более устойчива, чем исходный материал. При условии достаточного времени минерал перейдет в еще более стабильную форму. Проблема метастабильных реакций особенно важна для относительно низкотемпературных гидротермальных процессов. В дискуссии по определению равновесия в экспериментальных системах Файфом [43] сделано следующее заключение: «В том случае, когда результаты эксперимента противоречат выводам, основанным на геологических наблюдениях, исследователь обязан особо внимательно проверить представительность и совершенство своей лабораторной методики». В то же время каждый полевой исследователь, применяя экспериментальные данные при решении геологических проблем, должен иметь в виду их возможные недостатки.



## Бинарные системы

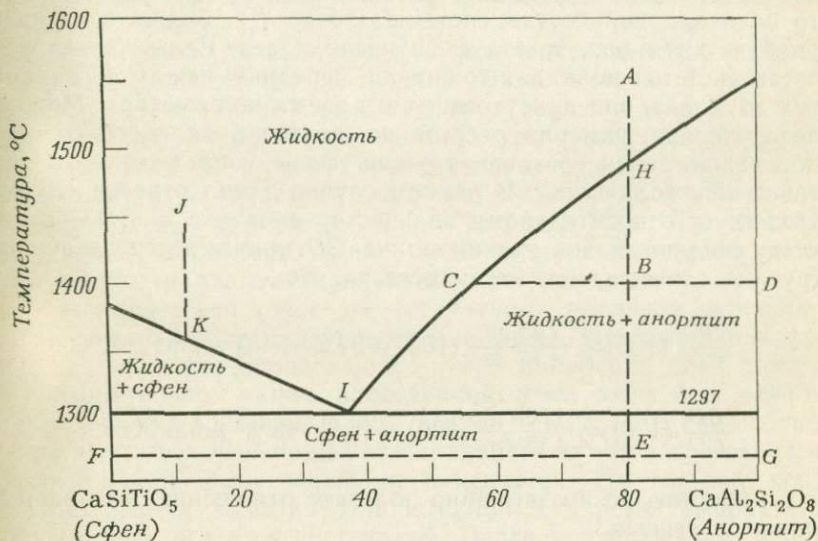
Однокомпонентные системы обычно анализируются в зависимости от температуры и давления, поэтому они будут рассмотрены не здесь, а в гл. 6, где рассматриваются системы при участии давления. Мы, следовательно, начинаем с изучения двухкомпонентных, бинарных, систем при атмосферном давлении. Для таких систем правило фаз (обычно записываемое  $P+F=C+2$ ) нужно преобразовать следующим образом:  $P+F=C+1$ , так как давление в этом случае не изменяется. В такой форме оно называется правилом фаз для конденсированных систем, поскольку газовой фазой, присутствующей в ничтожно малом количестве, можно пренебречь, считая ее сконденсированной до жидкого состояния.

Простейшие равновесные взаимоотношения показаны на примере двухкомпонентной системы  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит) и  $\text{CaSiTiO}_5$  (сфен), изображенной на фиг. 3. Ось абсцисс на этой фигуре отражает состав от чистого  $\text{CaSiTiO}_5$  слева до чистого  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  справа. Содержание компонента  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  в процентах увеличивается слева направо, как показано цифрами на шкале. Процентное содержание другого компонента увеличивается справа налево. Для большинства фазовых диаграмм содержание компонентов приводится в весовых процентах; лишь в некоторых случаях они даются в молекулярных процентах. На оси ординат отложена температура в градусах Цельсия; однако на тех диаграммах, которые изучены в странах английского языка с целью использования их в керамической промышленности, температура может быть приведена в градусах Фаренгейта.

Любой точке в пределах диаграммы отвечают определенные параметры состава и температуры. Сплошными линиями на диаграмме ограничены области или поля температур и составов, в пределах которых показаны равновесные ассоциации фаз. Так как мы здесь рассматриваем только конденсированные системы, эти области содержат ассоциации четырех типов — жидкость, жидкость + твердые фазы, твердые фазы и реже жидкость + жидкость. В зависимости от сложности системы фазовая диаграмма характеризуется различным числом таких областей. Фазовые диаграммы строятся на основании данных, полученных при нагревании различных смесей минералов, химических реагентов или стекол до определенных температур, и

изучения фазовых ассоциаций, возникающих при этих температурах. При изучении силикатных систем обычно пользуются быстрым охлаждением (закаливанием) нагретых образцов с тем, чтобы сохранить высокотемпературные ассоциации при низкой температуре в метастабильном состоянии.

На фиг. 3 видно, что различные поля диаграммы содержат одну или две фазы: жидкость, жидкость + сфен, жидкость + анортит, а также сфен + анортит. Любая точка, располагающаяся в пределах однофазного поля, отвечает единствен-



Фиг. 3. Бинарная система  $\text{CaSiTiO}_5$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [102].

ной фазе, состав которой строго определяется ее проекцией на ось абсцисс. Положение точки A на диаграмме соответствует жидкой фазе, имеющей состав 80 вес. %  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и 20 вес. %  $\text{CaSiTiO}_5$ . Точка B, характеризующая систему с тем же валовым составом, но находящуюся при более низкой температуре, попадает в двухфазную область; составы этих двух фаз устанавливаются с помощью горизонтальной линии, проведенной через рассматриваемую точку к границам области — в данном случае к точкам C и D. Такая линия, называемая *соединительной линией*, или реже *конодой*, указывает на составы находящихся в равновесии двух фаз. Состав жидкой фазы, определяющийся положением точки C, отвечает 57 вес. %  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и 43 вес. %  $\text{CaSiTiO}_5$ . Состав твердой фазы, характеризующийся точкой D, соответствует чистому анортиту  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Если

шихту этого же состава охлаждать до точки  $E$  в пределах двухфазной области сфена и анортита, она будет состоять из этих кристаллических фаз, причем их составы отражают точки  $F$  и  $G$  на крайних левой и правой сторонах диаграммы.

Соединительная линия указывает не только на индивидуальные составы минералов, сосуществующих в любой точке в пределах двухфазного поля, но также определяет относительные количества каждого из них при равновесных условиях. Рассмотрим вновь соединительную линию, которая проходит через жидкость состава  $C$ , и сосуществующий с ней анортит  $D$ . Видно, что если валовой состав системы (точка  $B$ ) ближе к составу одной из двух фаз, то эта фаза преобладает. Если же валовой состав системы попадает точно на середину между составами этих двух фаз, они присутствуют в равных количествах. Можно, следовательно, измерив расстояние от точки валового состава системы до точек составов каждой фазы, определить относительные их количества. В данном случае длина отрезка  $CB$  соответствует относительному количеству анортита, а  $BD$  — количеству жидкой фазы, причем длина  $CD$  принимается за сумму. Другими словами, мы можем сказать, что

$$\frac{BC}{CD} (100) = \frac{2,25 \text{ см}}{4,15 \text{ см}} (100) = 54,2 \approx 54\% \text{ анортита,}$$

$$\frac{BD}{CD} (100) = \frac{1,90 \text{ см}}{4,15 \text{ см}} (100) = 45,8 \approx 46\% \text{ жидкости.}$$

Это — простое, но чрезвычайно полезное отношение, называемое *правилом рычага*<sup>1</sup>.

На фиг. 3 видно, что температура плавления сфена  $1382^\circ\text{C}$ , а анортита  $1550^\circ\text{C}$ . Расплавы чистых сфена или анортита полностью застывают, а кристаллы плавятся при указанных температурах. Жидкости, образующиеся при плавлении этих двух минералов, полностью смешиваются, что показано на диаграмме единой непрерывной областью существования расплава. Система промежуточного состава характеризуется сложным поведением при застывании или плавлении. Состав расплава, обозначенного на фиг. 3 точкой  $A$ , отвечает  $80\%$  компонента  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и  $20\%$  компонента  $\text{CaSiTiO}_5$ . Хотя этот расплав состоит главным образом из  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , он застывает не при  $1550^\circ\text{C}$ , как чистый анортит. Примесь  $\text{CaSiTiO}_5$  снижает точку его кристаллизации до  $1490^\circ\text{C}$  (точка  $H$ ). Из диаграммы видно, что при температуре несколько ниже  $1490^\circ\text{C}$  появляется поле жидкость + анортит. Следовательно, кристаллизация начинается

<sup>1</sup> Или принципом центра тяжести.— Прим. перев.

с выделения кристаллов анортита. Так как в процессе кристаллизации анортита компонент  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  удаляется из расплава, остающаяся жидкость становится богаче  $\text{CaSiTiO}_5$ ; состав ее смещается по направлению к левой стороне диаграммы, и точка кристаллизации соответственно снижается. Эти изменения в составе и температуре застывания остаточного расплава отражает линия  $HC1$ , которая графически показывает, что происходит с жидкой фазой при потере системой тепла и кристаллизации анортита. Используя правило фаз, можно определить составы фаз и относительные их пропорции для всех температур в двухфазной области.

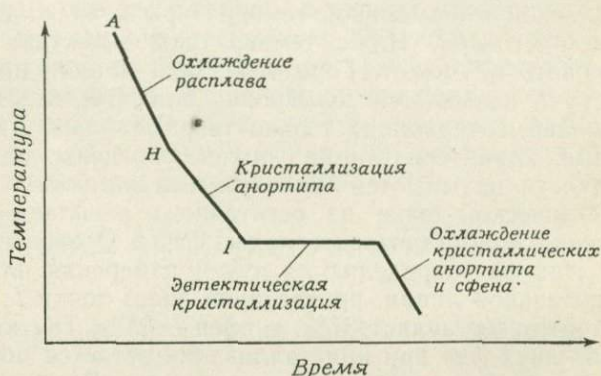
Непрерывное удаление тепла и выделение анортита в конечном счете приводят состав жидкой фазы к точке  $I$ , которая является точкой минимальной температуры поля жидкости, или *эвтектической точкой*. Ниже температуры эвтектики жидкость присутствовать не может. Горизонтальная линия, проведенная через точку  $I$ , называется *солидусом*; она определяет верхнюю границу полей, содержащих только твердые фазы. Две наклонные кривые, характеризующие нижние пределы однофазного поля жидкости, называются *ликвидусными линиями*.

В эвтектической точке из остаточного расплава начинают одновременно кристаллизоваться две фазы. Относительные количества этих фаз определяются путем измерения плеч рычага на соединительной линии, проведенной через точку  $I$ ; в данном случае анортит составляет 37%, а сфен — 63%. Так как соотношение этих двух фаз при кристаллизации остается постоянным, состав жидкой фазы также не изменяется. До тех пор пока не будет использована последняя порция жидкости, температура системы тоже остается постоянной. После этого удаление тепла приводит к падению температуры. Независимо от степени дальнейшего охлаждения системы сфен и анортит продолжают существовать в устойчивом равновесии. Как следует из измерения длин плеч рычага на соединительной линии  $FEG$ , конечная фазовая ассоциация будет содержать 80% анортита и 20% сфена; она представляет собой сумму твердых фаз, образовавшихся при кристаллизации эвтектического расплава с постоянным соотношением компонентов, и твердых фаз, выделившихся ранее, выше температуры эвтектики (в данном случае в температурном интервале  $HI$ ). Конечная кристаллическая смесь соответствует эвтектическим пропорциям только тогда, когда исходный состав расплава отвечает эвтектическому.

Относительные количества двух сосуществующих фаз можно легко определить с помощью правила рычага (как было сделано для точек  $B$  и  $E$ ). Для реакций, происходящих в инвариантных точках (таких, как  $I$ ), где сосуществуют три фазы, нельзя установить процентные соотношения фаз, пользуясь правилом

рычага, поскольку они зависят от удаленного из системы тепла. Однако начальные и конечные пропорции фаз таких реакций определить можно.

Историю кристаллизации жидкости состава *A* можно представить себе, наблюдая за изменением скорости охлаждения ее в процессе эксперимента. Предположим, что расплав (фиг. 3) охлаждается естественным образом. При этом падение температуры в нем регистрируется температурно-чувствительным прибором, таким, как термопара, на непрерывно движущейся диаграммной ленте. График в координатах температура—время, отражающий историю охлаждения, будет напоминать показанный на фиг. 4. Первоначально расплав охлаждается быстро.



Фиг. 4. Графическое изображение скоростей охлаждения расплава состава *A* в бинарной системе  $\text{CaSiTiO}_5\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Обозначение точек то же, что на фиг. 3.

Когда начинает кристаллизоваться анортит (в точке *H*), скорость охлаждения замедляется благодаря теплоте кристаллизации. При охлаждении расплава до температуры эвтектики в точке *I* сфен и анортит начинают кристаллизоваться совместно, и температура остается постоянной до тех пор, пока не будет израсходована вся жидкость (по правилу фаз для конденсированных систем;  $P+F=C+1$ ;  $3+F=2+1$ ;  $F=0$ ). После завершения процесса кристаллизации система вновь охлаждается с большой скоростью.

Расплав любого произвольного состава будет кристаллизоваться по той же самой схеме, что была показана на примере расплава состава *A*. Например, кристаллизация расплава состава *J* (фиг. 3) при охлаждении до точки *K* на линии ликвидуса начинается с образования сфена. При дальнейшей потере тепла образуется дополнительное количество сфена, а остающаяся

жидкость обогащается  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Состав жидкости изменяется согласно положению ликвидуса до тех пор, пока система не охладится до точки *I*, отвечающей температуре эвтектики. Здесь сфен и анортит кристаллизуются совместно при постоянной температуре и в фиксированном соотношении до полного исчезновения расплава.

Жидкость, состав которой отвечает эвтектическому, охлаждаясь до температуры эвтектики, целиком кристаллизуется при постоянной температуре, что подтверждается и правилом фаз для конденсированных систем; трехфазная ассоциация не имеет степеней свободы и, следовательно, является *инвариантной*. Температура и составы фаз трехфазной ассоциации должны оставаться постоянными до тех пор, пока не будет исключена по крайней мере одна из фаз.

Плавление в системе  $\text{CaSiTiO}_5$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (фиг. 3) протекает прямо противоположным образом. Предположим, что твердая фаза представляет собой тонкую механическую смесь сфена и анортита; при этом оба минерала начинают плавиться одновременно при достижении системой температуры эвтектики; жидкость будет иметь эвтектический состав. В результате дальнейшего нагрева одна из твердых фаз исчезает, а состав и температура расплава начнут изменяться в соответствии с положением линии ликвидуса (в зависимости от того, будет ли находиться в избытке сфен или анортит) до полного плавления всех кристаллов.

Очень быстрое охлаждение (закалка) приводит к метастабильному сохранению фазовых ассоциаций, равновесных при высоких температурах. Так, расплав *A* (фиг. 3) при закалке затвердевает в виде стекловатой массы. Подобным же образом из смеси анортита и расплава (точка *B*) при быстром охлаждении можно получить сплав, представляющий собой кристаллы анортита в стекловатой основной массе.

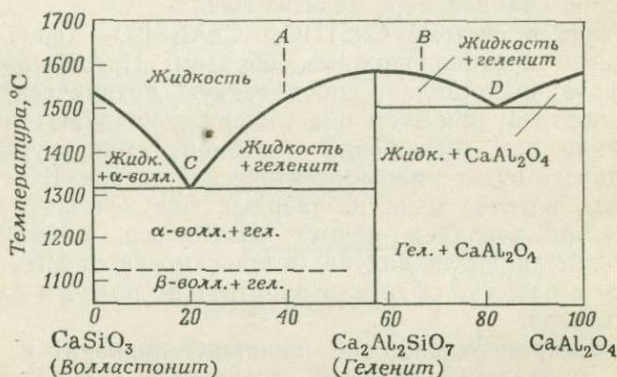
Удаление кристаллов из остывающего расплава, представляющего собой простую бинарную систему, не оказывает никакого влияния на ход кристаллизации; охлаждение его продолжается с изменением состава в соответствии с ликвидусом до тех пор, пока не будет достигнута температура эвтектики. Причина этого состоит в том, что кристаллы, будучи однажды образованы, химически не реагируют с остаточной жидкостью. Однако в ряде систем такая реакция жидкость—кристалл может иметь место, и присутствие кристаллов в расплаве или их удаление будет сильно влиять на ход кристаллизации.

Неравновесия, возникающие в результате быстрого охлаждения в подобных системах, подробно обсуждаются в работах

Бакли [23] и Тернера и Ферхугена [126]. Путь, приводящий к образованию слоистых изверженных пород при переохлаждении, описан Таубенекем и Полдерваартом [122]<sup>1</sup>.

### СОЕДИНЕНИЯ, ПЛАВЯЩИЕСЯ КОНГРУЭНТНО

Примером несколько более сложной бинарной системы является система  $\text{CaSiO}_3$ — $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (фиг. 5), которая особенно интересна для цементной промышленности. Между двумя конечными членами, волластонитом ( $\text{CaSiO}_3$ ) и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , существует промежуточное соединение — минерал геленит ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), который полностью плавится при  $1595^\circ\text{C}$  с образованием жид-



Фиг. 5. Бинарная система  $\text{CaSiO}_3$ — $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  [103, 96].

кости того же состава. Такое «нормальное» плавление называется *конгруэнтным*<sup>2</sup>. Соединения, являющиеся конечными членами, также плавятся конгруэнтно.

Эту систему можно представить в виде двух простых бинарных систем  $\text{CaSiO}_3$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . При кристаллизации расплава (A), более богатого кремнеземом, чем геленит, его состав будет смещаться до бинарной эвтектики в точке C. Состав расплава (B), обогащенного глиноземом, изменяясь, при кристаллизации стремится к точке бинарной эвтектики D. В зависимости от соотношения двух компонентов в исходном расплаве конечный кристаллический продукт будет представлять собой смесь волластонита и геленита, или геленита и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , либо чистые соединения — геленит, волластонит или  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ .

<sup>1</sup> См. также работы Уэджера и Брауна.— Прим. ред.

<sup>2</sup> Или плавлением без разложения.— Прим. перев.



Другой интересной особенностью данной системы является полиморфизм  $\text{CaSiO}_3$ . Это соединение при температуре  $1125^\circ\text{C}$  претерпевает структурную перестройку. Нижняя левая часть фазовой диаграммы подразделена на два поля, в которых геленит сосуществует либо с низкотемпературной  $\beta$ -модификацией, либо с высокотемпературной  $\alpha$ -модификацией  $\text{CaSiO}_3$ . Подобный полиморфный переход одной модификации в другую происходит в твердой фазе и не оказывает никакого влияния на ход кристаллизации или взаимоотношения при плавлении.

### ИНКОНГРУЭНТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

Бинарная система  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2$  (фиг. 6) интересна поведением промежуточного соединения — калиевого полевого шпата. В отличие от промежуточного соединения в системе, показанной на фиг. 5, этот минерал, будучи нагрет до температуры  $\sim 1150^\circ\text{C}$ , разлагается с образованием смеси жидкости и кристаллов, причем ни одна из двух вновь получившихся фаз не отвечает составу исходной твердой фазы. Этот тип реакции называется *инконгруэнтным плавлением*<sup>1</sup>. Конечные члены системы плавятся конгруэнтно. Составы фаз, образующихся при инконгруэнтном плавлении, для точки *A* устанавливаются проведением горизонтальной соединительной линии через эту точку; одна фаза является лейцитом (точка *B*), а другая — жидкостью состава *C*. Относительные пропорции двух фаз можно найти с помощью правила рычага (см. стр. 20).

Инконгруэнтное поведение полевого шпата наблюдается как при плавлении, так и при кристаллизации. Рассмотрим жидкость *D*, по составу точно отвечающую калиевому полевому шпату. При охлаждении ее до точки *E* на ликвидусе начинает кристаллизоваться лейцит. Падение температуры в системе приводит к обогащению расплава компонентом  $\text{SiO}_2$ , как это явствует из наклона кривой ликвидуса. В конечном счете состав расплава отвечает точке *C*. При соответствующей ей температуре калиевый полевой шпат стабилен, что определяется следующей реакцией:

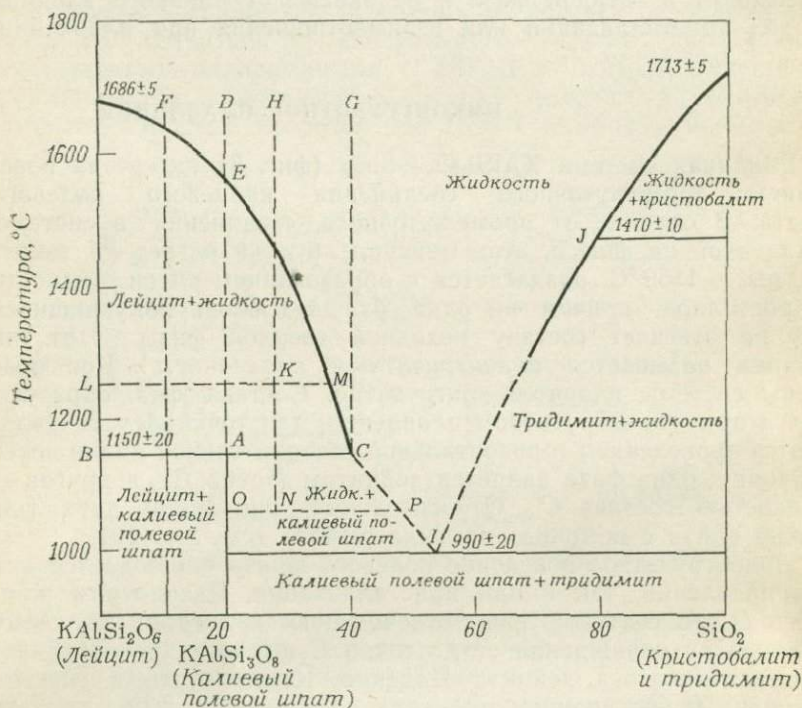
жидкость + лейцит  $\rightarrow$  калиевый полевой шпат.

Реакция инвариантна, так как в ней участвуют три фазы, и, следовательно, доходит до конца при постоянной температуре, как это видно из диаграммы. Образовавшийся полевой шпат остается устойчивым при охлаждении до комнатной температуры. Реакция, происходящая в точке *C*, является

<sup>1</sup> Или плавлением с разложением. — Прим. перев.

перитектической, а не эвтектической, а точка *C* носит название перитектической, или реакционной, точки.

Правильный порядок выделения фаз при охлаждении и нагревании системы можно определить, проведя вертикальную линию (так называемую линию постоянного состава, или *изоплету*) через точку состава. Этот способ, однако, говорит лишь о последовательной смене фазовых ассоциаций, которая уста-



Фиг. 6. Бинарная система  $KAlSi_2O_6-SiO_2$  [113].

навливается на основании пересечения изоплетой полей первичной кристаллизации, но не показывает частных реакций, происходящих в процессе охлаждения или нагревания системы. Например, из фиг. 6 видно, что жидкость состава *F* при охлаждении вначале образует лейцит + жидкость, а на последнем этапе кристаллизации — лейцит + калиевый полевоы шпат. При охлаждении любой жидкости, состав которой лежит между лейцитом и калиевым полевым шпатом, в конечном счете образуется (в условиях равновесия) смесь лейцита и калиевого полевого шпата. В процессе остывания жидкость такого состава первоначально выделяет лейцит, изменяя при этом свой состав

до соответствующего перитектической точке *C*; затем начинается реакция, приводящая к образованию калиевого полевого шпата. Как вытекает из состава исходного расплава, существует избыток лейцита по сравнению с жидкостью. Следовательно, весь лейцит не будет использован при реакции с жидкостью на образование полевого шпата. Конечный кристаллический продукт будет состоять из полевого шпата, полученного в процессе перитектической реакции, и избытка не израсходованного в этой реакции лейцита.

Подобным же образом из любой жидкости, состав которой отвечает диапазону между точками *D* и *G*, при охлаждении до комнатной температуры образуется смесь калиевого полевого шпата и кремнезема. Из расплава состава *H*, при охлаждении до ликвидуса, первоначально образуется лейцит. Непрерывное выделение его приводит к смещению состава остаточной жидкости в перитектическую точку *C*. Так как жидкость в этом случае преобладает над лейцитом, последний полностью израсходуется на реакцию образования калиевого полевого шпата. После завершения перитектической реакции (точка *C*) остается некоторое количество жидкости. Дальнейшее падение температуры ведет к кристаллизации дополнительных количеств полевого шпата, а состав остаточной жидкости смещается вдоль кривой ликвидуса полевого шпата до эвтектической точки *I*. Здесь в эвтектических пропорциях кристаллизуются полевой шпат и тридимит до полного затвердевания расплава.

Изучение части диаграммы, характеризующей составы, обогащенные  $\text{SiO}_2$ , свидетельствует о том, что кремнезем в пределах температур, показанных на диаграмме, существует в двух различных структурных формах, или полиморфных модификациях. При температуре выше  $1470^\circ\text{C}$  устойчивой фазой является кристобалит, а ниже этой температуры — тридимит. Таким образом, при температуре выше  $1470^\circ\text{C}$  кремнезем кристаллизуется в виде кристобалита. Диаграмма показывает, что при охлаждении (в равновесных условиях) структурная перестройка приводит к инверсии кристобалита в тридимит. Однако в действительности этот процесс протекает очень медленно, и кристобалит часто присутствует как метастабильная фаза в условиях комнатной температуры. При температуре ниже  $1470^\circ\text{C}$  кремнезем должен кристаллизоваться в виде тридимита. Хотя на диаграмме и не показано, обе эти полиморфные модификации, прежде чем достичь комнатной температуры, должны перейти в кварц.

Ликвидусы кристобалита и тридимита в этой системе представляют собой плавную изогнутую линию от точки плавления чистого кремнезема до точки эвтектики *I*. В большинстве систем, характеризующихся наличием полиморфных переходов

при температурах ликвидуса, наблюдается небольшое изменение наклона кривой ликвидуса в точке инверсии (точка *D* на фиг. 9).

На фиг. 6 видно, что при равновесных условиях на конечных этапах реакций возможно образование следующих кристаллических продуктов: чистого лейцита, чистого калиевого полевого шпата, чистого тридимита, смеси калиевого полевого шпата с лейцитом и смеси калиевого полевого шпата с тридимитом. Из этой же диаграммы следует, что лейцит и полиморфные модификации кремнезема не могут стабильно сосуществовать. Но в естественных условиях не все реакции протекают равновесно и изредка возникают неравновесные минеральные ассоциации; в частности, это может иметь место в том случае, когда охлаждение системы происходит настолько быстро, что равновесие не достигается. Предположим, что жидкость состава *Q* охлаждается до перитектики. При этой температуре будем иметь смесь лейцита и жидкости. В равновесных условиях жидкость и лейцит должны были бы полностью прореагировать с образованием калиевого полевого шпата. Но если система охлаждается до указанной стадии очень быстро, реакция может не дойти до конца, и в таком случае только внешняя часть кристаллов лейцита успеет перейти в полевой шпат. Реакция жидкость — кристалл всегда начинается с поверхности зерен лейцита, и при этом образуется полевошпатовая кайма. Для того чтобы реакция прошла полностью, жидкость должна диффундировать через внешний слой до центральных частей кристаллов. Это требует достаточно длительного времени. Если же система охлаждается очень быстро, процесс может остаться незавершенным и конечный продукт кристаллизации будет содержать «защищенные» кристаллы. Оставшаяся жидкость либо закалится в стекло, либо из нее будет продолжаться выделение полевого шпата вдоль ликвидуса от *C* до *I* до тех пор, пока не начнется совместная кристаллизация калиевого полевого шпата и тридимита в эвтектической точке.

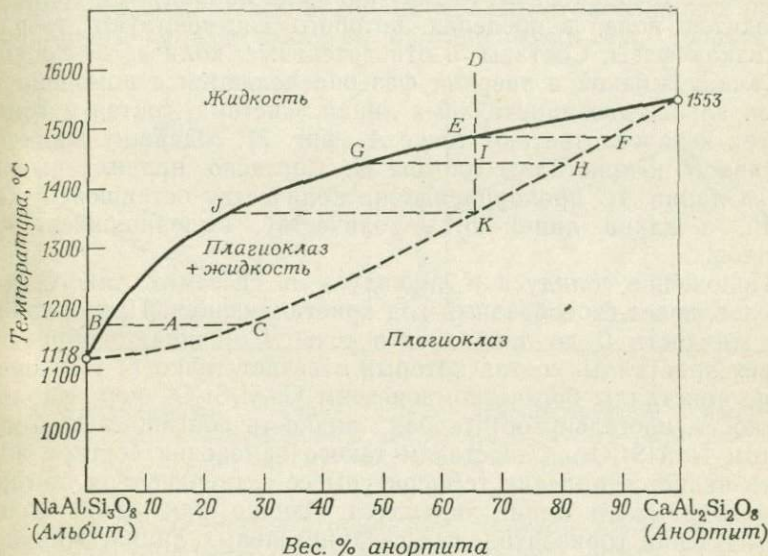
Если кристаллизация следует по второму, неравновесному, пути, конечная ассоциация должна состоять из калиевого полевого шпата, лейцита и тридимита<sup>1</sup>. Число и пропорции образующихся в неравновесных условиях фаз не могут быть определены по правилу рычага и изменяются в зависимости от скорости охлаждения. Подобным образом при нагреве, если скорость нагретия чрезвычайно велика, для калиевого полевого шпата су

<sup>1</sup> В этих случаях очень помогает изучение пород в шлифах; реликтовые кристаллы лейцита будут окружены реакционной каймой калиевого полевого шпата или разъедены стеклом.— *Прим. ред.*

существует возможность переходить непосредственно в жидкость соответствующего состава, не образуя промежуточного минерала лейцита.

### НЕПРЕРЫВНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Состав некоторых минералов всегда постоянный, у других же он может меняться. Минералы с переменным составом принято называть *твердыми растворами*. Так, плагиоклазы образуют непрерывные твердые растворы между чистыми натриевым



Фиг. 7. Бинарная система NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [13].

и кальциевым конечными членами (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Большинство встречающихся в природе плагиоклазов имеет промежуточный состав, не отвечающий чистым конечным членам, который, как правило, записывают в сокращенном виде; например, Ап<sub>67</sub> означает, что плагиоклаз содержит 67 вес. % компонента CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (анортита) и 33 вес. % компонента NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (альбита)<sup>1</sup>. Система NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (фиг. 7) была впервые исследована в 1913 г. Боуэном [13] и является наиболее ранней из систем, изученных для нужд геологии и керамической промышленности.

<sup>1</sup> В Советском Союзе принято имеющее приоритет обозначение плагиоклазов номерами, предложенное Е. С. Федоровым еще в прошлом столетии. Номер плагиоклаза соответствует содержанию анортита; таким образом, плагиоклаз № 67 = Ап<sub>67</sub>. — Прим. ред.

Для системы такого рода прежде всего следует отметить, что расплаву какого-либо состава при кристаллизации соответствует плагиоклаз только одного состава. И лишь в условиях неравновесной кристаллизации из одной жидкости могут образоваться кристаллы плагиоклаза двух различных составов.

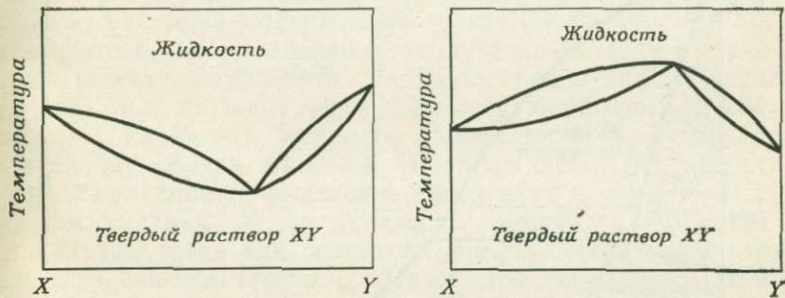
В своей простейшей форме фазовые диаграммы систем, содержащих твердые растворы, характеризуются двумя кривыми. Над верхней кривой, ликвидусом, находится поле, содержащее только жидкую фазу; под нижней кривой, солидусом, расположено поле твердой фазы. Между кривыми ликвидуса и солидуса находится поле, в пределах которого сосуществуют твердая и жидкая фазы. Составы и относительные количества сосуществующих жидкой и твердой фаз определяются с помощью горизонтальных, соединительных линий. Система, состав и температура которой отвечают точке *A* (фиг. 7), содержит жидкость состава *B* и кристаллы состава *C*. Согласно правилу рычага, длина линии *AC* пропорциональна количеству оставшейся жидкости, а длина линии *BA* — количеству выделившихся кристаллов.

Положение солидуса и ликвидуса в системах такого рода обуславливает своеобразный ход кристаллизации. При охлаждении жидкости *D* до ликвидуса в точке *E* начинают образовываться кристаллы, состав которых отвечает точке *F*. Поскольку такие кристаллы богаче компонентом  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , чем исходная жидкость, постольку остаточная жидкость обогащается компонентом  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Следствием такого изменения состава жидкости является падение температуры ее затвердевания, которое происходит вдоль линии ликвидуса. Однако, как можно видеть при изучении горизонтальных соединительных линий, жидкость не может существовать в равновесии с кристаллами, которые были образованы ранее; таким образом, жидкость состава *G* стабильно сосуществует только с кристаллами состава *H*, а не с ранее образовавшимися кристаллами *F*. Линия ликвидуса показывает, каким образом происходит изменение состава жидкости при ее охлаждении; в каждой точке ликвидуса из жидкости выделяются кристаллы, которые находятся в равновесии с ней (т. е. жидкости *G* соответствуют кристаллы *H*, жидкости *J* — кристаллы *K* и т. д.). Одновременно посредством диффузии жидкость реагирует с ранее выделившимися кристаллами, изменяя их состав. Следовательно, по мере изменения состава жидкости от *E* до *J* вдоль линии ликвидуса состав всех образующихся и ранее образовавшихся кристаллов одновременно и непрерывно изменяется от *F* до *K*.

Последняя порция жидкости оказывается израсходованной в тот момент, когда состав кристаллов в точке *K* аналогичен составу исходной жидкости *D*. Плагиоклаз является устойчивой

фазой в течение всего процесса охлаждения до комнатной температуры (не считая низкотемпературных структурных изменений, не показанных на диаграмме).

В системах подобного типа, где происходит непрерывная реакция между изменяющимся расплавом и ранее выделившимися кристаллами, из-за неравновесных условий всегда возможны реакции, не идущие до конца. Неполные реакции обычны и в природных и в искусственных плагиоклазсодержащих системах и обусловлены изменением скорости кристаллизации. В результате взаимодействия между остывающим расплавом и ранее выделившимися кристаллами, обогащенными Са, образуются



Фиг. 8. Гипотетические бинарные системы, демонстрирующие непрерывные твердые растворы с минимальной и максимальной точками плавления, отвечающими промежуточным составам.

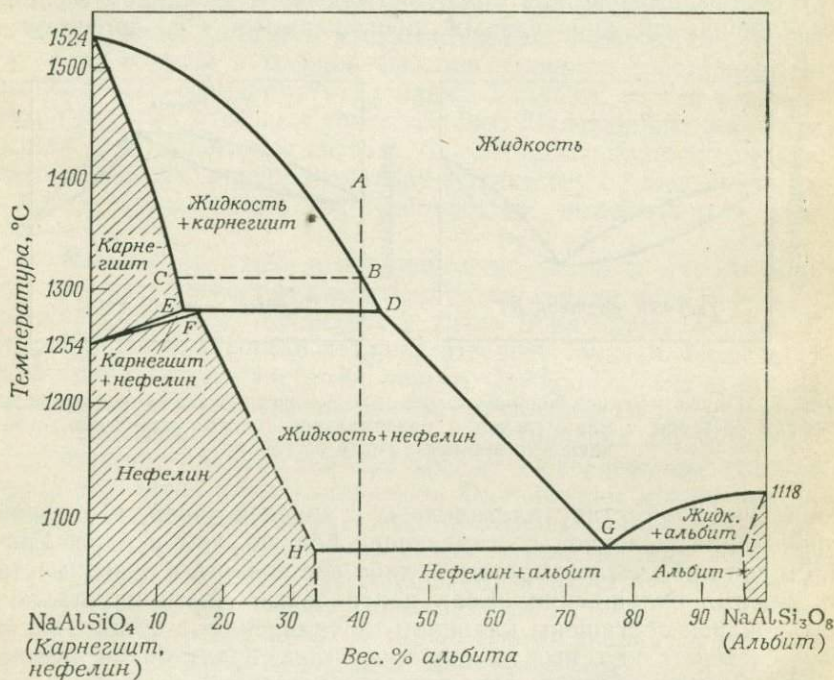
зональные по составу плагиоклазы с краевой зоной, в которой содержание щелочной составляющей больше, чем в ядре. Границы зон либо четко выражены, либо постепенны, в зависимости от режима охлаждения. Если центральные части кристаллов плагиоклаза обогащены кальцием по сравнению с общим валовым составом системы, то наружные зоны будут более щелочными. Отсюда следует, что состав конечного расплава будет изменяться в направлении более высокого содержания щелочного компонента, чем это можно было бы ожидать в равновесных условиях.

На фиг. 8 показаны две разновидности диаграмм такого типа. Обе они представляют собой системы с непрерывными бинарными твердыми растворами — одна с температурным минимумом, другая — с температурным максимумом. Последовательность плавления и кристаллизации в них точно такая же, как показана для системы плагиоклазов, с тем исключением, что жидкость, состав которой отвечает точкам температурного максимума или минимума, будет кристаллизоваться в твердую фазу с идентичным составом. Отметим, что такая точка минимума

не является эвтектической, ибо при охлаждении выделяется только одна твердая фаза, тогда как в бинарной эвтектике образуются две фазы.

### ОГРАНИЧЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Минералы, образующие непрерывные твердые растворы (плагноклазы, оливины, мелилиты), обычны, но еще более обычны минералы, склонные к образованию ограниченных твер-



Фиг. 9. Бинарная система  $\text{NaAlSiO}_4$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  [55].

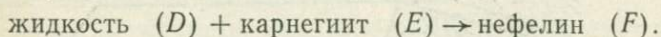
дых растворов, примером которых является бинарная система  $\text{NaAlSiO}_4$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (фиг. 9). Отметим, что на диаграмме имеются три заштрихованные области. Каждая из них представляет собой поле, в котором существует единственная твердая фаза, причем это может быть карнегит, нефелин или альбит. При низких температурах единственной фазой является нефелин, содержащий в твердом растворе до 34%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . При более высоких температурах изменение состава нефелина более ограничено. При 1254°C чистый нефелин ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) переходит в карнегит, устойчивый в области высоких температур. Способ-



ность карнегита с повышением температуры образовывать твердые растворы сначала возрастает, а затем уменьшается. Состав альбита более ограничен; он образует твердый раствор, в который входит не более 4%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

Если превысить предел растворимости, добавляя избыток одного или нескольких компонентов, избыточный компонент будет выделяться в виде второй фазы. Например, в структуру нефелина при  $1200^\circ\text{C}$  может входить до 23 вес. %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Добавка компонента  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  приводит к образованию ассоциации жидкости и нефелина, содержащего 23 вес. %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . При низких температурах добавка избыточного  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  приведет к кристаллизации двух фаз — нефелина и альбита.

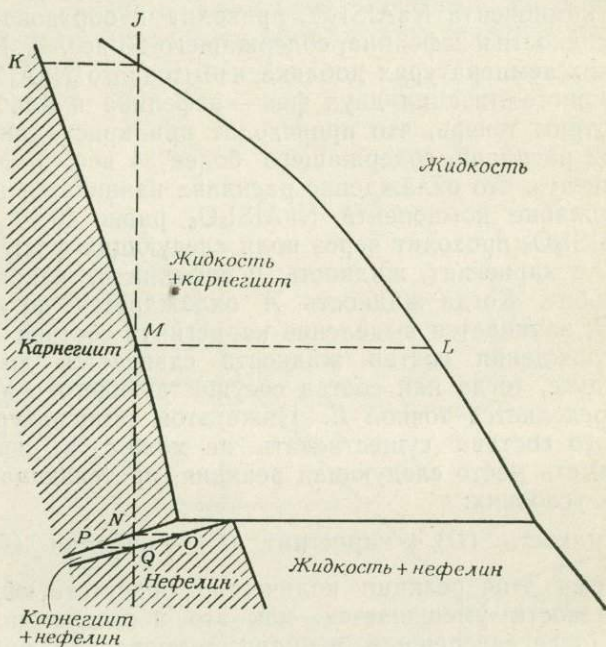
Посмотрим теперь, что происходит при кристаллизации нефелина из расплава, содержащего более 34 вес. %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Будем считать, что охлаждение расплава начинается в точке *A*, где содержание компонента  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  равно 40%. Изоплета 40%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  проходит через поля следующих фаз: жидкость, жидкость и карнегит, жидкость и нефелин и, наконец, нефелин и альбит. Когда жидкость *A* охлаждается до ликвидуса в точке *B*, начинается выделение карнегита состава *C*. В процессе охлаждения состав жидкости сдвигается до точки *D* на ликвидусе, тогда как состав сосуществующего с ней карнегита определяется точкой *E*. Ниже этой температуры карнегит такого состава существовать не может, в связи с чем должна иметь место следующая реакция, протекающая в инвариантных условиях:



Во время этой реакции количество присутствующей в избытке жидкости уменьшается, как это и следует по правилу рычага. После завершения реакции температура вновь понижается с выделением из расплава нефелина. При этом кристаллизация нефелина вызывает непрерывное изменение состава жидкости от *D* до *G* на линии ликвидуса. Аналогичным образом состав нефелина меняется от *F* до *H*. С падением температуры происходит изменение состава как ранее выделившегося нефелина, так и того, который осаждается в равновесии с жидкостью. Так же, как в случае с плагиоклазами, состав ранее выделившихся кристаллов изменяется в процессе реакции с вновь образованной жидкостью. Состав и количественное соотношение фаз при любой температуре могут быть определены путем проведения соединительных линий между ликвидусом и солидусом нефелина. Когда состав жидкой фазы достигает эвтектической точки *G*, происходит еще одна инвариантная реакция. Вся жидкость в системе имеет состав *G*; она кристаллизуется с образованием альбита состава *I* и нефелина состава *H*. Затем

температура понижается, а составы сосуществующих нефелина и альбита существенно не меняются.

Совершенно иного поведения при охлаждении можно ожидать от жидкости, богатой  $\text{NaAlSiO}_4$ , соответствующей по составу точке  $J$ . На фиг. 10, которая представляет собой увеличенный фрагмент рассматриваемой диаграммы, видно, что вдоль изоплеты во время охлаждения встречаются поля жидкости, жидкости и карнегиита, карнегиита, карнегиита и нефелина,



Фиг. 10. Увеличенная часть системы  $\text{NaAlSiO}_4\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8$ , обогащенная  $\text{NaAlSiO}_4$ .

а также нефелина. Из жидкости  $J$  при охлаждении до поверхности ликвидуса первым начинает кристаллизоваться карнегиит состава  $K$ . Продолжающееся охлаждение в соответствии с положением ликвидуса обогащает жидкость компонентом  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

Одновременно состав ранее образованного карнегиита изменяется при реакции с жидкостью, а вновь кристаллизующийся карнегиит обогащается  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Этот процесс продолжается до тех пор, пока в точке  $L$  не израсходуется полностью вся жидкость и все кристаллы карнегиита не будут иметь состав  $M$ .

Кристаллы карнегиита стабильны вплоть до температуры, отвечающей точке  $N$ , при которой они начинают в твердом состоя-

нии превращаться в более устойчивую низкотемпературную фазу — нефелин. Здесь существует очень узкая двухфазная область, в которой кристаллы карнегиита ассоциируются с несколькими отличающимися от них по составу кристаллами нефелина. Существование этой области объясняется тем, что при данной температуре карнегиит и нефелин обладают различной способностью растворять в своем составе компонент  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

В процессе инверсии карнегиита в нефелин, обогащенный  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , состав остающегося карнегиита несколько обедняется  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , сдвигаясь до точки *P*. Состав нефелина при этом изменяется от *O* до *Q*. На любой промежуточной стадии составы сосуществующих карнегиита и нефелина могут быть установлены с помощью проведения обычных двухфазных соединительных линий.

Процесс постепенного исчезновения карнегиита продолжается до тех пор, пока последний полностью не перейдет в нефелин состава *Q*. При дальнейшем охлаждении нефелин остается устойчивым.

### СЛОЖНЫЕ БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

Сложным бинарным системам присущи многие особенности, которые характерны для простых бинарных систем. Нетрудно убедиться, что сложные на первый взгляд системы состоят из различных комбинаций тех же деталей, которые только что обсуждались для простых систем.

На примере системы  $\text{NaAlSiO}_4$ — $\text{KAlSiO}_4$  демонстрируется явление полиморфизма в совокупности с твердыми растворами (фиг. 11). Многие границы фаз в пределах этой системы достоверно не известны. Тем не менее читателю доставит удовольствие изучение разнообразных сложных реакций в этой системе. Поля, где присутствует одна твердая фаза, на диаграмме заштрихованы. Как видно, состав  $\text{NaAlSiO}_4$  отвечает высоко- и низкотемпературным разновидностям нефелина с близкими структурами, а также более высокотемпературной модификации — карнегииту.

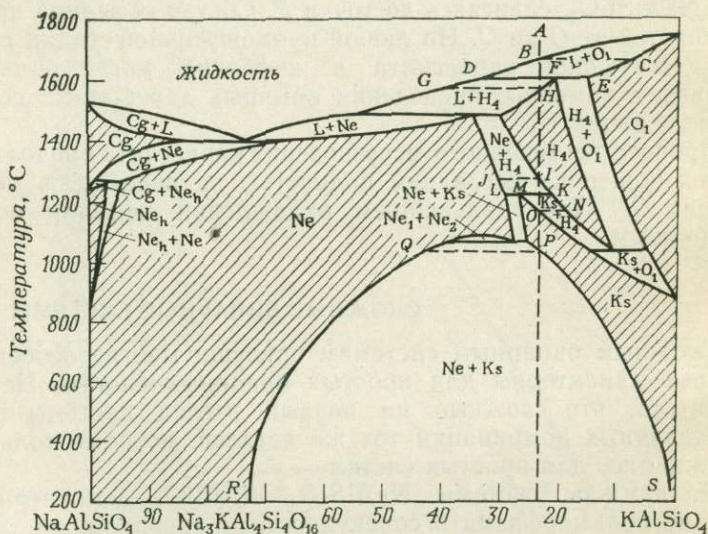
При высоких температурах кальсилит, богатый *K*, переходит в ромбический  $\text{KAlSiO}_4$ , в то время как кальсилит, богатый *Na*, — в тетракальсилит. Составы фаз, сосуществующих при любой температуре в любой точке в пределах двухфазных полей, определяются, как обычно, с помощью соединительных линий.

Хотя последовательность кристаллизации расплава состава *A* достаточно сложна, она не содержит никаких новых деталей. При охлаждении до ликвидуса в точке *B* из расплава выделяется ромбический  $\text{KAlSiO}_4$  состава *C*. Дальнейшее охлаждение приводит к смещению состава жидкости и сосуществующих

с ней кристаллов в точки *D* и *E* соответственно. Поскольку здесь имеет место инвариантная точка, постольку при постоянной температуре происходит следующая реакция:

жидкость (*D*) + ромбический  $\text{KAlSiO}_4$  (*E*) → тетракальсилит (*F*).

Так как валовой состав смеси твердых фаз смещается влево к точке *F* (т. е. ближе к жидкости *D*), жидкость *D* находится в избытке. При дальнейшем охлаждении системы и осаждении из расплава большого количества тетракальсилита происходит



Фиг. 11. Бинарная система  $\text{NaAlSiO}_4$ — $\text{KAlSiO}_4$  [128].

Cg — карнегит; L — жидкость;  $\text{Ne}_h$  — высокотемпературный нефелин; Ne — низкотемпературный нефелин;  $\text{O}_1$  — ромбический  $\text{KAlSiO}_4$ ; Ks — кальсилит;  $\text{H}_4$  — тетракальсилит.

смещение состава жидкости *D* до *G*, где она и расходуется полностью. При этом тетракальсилит имеет состав *H*. Тетракальсилит остается стабильным вплоть до момента, когда система достигает точки *I* в следующем двухфазном поле, где он в твердом состоянии начинает переходить в нефелин состава *J*. Продолжение охлаждения и процесса фазового перехода приводит к сосуществованию тетракальсилита состава *K* и нефелина состава *L*. Здесь в инвариантной точке в результате реакции образуется третья фаза:

нефелин (*L*) + тетракальсилит (*K*) → кальсилит (*M*).

Тетракальсилит (*K*) присутствует в избытке. Когда нефелин полностью прореагирует, при дальнейшем охлаждении происходит переход оставшегося тетракальсилита в кальсилит. Остаточ-

ный тетракальсилит имеет состав  $N$ , тогда как основная масса его переходит в кальсилит с составом  $O$ . Кальсилит остается устойчивым вплоть до точки  $P$ , в которой из него выделяется (в результате распада) нефелин состава  $Q$ . По мере дальнейшего охлаждения продолжается распад кальсилита; составы возникающих при этом фаз перемещаются до точек  $R$  и  $S$  соответственно. Интересно отметить, что нефелин, образующийся во время охлаждения в интервале  $IK$ , расходуется и затем вновь появляется при температуре  $P$ .

### РАССЛОЕНИЕ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

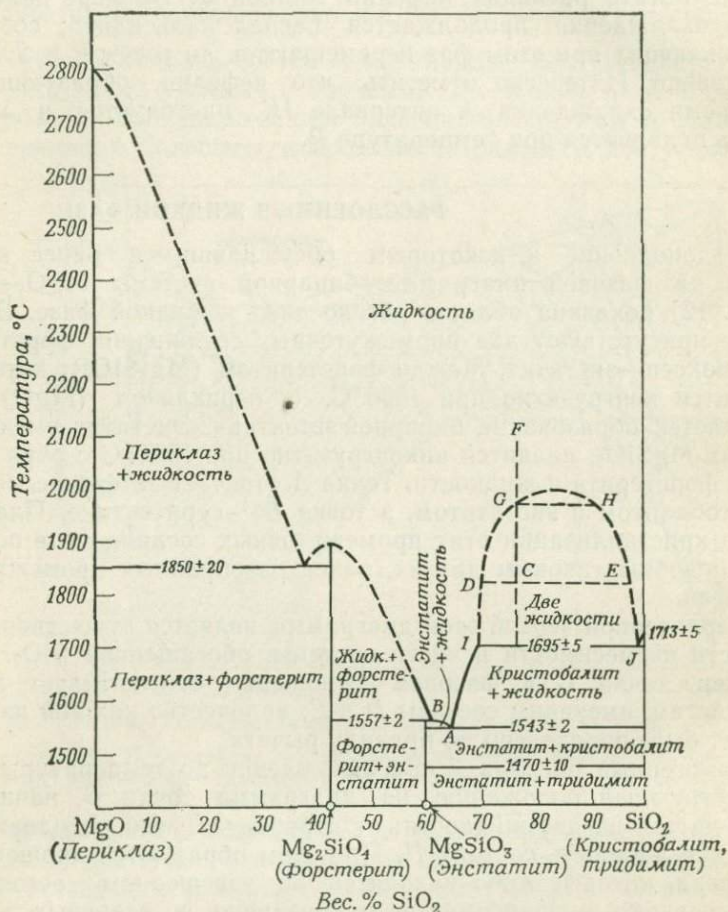
В дополнение к некоторым обсуждавшимся ранее явлениям на фазовой диаграмме бинарной системы  $MgO-SiO_2$  (фиг. 12) показана область расслоения<sup>1</sup> в жидкой фазе. В системе присутствуют два промежуточных соединения: форстерит и пироксен—энстатит. Между форстеритом ( $Mg_2SiO_4$ ), который плавится конгруэнтно при  $1890^\circ C$ , и периклазом ( $MgO$ ) наблюдается образование бинарной эвтектики. Энстатит, имеющий состав  $MgSiO_3$ , плавится инконгруэнтно при  $1557^\circ C$  с образованием форстерита и жидкости. Точка  $A$  отвечает эвтектике между кристобалитом и энстатитом, а точка  $B$  — перитектике. Плавление и кристаллизация этих промежуточных соединений в основном подобны таковым других, ранее разобранных промежуточных фаз.

Характерной чертой этой диаграммы является существование области несмесимости в части системы, обогащенной  $SiO_2$ . Например, точка  $C$  в фазовом отношении соответствует двум жидкостям, имеющим составы  $D$  и  $E$ ; количество каждой из них может быть определено по правилу рычага.

Гомогенный расплав  $F$  при охлаждении до температуры, соответствующей положению на диаграмме точки  $G$ , начинает разделяться на две жидкости: от первоначального расплава отделяется жидкость состава  $H$ . При этом образуются крошечные капельки, которые либо находятся во взвешенном состоянии, либо оседают в зависимости от различия в удельных весах жидкостей. Через некоторое время между этими двумя жидкостями появляется горизонтальная граница. Такие границы определяются по разнице в окрашивании, показателей светопреломления и некоторым другим физическим свойствам. Дальнейшее охлаждение приводит к увеличению количества жидкости, богатой кремнеземом, и к увеличению содержания в ней  $SiO_2$ . Вследствие этого исходная жидкость обогащается  $MgO$ . Процесс продолжается до тех пор, пока состав первой жидкости не будет

<sup>1</sup> Иначе ликвации, или несмесимости.—Прим. перев.

отвечать точке *I*, а второй — точке *J*. Ниже температуры, соответствующей линии *IJ*, область расслоения в расплаве перестает существовать. Продолжение изоплеты вниз от точки *C* приводит

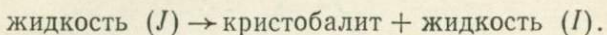


Фиг. 12. Бинарная система MgO—SiO<sub>2</sub> [16, 54].

Точное положение области несмесимости жидкостей неизвестно, поэтому на диаграмме она показана пунктирной линией.

изучаемую систему в поле устойчивого сосуществования кристобалита и жидкости. При этом состав жидкости, установленный с помощью соединительной линии, отвечает положению точки *I*. Следовательно, продолжение равновесной кристаллизации при этой температуре приводит к тому, что вторая жидкость, имею-

щая состав  $J$ , будет полностью израсходована. В этом случае имеет место следующая реакция:



Когда реакция доходит до конца и остаются только кристобалит и жидкость состава  $I$ , система вновь начинает охлаждаться. То обстоятельство, что эта реакция происходит при постоянной температуре, подтверждается правилом фаз для конденсированных систем. В момент появления первых кристаллов кристобалита в бинарной системе присутствуют три фазы:

$$P + F = C + 1,$$

$$3 + F = 2 + 1,$$

$$F = 0.$$

Это возможно только в инвариантной точке, а именно  $J$ .

Продолжение охлаждения системы приводит к дальнейшей кристаллизации кристобалита. При этом состав жидкости изменяется до тех пор, пока система не достигнет эвтектики  $A$ . В точке  $A$  энстатит и кристобалит кристаллизуются в эвтектических пропорциях до полного исчезновения жидкости.

## Тройные системы

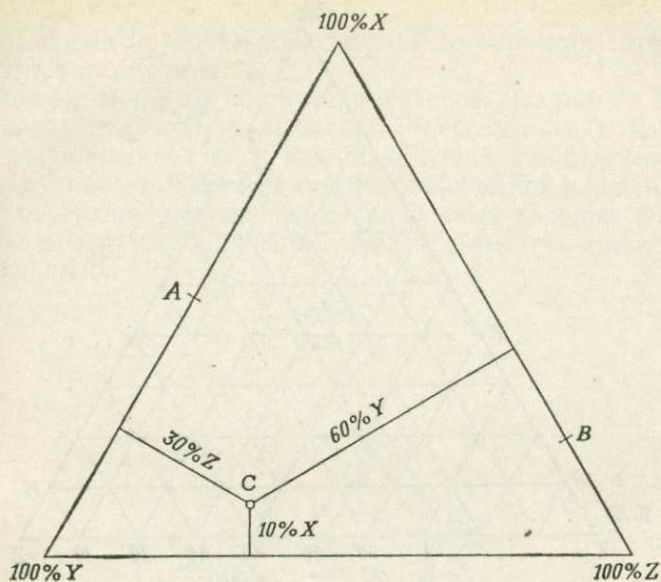
Для тройных систем характерно наличие трех компонентов, что вызывает необходимость изменения методики графического изображения их в координатах температуры и состава. Три компонента располагаются в вершинах треугольника, причем каждая вершина отвечает 100% одного из этих компонентов. Рассмотрим систему  $X—Y—Z$  (фиг. 13). Валовой состав бинарной системы в точке  $A$ , расположенной на стороне треугольника между  $X$  и  $Y$ , является смесью последних. Так как точка  $A$  находится на равном расстоянии от  $X$  и  $Y$ , она отвечает 50%  $X$  и 50%  $Y$ . Точка  $B$  характеризует систему, состоящую из 80%  $Z$  и 20%  $X$ .

Соотношение компонентов в тройной системе можно определить, опустив перпендикуляры из точки ее состава на каждую из сторон треугольника. При этом длина перпендикуляра пропорциональна процентному содержанию компонента, соответствующего вершине треугольника, находящейся против той стороны, на которую опущен перпендикуляр. Таким образом, система в точке  $C$  имеет следующий состав: 10%  $X$ , 60%  $Y$  и 30%  $Z$ . Более легкий путь определения состава показан на фиг. 14. Через точку  $C$  проводятся две линии, параллельные двум сторонам треугольника, которые пересекают третью сторону ( $XZ$ ), деля ее на три части. Видно, что длина отрезков соответствует относительному содержанию трех компонентов в точке  $C$ .

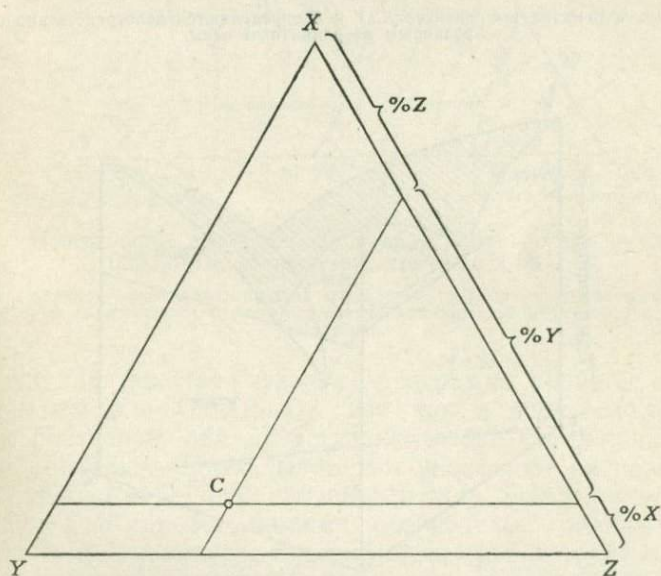
Для определения составов в тройных системах можно также воспользоваться специальной бумагой, разграфленной на правильные треугольники. Как показано на фиг. 15, точка  $C$  лежит на линии  $DE$ , параллельной основанию. В состав любой смеси на этой линии входит 10%  $X$ . Эта же точка  $C$  лежит на линии  $FG$ , параллельной правой стороне треугольника, и отвечает 60%  $Y$ . Нетрудно догадаться, что компонент  $Z$  в смеси составляет 30%, однако для проверки укажем, что точка  $C$  лежит на линии  $HI$ .

Координата температуры перпендикулярна треугольнику концентраций, т. е. поверхности чертежа. На фиг. 16 показана трехмерная пространственная модель системы в координатах состав — температура с изображением поверхности ликвидуса. Хотя такие модели для наглядности можно изготовить из дерева



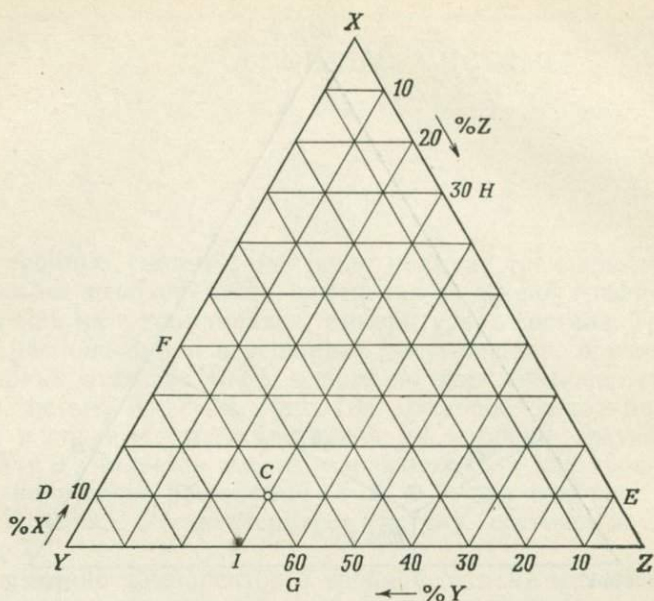


Фиг. 13. Треугольник составов, на котором показан метод определения или изображения состава  $C$  в пределах трехкомпонентной системы  $X-Y-Z$ .



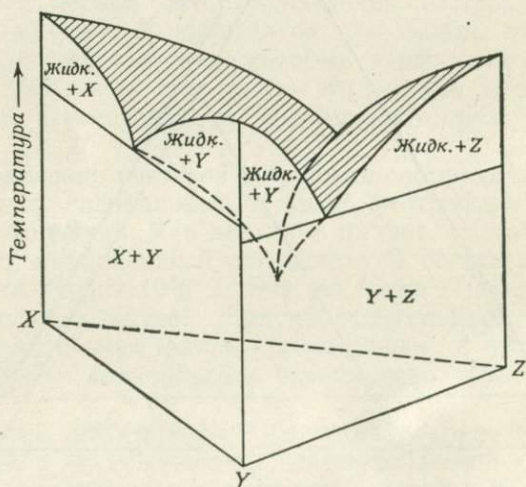
Фиг. 14. Определение состава для точки  $C$  методом проведения двух линий.

Через точку  $C$  проводятся две линии параллельно любым двум сторонам треугольника (здесь  $XY$  и  $YZ$ ). Пересекаясь с третьей стороной ( $XZ$ ), эти линии делят ее на три части, длины которых пропорциональны относительным количествам компонентов  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  в точке  $C$ .



Фиг. 15. Положение точки  $C$  в треугольнике, разграфленном на сеть более мелких треугольников.

Процентные количества компонентов  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  определяются непосредственно по градуированным координатным осям.

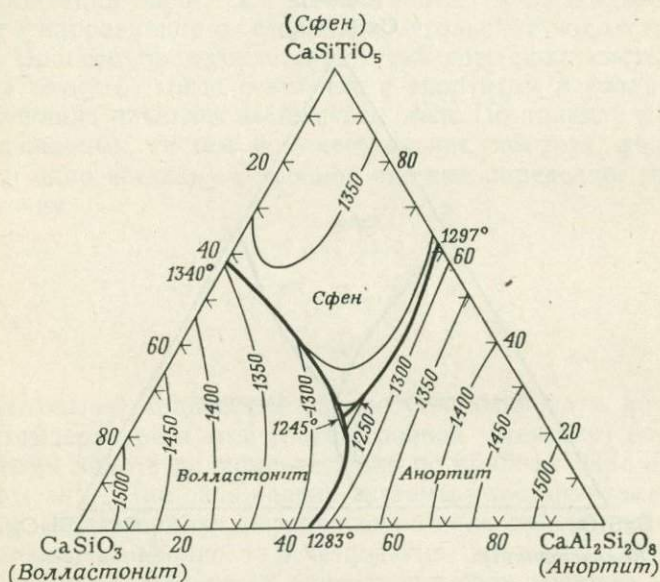


Фиг. 16. Модель тройной системы  $X$ — $Y$ — $Z$  в координатах температура—состав.

Каждая из трех вертикальных граней призмы представляет собой бинарную систему. Вверху показаны поверхности ликвидуса.

или гипса, они неудобны для детального изучения сотен исследуемых тройных систем.

Основные моменты построения фазовой диаграммы сводятся к указанию составов на плоскости треугольника и нанесению поверхностей ликвидуса с помощью линий равных температур (изотерм), как это делается на топографической карте. Границы между поверхностями ликвидуса различных твердых фаз наносятся на диаграмму жирными линиями, называемыми *пограничными кривыми*.



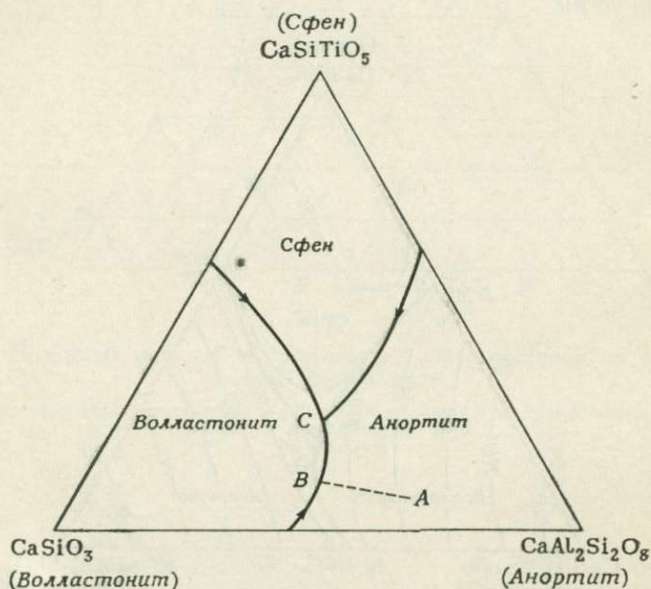
Фиг. 17. Поверхность ликвидуса тройной системы  $\text{CaSiO}_3\text{—CaSiTiO}_5\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , обозначенная изотермами [87].

Три поля первичной кристаллизации фаз разделены пограничными кривыми (толстые линии), которые пересекаются в точке, отвечающей минимальной температуре (тройная эвтектика).

На фиг. 17 показана фазовая диаграмма тройной системы  $\text{CaSiO}_3\text{—CaSiTiO}_5\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Так как в этой системе нет твердых растворов, она представляет собой комбинацию трех простых бинарных систем. Изотермы указывают на повышение температуры по мере приближения к точкам плавления этих трех компонентов. Жирными линиями обозначены границы между поверхностями ликвидуса, имеющими наклон к точке их пересечения, которая характеризуется наименьшей температурой. Кривизну пограничных кривых можно определить так же, как на топографической карте, по частоте пересечения их изотермами.

Пограничные кривые делят диаграмму на области, называемые *полями первичной кристаллизации фаз*, которые представляют собой поверхности ликвидуса для минералов, кристаллизующихся в системе. Например, из расплавов, составы которых на диаграмме попадают в поле сфена, в качестве первой фазы будет кристаллизоваться сфен.

Пограничные кривые могут рассматриваться как продолжение бинарных эвтектик в тройную систему. Три пограничные кри-



Фиг. 18. Путь кристаллизации жидкости состава *A* в тройной системе  $\text{CaSiO}_3$ — $\text{CaSiTiO}_5$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

вые пересекаются в точке с минимальной температурой, которая называется тройной эвтектикой. Для упрощения рассмотрения взаимоотношений при кристаллизации тройных систем на большинстве диаграмм изотермы не приводятся; направление уменьшения температуры обозначено стрелками на пограничных кривых. На фиг. 18 приводится фазовая диаграмма тройной системы, на которой изображены только пограничные кривые и поля первичной кристаллизации фаз. Жидкость состава *A* при охлаждении достигает поверхности ликвидуса в поле первичной кристаллизации анортита. Так как при этом начинает выделяться анортит, происходит обеднение остаточного расплава анортитовой составляющей, т. е. состав жидкости изменяется в направлении от точки анортита. Непрерывная кристаллизация

при падении температуры изменяет состав остаточного расплава от  $A$  до  $B$ . В точке  $B$  система достигает поля первичной кристаллизации волластонита, который начинает выделяться совместно с анортитом. Так как здесь присутствуют три фазы, согласно правилу фаз для конденсированных систем ( $P + F = C + 1$ ), должно установиться моновариантное равновесие ( $3 + F = 3 + 1$ , откуда  $F = 1$ ). Три фазы могут совместно существовать только вдоль линии, которая определяет пределы состава жидкости, т. е. вдоль пограничной кривой. По мере охлаждения расплава и кристаллизации анортита и волластонита состав жидкости изменяется в направлении от стороны треугольника волластонит—анортит. Процесс продолжается до тех пор, пока система не попадет в точку  $C$ ; тогда совместно с анортитом и волластонитом из расплава начинает выделяться сфен. По правилу фаз для конденсированных систем сосуществование четырех фаз (три твердые и одна жидкая) в тройной системе определяет инвариантную точку:

$$P + F = C + 1,$$

$$4 + F = 3 + 1,$$

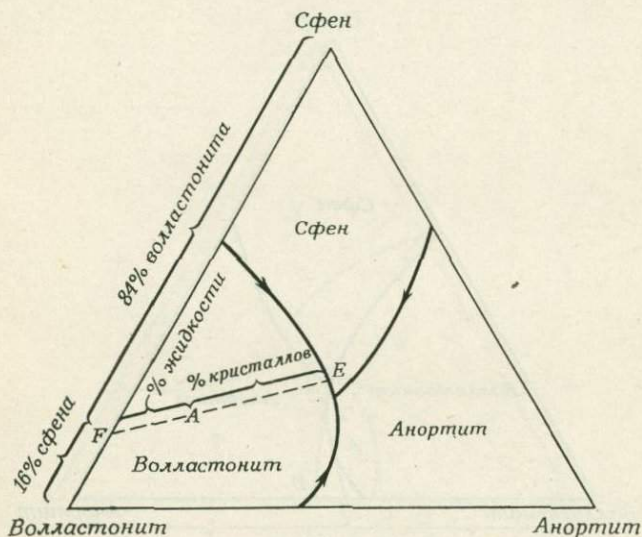
$$F = 0.$$

Относительные количества фаз могут варьировать, но их составы и температура в этой точке (тройной эвтектике) остаются постоянными вплоть до момента, пока по крайней мере одна из фаз не исчезнет. При охлаждении системы кристаллизация трех минералов (в пропорциях, определяемых положением эвтектики) продолжается до полного исчезновения жидкости. Эта диаграмма ничего не говорит об изменениях, происходящих в твердом состоянии. Различные типы таких диаграмм будут рассматриваться позднее.

Пользуясь правилом рычага, можно определить относительные количества и составы фаз, образующихся на различных стадиях кристаллизации или плавления. Рассмотрим жидкость состава  $A$  на фиг. 19. Она находится в пределах поля кристаллизации волластонита. В процессе охлаждения, когда температура расплава достигает поверхности ликвидуса, происходит выделение волластонита. Состав жидкости при этом обедняется волластонитовой составляющей. Степень изменения состава жидкости, безусловно, связана с количеством выделившегося волластонита. Предположим, что состав жидкости перемещается до точки  $B$ ; в таком случае расстояние  $AB$  пропорционально массе образовавшихся кристаллов волластонита, а расстояние между точкой  $C$  и исходным расплавом  $A$  пропорционально количеству



точки  $F$  на левой стороне треугольника. Так как эта точка расположена ближе к составу волластонита, то ясно, что при кристаллизации расплава его будет образовываться больше, чем сфена. Процентные количества каждой из двух кристаллизующихся фаз читаются на левой стороне треугольника, как это можно видеть на фиг. 20<sup>1</sup>. Между относительным количеством двух твердых фаз, которые кристаллизуются в какой-либо фиксированный момент, и относительным количеством твердых фаз, выделившихся ранее в процессе охлаждения расплава, сущест-



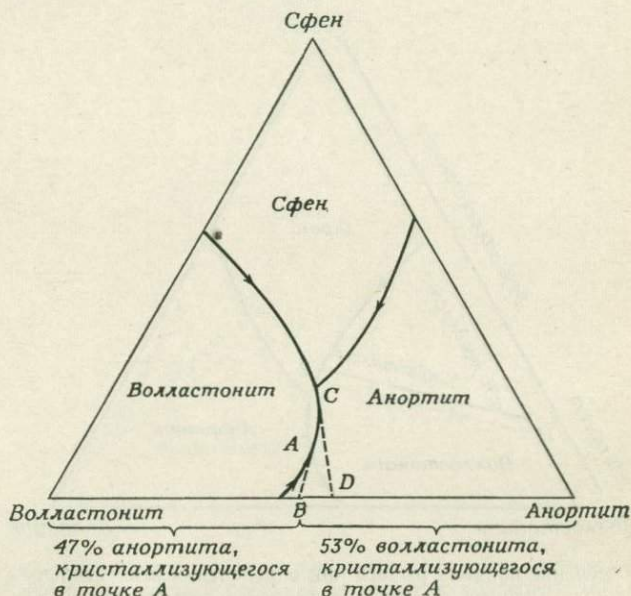
Фиг. 20. Применение правила рычага при определении относительных количеств жидкости и кристаллической массы и фазового состава последней для точки на пограничной кривой.

вует различие. Для выяснения его требуется произвести некоторые построения. Из жидкости состава  $A$  (фиг. 21) при охлаждении ее вдоль пограничной кривой между полями волластонита и анортита кристаллизуются обе эти фазы. Поскольку состав жидкости должен изменяться в зависимости от валового состава кристаллизующихся фаз, то касательная к пограничной кривой, проведенная от точки  $A$  до линии составов между волластони-

<sup>1</sup> Иначе процентные количества сфена, волластонита и жидкости определяются с помощью метода, проиллюстрированного на фиг. 14. Рассмотрим треугольник составов волластонит — сфен — жидкость  $E$  с расположенной внутри его точкой  $A$ . Через точку  $A$  проводятся линии, параллельные двум сторонам такого треугольника. Длины отрезков, на которые делится третья сторона, пропорциональны количествам волластонита, сфена и жидкости  $E$ .

том и анортитом, указывает на относительные количества фаз, выделяющихся в точке *A*. Их процентное соотношение характеризует положение точки *B* (приблизительно 47% анортита и 53% волластонита). Таким образом, направление касательной к пограничной кривой в каждой точке, отвечающей какому-либо составу жидкости, определяет относительное количество (в процентах) кристаллизующихся фаз.

Так как пограничные кривые не являются прямыми линиями, то по мере охлаждения расплава и перемещения его состава



Фиг. 21. Применение правила касательной для определения соотношения фаз, кристаллизующихся вдоль пограничной кривой.

Точка *B* указывает на пропорции фаз, кристаллизующихся из расплава состава *A*, а точка *D* — на пропорции фаз, кристаллизующихся из расплава состава *C*.

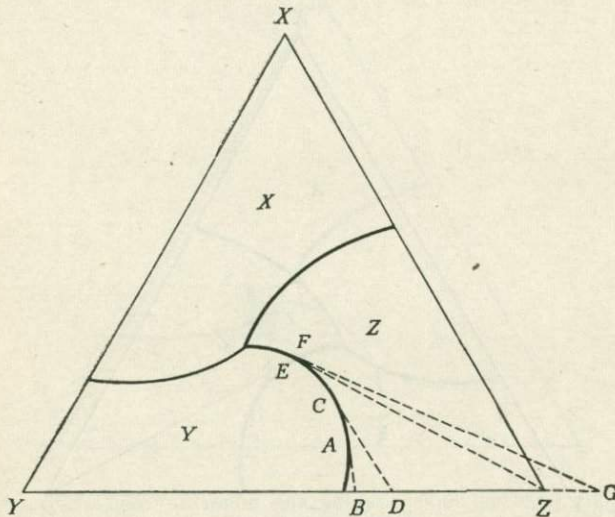
в направлении тройной эвтектики процентные отношения кристаллизующихся фаз будут изменяться. Для точки *C* (фиг. 21) процентные отношения волластонита и анортита будут определяться положением точки *D* (более высокое, чем в точке *B*, содержание анортита).

На примере гипотетической системы  $X-Y-Z^1$  (фиг. 22) разобран случай наиболее резкого изменения состава кристаллизующихся фаз вдоль пограничной кривой. Жидкость, отве-

<sup>1</sup> Гипотетическая система выбрана по той причине, что подобных простых систем, характерных для геологических процессов, обнаружить не удалось.



чающая по составу точке  $A$  на пограничной кривой между фазами  $Y$  и  $Z$ , будет кристаллизоваться с образованием фаз  $Y$  и  $Z$  в процентных отношениях, которые фиксируются положением касательной линии  $AB$  (около  $\frac{1}{3}Y$  и  $\frac{2}{3}Z$ ). Когда состав жидкости изменяется до точки  $C$ , процентные отношения выделяющихся фаз определяются положением точки  $D$  ( $Z$  преобладает над  $Y$ ). При охлаждении жидкости до точки  $E$  на пограничной кривой касательная, как видим, попадает непосредственно в вершину треугольника, что соответствует чистой



Фиг. 22. Определение характера пограничной кривой с помощью правила касательной.

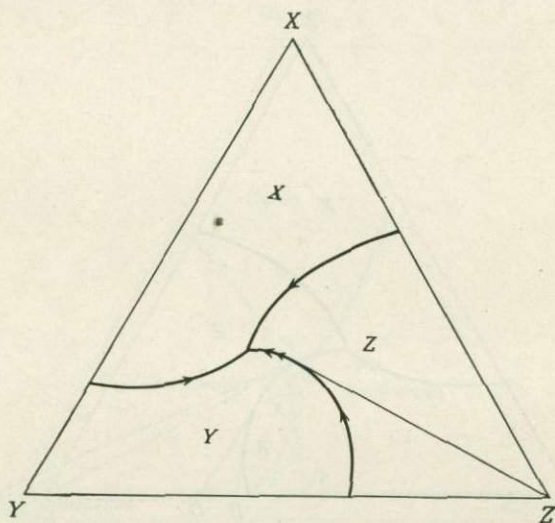
Та часть кривой, касательная к которой пересекает линию составов, является котектической; если же касательная пересекает продолжение линии составов, то такая часть пограничной кривой является перитектической.

фазе  $Z$ ; следовательно, из расплава выделяется только фаза  $Z$ , а фаза  $Y$  не кристаллизуется. При дальнейшем продвижении состава жидкости вдоль пограничной кривой до точки  $F$  касательная  $FG$  будет пересекать продолжение линии составов  $Y-Z$  за пределами треугольника, что говорит об одновременных процессах кристаллизации фазы  $Z$  и растворения части ранее выделившихся кристаллов фазы  $Y$ . Таким образом, форма и положение пограничной кривой позволяют определить не только те компоненты, которые выделяются из расплава, но и те, которые вновь в него вводятся<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Если касательную направить в противоположную сторону от  $F$  до пересечения с линией составов  $X-Y$ , то можно было бы предположить, что из

Следует различать пограничные кривые двух типов: 1) *котектическая кривая* (кривая вычитания) — часть пограничной кривой, вдоль которой происходит выделение кристаллического материала из расплава, и 2) *перитектическая (реакционная) кривая* — часть пограничной кривой, вдоль которой кристаллический материал одновременно выделяется и растворяется.

Котектическую кривую часто обозначают с помощью одной стрелки, а перитектическую кривую — с помощью сдвоенных стрелок, указывающих направление уменьшения температуры.



Фиг. 23. Котектические и перитектические кривые.

Котектические кривые принято обозначать одной стрелкой, а перитектические — сдвоенной.

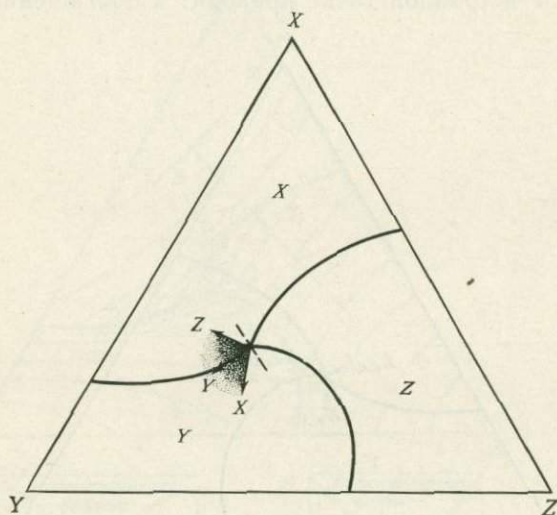
Эти кривые показаны на фиг. 23 для гипотетической системы  $X-Y-Z$ .

Общее правило определения этих двух типов кривых можно сформулировать следующим образом: если касательная, проведенная к пограничной кривой, пересекает сторону треугольника составов и из расплава выделяются две сосуществующие твердые фазы, то эта часть кривой является котектической; если же

расплава будут выделяться обе эти фазы. Однако, так как точка  $F$  не соприкасается с полем первичной кристаллизации  $X$ , фаза  $X$  не может существовать в твердом состоянии при рассматриваемых условиях температуры и состава. Таким же образом, если касательная  $FG$  пересекает сторону треугольника  $XZ$ , то это, казалось бы, могло означать одновременную кристаллизацию  $X$  и  $Z$ , что также невозможно, поскольку жидкость находится на границе полей  $Y$  и  $Z$ , и поэтому с ней могут сосуществовать только фазы  $Y$  и  $Z$ .

касательная к пограничной кривой пересекает продолжение соответствующей стороны треугольника, эта часть пограничной кривой представляет собой перитектическую кривую.

Вернемся к рассмотрению дальнейшего хода кристаллизации в системе  $X-Y-Z$ . По мере того как состав жидкости изменяется вдоль перитектической кривой, фаза  $Z$  будет выделяться из расплава с одновременным растворением в нем фазы  $Y$ . Постепенное изменение пропорций ранее закристаллизованных



Фиг. 24. Использование векторов для установления реакции, происходящей в инвариантной точке.

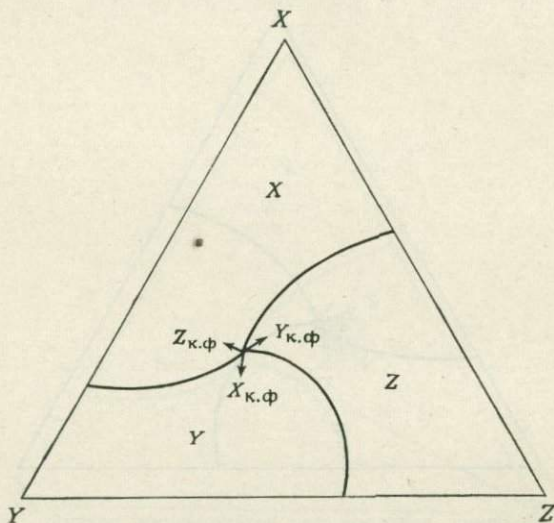
Векторы указывают на предполагаемое направление изменения состава расплава в инвариантной точке. Векторы, направленные от точек состава твердых фаз ( $X$  и  $Z$ ), указывают на то, что в процессе кристаллизации расплава жидкость обедняется этими компонентами. Вектор, направленный к точке состава твердой фазы ( $Y$ ), указывает на растворение рассматриваемой фазы. Каждый вектор говорит либо о растворении, либо о кристаллизации фазы. Направление изменения состава жидкости определяется путем сложения векторов и находится в пределах затененной области. Так как в инвариантной точке расплав обладает фиксированным составом, изображенные на данной фигуре соотношения, которые предполагают изменение состава расплава, невозможны.

Фаз происходит таким образом, что отношение  $Z/Y$  возрастает. Перед нами стоит вопрос, что же происходит в точке минимума. Является ли эта точка тройной эвтектикой или нет? Понятно, что фаза  $X$  начинает кристаллизоваться только в случае достижения поля ее первичной кристаллизации; но будут ли кристаллы  $Y$  продолжать растворяться или же в точке минимума  $Y$  начнет вновь кристаллизоваться?

Прежде всего следует заметить, что так как в точке минимума сосуществуют три твердые и одна жидкая фазы, она должна быть тройной инвариантной точкой; однако состав

жидкости не может изменяться и одновременно находиться в равновесии с тремя твердыми фазами. Этот вопрос может быть решен проведением векторов из точки минимума.

На фиг. 24 разбирается вариант, когда фазы  $X$  и  $Z$  кристаллизуются, а фаза  $Y$  растворяется. Векторы  $X$  и  $Z$  показывают, что при кристаллизации из расплава фаз  $X$  и  $Z$  должна наблюдаться тенденция изменения состава жидкости в направлении от точек  $X$  и  $Z$ . Вектор  $Y$  показывает, что растворение в расплаве фазы  $Y$  в тройной точке приводит к обогащению ею жид-



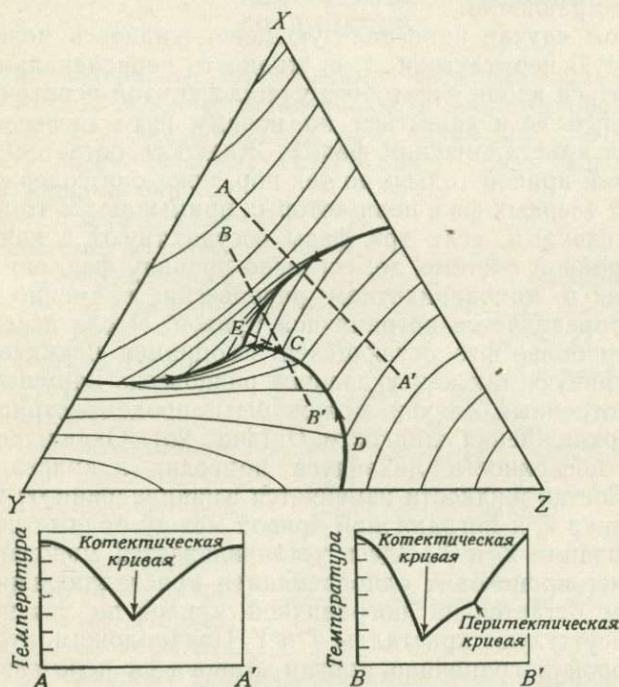
Фиг. 25. Расположение векторов, указывающее на кристаллизацию фаз  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  в инвариантной точке.

Так как векторы сбалансированы (таким образом, что не происходит никаких изменений состава расплава), подобная реакция в инвариантной точке отвечает действительности; к. ф. — кристаллизующаяся фаза.

кости. Таким образом, все векторы, характеризующие тенденцию изменения состава жидкости, лежат по одну сторону от пунктирной линии, проведенной через точку минимума. Это означает, что состав расплава будет изменяться в пределах затененной области в зависимости от процентных отношений кристаллизующихся или растворяющихся фаз  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ . Однако, как отмечалось ранее, точка минимума является инвариантной, т. е. жидкая фаза в ней характеризуется постоянным составом. Следовательно, такой вариант исключается.

На фиг. 25 показано расположение векторов при одновременной кристаллизации трех фаз  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , предполагающее изменение состава жидкости в направлении всех трех вершин  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ .

В этом случае векторы могут быть сбалансированы таким образом, что состав жидкости, как и требует правило фаз, останется без изменения. Следовательно, в подобной системе первоначально происходит выделение кристаллов  $Y$ , которые затем частично растворяются в условиях равновесной кристаллизации вдоль перитектической кривой и на конечном этапе



Фиг. 26. Диаграмма тройной системы  $X-Y-Z$  с изотермами.

Внизу показаны два сечения вдоль линий  $AA'$  и  $BB'$ . Котектическая кривая образует термическую «долину», тогда как перитектическая кривая характеризуется лишь изменением наклона поверхности ликвидуса.

вновь начинают выделяться в точке тройной эвтектики. Если подобный тип реакции происходит в процессе магматической кристаллизации, изучение ее конечных продуктов в обычных петрографических шлифах может привести исследователя к ошибочному заключению, что в процессе «нормального» охлаждения расплава имело место некоторое повышение температуры. В действительности перитектические реакции довольно распространены в сложных системах, что позднее будет рассмотрено вновь.

В связи с рассмотрением этой системы следует обратить внимание на кривизну выпуклых поверхностей ликвидуса. На фиг. 26

показаны гипотетические изотермы в системе  $X-Y-Z$ . Поверхности ликвидуса, примыкающие к котектической кривой, поднимаются вверх по обе стороны (см. сечение  $AA'$ ). Сечение  $BB'$  в отличие от  $AA'$  показывает, что перитектическая кривая не совпадает с температурным минимумом, т. е. ликвидусные поля по обе стороны от кривой перитектики наклонены в одном и том же направлении.

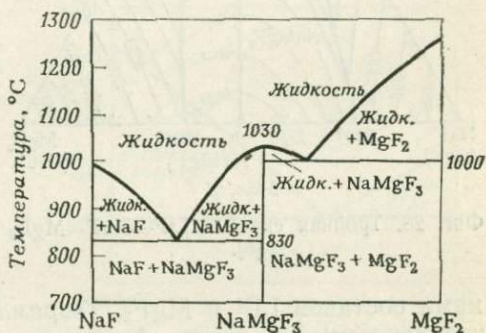
В таком случае кристаллизующаяся жидкость может покидать кривую перитектики, т. е. жидкость первоначально может перемещаться вдоль некоторого участка кривой перитектики, затем покинуть ее и двигаться по новому пути (пересекая поле первичной кристаллизации фазы). Жидкость остается на перитектической кривой только до тех пор, пока она содержит кристаллы тех твердых фаз, поля которых примыкают к этой кривой; другими словами, если три фазы сосуществуют в конденсированной тройной системе, то, согласно правилу фаз, они должны находиться в моновариантном равновесии, а именно в таком, которое определяется пограничной кривой. После исчезновения одной или более фаз остающаяся ассоциация покидает пограничную кривую, так как указанное равновесие нарушается.

Рассмотренный случай может быть продемонстрирован на примере охлаждения жидкости  $D$  (фиг. 26). Охлаждение жидкости до поверхности ликвидуса приводит к кристаллизации фазы  $Z$ . Состав жидкости изменяется в направлении от вершины треугольника  $Z$  к пограничной кривой между полями первичной кристаллизации  $Z$  и  $Y$ . Здесь устанавливается моновариантное равновесие; происходит одновременная кристаллизация  $Z$  и  $Y$ , а расплав остается на пограничной кривой до тех пор, пока в нем присутствуют кристаллы  $Z$  и  $Y$ . Предположим, что в точке  $C$ , в которой пограничная кривая становится перитектической, все кристаллы в результате неравновесного процесса, такого, как отделение путем декантации, удаляются из расплава. Моновариантное равновесие нарушается, и охлаждающаяся жидкость не реагирует с ранее образованными кристаллами  $Y$ . Этот процесс аналогичен происходящему при обычном охлаждении жидкости исходного состава  $C$  до перитектической (реакционной) кривой в точке  $C$ . Касательная к перитектической кривой в точке  $C$  показывает, что кристаллизоваться может только одна фаза —  $Z$ . Так как фаза  $Y$ , которая могла бы перейти в расплав, отсутствует, то состав последнего при этом изменяется в направлении от вершины треугольника  $Z$  до точки  $E$ , пересекая при этом поле первичной кристаллизации  $Z$ . В точке  $E$  система достигает поля первичной кристаллизации  $X$ ; так как состав жидкости с этого момента изменяется вдоль пограничной кривой, наблюдается совместная кристаллизация фаз  $X$  и  $Z$  вплоть до тройной эвтектики, где к ним присоединяется фаза  $Y$ .

Как было отмечено, процесс декантации является неравновесным. Однако жидкость может оставить перитектическую кристальную, кристаллизуясь в равновесных условиях, что будет показано на последующих примерах.

### КОНГРУЭНТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ

Многие интересные для геолога тройные системы значительно сложнее и содержат несколько промежуточных соединений, по-разному ведущих себя при плавлении. Хотя система  $\text{NaF—LiF—MgF}_2$  не представляет какого-либо геологического интереса, однако она иллюстрирует такой случай. В этой системе в дополнение к трем конечным членам образуется промежуточное двойное соединение состава  $\text{NaMgF}_3$ . На фиг. 27 показана бинарная система  $\text{NaF—MgF}_2$  с промежуточной, конгруэнтно плавящейся фазой  $\text{NaMgF}_3$ . Тройная система с поверхностями ликвидуса, изображенными изотермами, показана на фиг. 28. Первое, на что следует обратить



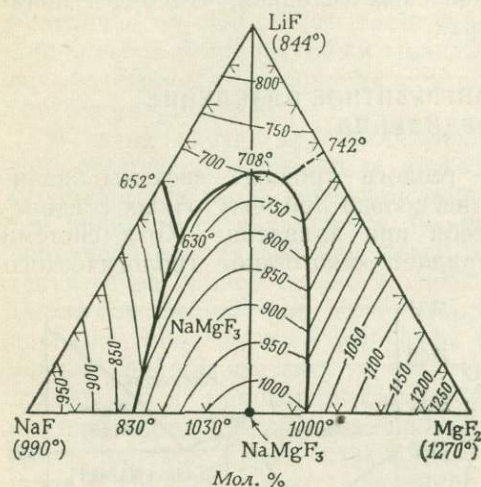
Фиг. 27. Бинарная система  $\text{NaF—MgF}_2$  [8].

Промежуточное соединение  $\text{NaMgF}_3$  плавится конгруэнтно с образованием жидкости идентичного состава.

внимание в сложных тройных системах, это на природу пограничных кривых — их тип и наклон. В случае когда диаграмма без изотерм, как показано на фиг. 29, эти характеристики могут быть получены с помощью теоремы Алькемаде. *Линия Алькемаде* — это прямая линия, соединяющая точки составов двух фаз, первичные поля кристаллизации которых имеют общую пограничную кривую. Линии Алькемаде соединяют точки составов таких фаз, которые стабильно сосуществуют, и называются иначе «линиями сосуществования», или реже «равновесными температурными барьерами»<sup>1</sup> [143]. Например, поля первичной кристаллизации  $\text{LiF}$  и  $\text{NaF}$  разделены пограничной кривой  $AB$ . Следовательно, сторона треугольника составов, соединяющая  $\text{LiF}$  и  $\text{NaF}$ , является линией Алькемаде. Подобным же образом, так как поля первичной кристаллизации  $\text{LiF}$  и  $\text{NaMgF}_3$  пересе-

<sup>1</sup> Линию Алькемаде называют также соединительной линией, бинадалью Нода, или конодой. — *Прим. перев.*

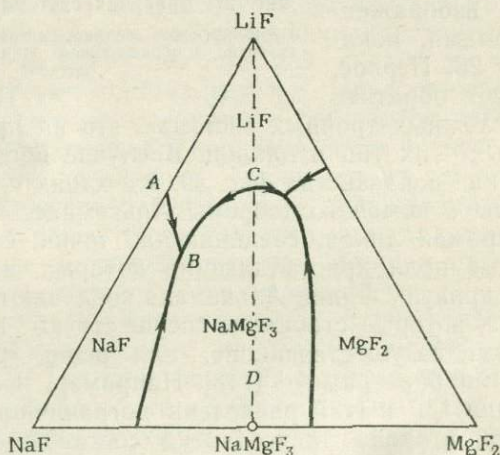
каются общей пограничной кривой, существует линия Алькемаде, проведенная через треугольник от точки состава  $\text{LiF}$  до  $\text{NaMgF}_3$ .



Фиг. 28. Тройная система  $\text{LiF-NaF-MgF}_2$  [8].

ками составов  $\text{LiF}$  и  $\text{MgF}_2$ . Теорема Алькемаде устанавливает, что пересечение линии Алькемаде с соответствующей погра-

Из этого следует, что поскольку в пределах рассматриваемого треугольника составов существуют пять пограничных кривых, то должно быть также пять линий Алькемаде. Ими являются линии  $\text{LiF-NaF}$ ,  $\text{LiF-NaMgF}_3$ ,  $\text{LiF-MgF}_2$ ,  $\text{NaF-NaMgF}_3$  и  $\text{NaMgF}_3\text{-MgF}_2$ . Если пограничные кривые и линии Алькемаде относятся к одним и тем же фазам, их называют соответствующими друг другу; пограничная кривая между полями первичной кристаллизации фаз  $\text{LiF-MgF}_2$  соответствует линии Алькемаде между точ-



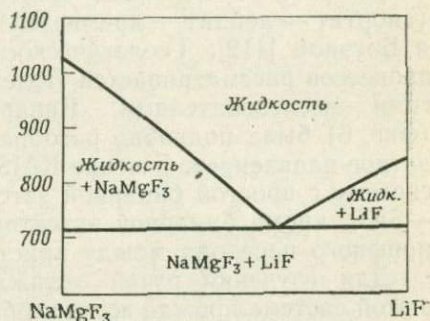
Фиг. 29. Поля первичной кристаллизации и пограничные кривые с указанием направления наклона в тройной системе  $\text{LiF-NaF-MgF}_2$ .

ничной кривой происходит в точке температурного максимума на этой кривой. С помощью этой простой теоремы можно обоз-



начить направление уменьшения температуры на пограничных кривых. Точки составов  $\text{LiF}$  и  $\text{NaF}$  соединяются линией Алькемаде; ей соответствует пограничная кривая  $AB$ , общая для полей первичной кристаллизации фаз  $\text{LiF}$  и  $\text{NaF}$ . Согласно теореме Алькемаде пересечение этой пограничной кривой с соответствующей ей линией Алькемаде определяет положение температурного максимума на пограничной кривой; таким образом, на кривой  $AB$  температурный максимум находится в точке  $A$ , а стрелка на кривой должна быть направлена к точке  $B$ , указывая на наклон пограничной кривой от точки  $A$  к точке  $B$ .

Подобным образом стрелки, указывающие на направление падения температуры, можно нанести и на другие пограничные кривые. Наиболее интересной деталью диаграммы, несомненно, является точка  $C$ , в которой внутренняя линия Алькемаде  $\text{LiF}-\text{NaMgF}_3$  пересекает соответствующую ей пограничную кривую между полями первичной кристаллизации  $\text{LiF}$  и  $\text{NaMgF}_3$ . Так как эта точка отвечает температурному максимуму, пограничная кривая должна опускаться в двух направлениях от точки пересечения  $C$ . Таким образом, сложная диаграмма в действительности может быть представ-



Фиг. 30. Бинарная система  $\text{NaMgF}_3-\text{LiF}$ , построенная на основании положения изотерм в тройной системе  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{MgF}_2$  (фиг. 28).

лена двумя простыми тройными подсистемами  $\text{NaF}-\text{LiF}-\text{NaMgF}_3$  и  $\text{LiF}-\text{MgF}_2-\text{NaMgF}_3$ . Пути кристаллизации и плавления в пределах этих подсистем подобны рассмотренным ранее для простых тройных систем. Исключение составляет только путь кристаллизации и плавления вдоль линии Алькемаде  $\text{LiF}-\text{NaMgF}_3$ . Жидкость  $D$  при охлаждении пересекает поверхность ликвидуса поля первичной кристаллизации фазы  $\text{NaMgF}_3$  и начинает кристаллизоваться. Состав жидкости изменяется в направлении от точки состава  $\text{NaMgF}_3$  до тех пор, пока не будет достигнута точка перегиба  $C$  на пограничной кривой. Здесь происходит одновременная кристаллизация  $\text{LiF}$  и  $\text{NaMgF}_3$ . Поскольку состав исходной жидкости попал точно на линию Алькемаде между этими соединениями, не наблюдается никакой тенденции дальнейшего изменения состава жидкости вдоль пограничной кривой в сторону одной или другой тройной эвтектики в тройных подсистемах. Весь дальнейший процесс кристаллизации происходит при температуре  $C$ , до тех пор пока

вся масса не будет представлять собой кристаллический продукт, состоящий из  $\text{LiF}$  и  $\text{NaMgF}_3$ . На первый взгляд кажется, что инвариантная точка  $C$  не соответствует условиям правила фаз, требующим для инвариантности в тройной системе присутствия четырех фаз. Но это недоразумение разрешается, как только мы заметим, что в действительности  $\text{LiF}$ — $\text{NaMgF}_3$  составляют простую бинарную систему в пределах более сложной тройной (фиг. 30). Эвтектическая точка в этой бинарной системе является точкой перегиба  $C$  в тройной системе.

### ИНКОНГРУЭНТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

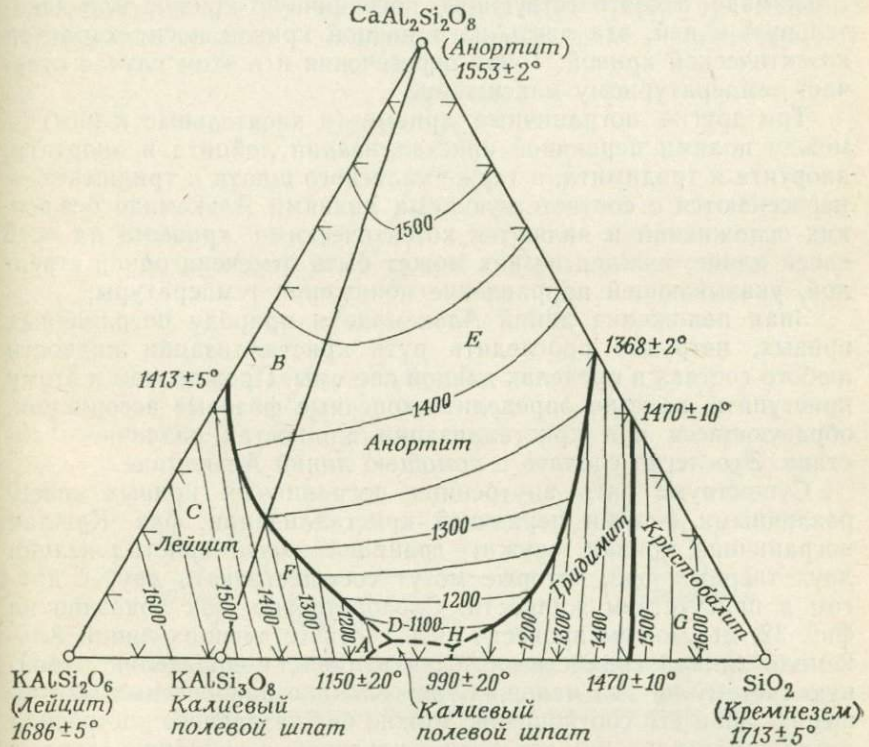
На фиг. 31 показана система  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ — $\text{SiO}_2$  (анортит — лейцит — кремнезем), впервые описанная Шерером и Боуэном [112]. Геологическое значение протекающих в ней процессов рассматривается Йодером и Тилли [143], а также другими исследователями. Бинарная система  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ — $\text{SiO}_2$  (фиг. 6) была подробно фазобрана ранее в разделе «Инконгруэнтное плавление». Сечение  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  характеризует систему с простой бинарной эвтектикой; в сечении  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{SiO}_2$ , кроме бинарной эвтектики, наблюдается явление полиморфного перехода между кристобалитом и тридимитом.

Для изучения путей охлаждения и плавления жидкостей в этой системе прежде всего необходимо нанести на пограничные кривые стрелки, указывающие направление уменьшения температуры. Заметим, что пограничная кривая между кристобалитом и тридимитом изотермична. Ни на одной стадии кристаллизация не идет вдоль этой линии, так что ее присутствие на диаграмме просто указывает на полиморфный переход (без твердых растворов в какой-либо фазе).

Для того чтобы охарактеризовать пограничные кривые, необходимо использовать теорему Алькемаде. Здесь мы встретимся с некоторыми трудностями. Из диаграммы видно, что короткая пограничная кривая между полями первичной кристаллизации лейцита и калиевого полевого шпата не пересекает линию Алькемаде, соединяющую точки составов этих минералов. Для получения точки пересечения линия Алькемаде должна быть продолжена до точки  $A$ . Правило касательной, описанное ранее (стр. 48), для этого случая может быть записано в следующем виде: *если пограничная кривая или касательная, проведенная к пограничной кривой, пересекает не соединительную линию Алькемаде, а ее продолжение, то такая кривая является перитектической, а не котектической*. Так как касательная к любой точке рассматриваемой пограничной кривой пересекает только продолжение линии Алькемаде, она является перитектической, или реакционной, кривой. Любая пограничная кривая,

продолженная в тройную систему от точки бинарной перитектики, такой, как *A*, первоначально всегда носит характер перитектической кривой, а в дальнейшем при изменении своего направления может перейти в котектическую кривую.

Дополнительную сложность в эту систему вносит пограничная кривая между анортитом и калиевым полевым шпатом. Она



Фиг. 31. Система CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>—KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—SiO<sub>2</sub> [113].

не пересекает линию Алькемаде между указанными минералами. Такое пересечение фиксируется при продолжении пограничной кривой (а не линии Алькемаде). Точка пересечения соответствует температурному максимуму; при этом температура вдоль пограничной кривой уменьшается с удалением от нее. Так как все касательные, проведенные к такой пограничной кривой, пересекают соответствующую соединительную линию Алькемаде, то она является котектической и обозначается одной стрелкой в нужном направлении.

Суммируем случаи, когда линия Алькемаде и соответствующая пограничная кривая не пересекаются:

1. Если для пересечения с касательными, проведенными к соответствующей пограничной кривой, линия Алькемаде должна быть продолжена, то такая пограничная кривая или ее часть является перитектической. Точка пересечения отвечает температурному максимуму.

2. Если для пересечения требуется продолжить не линию Алькемаде, а соответствующую пограничную кривую или касательную к ней, эта часть пограничной кривой носит характер котектической кривой. Точка пересечения и в этом случае отвечает температурному максимуму.

Три другие пограничные кривые (и касательные к ним) — между полями первичной кристаллизации лейцита и анортита, анортита и тридимита, а также калиевого шпата и тридимита — пересекаются с соответствующими линиями Алькемаде без всяких осложнений и являются котектическими кривыми на всей своей длине; каждая из них может быть отмечена одной стрелкой, указывающей направление понижения температуры.

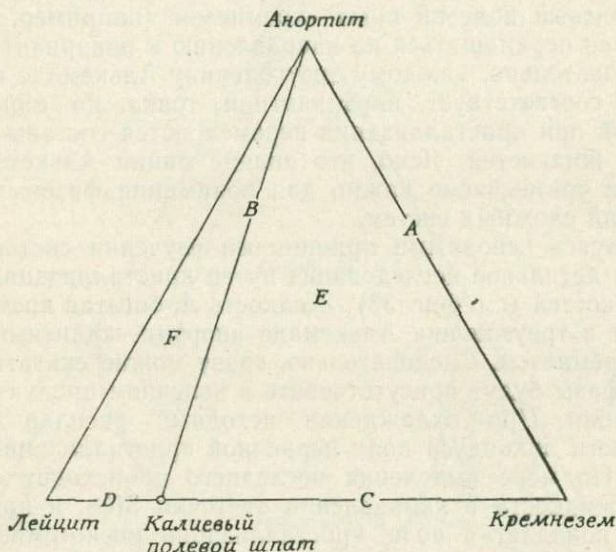
Зная положение линий Алькемаде и природу пограничных кривых, нетрудно проследить путь кристаллизации жидкости любого состава в пределах данной системы. Прежде, чем к этому приступить, полезно определить конечные фазовые ассоциации, образующиеся при кристаллизации жидкостей различного состава. Это легко сделать с помощью линий Алькемаде.

Существуют пять внутренних пограничных кривых между различными полями первичной кристаллизации фаз. Каждая пограничная кривая служит границей полей кристаллизации двух твердых фаз, которые могут сосуществовать друг с другом в присутствии жидкости. Следовательно, как показано на фиг. 32, мы можем провести пять соответствующих линий Алькемаде (линий совместности); эти линии подразделяют тройную систему на два меньших треугольника равновесных соотношений. Зная эти соотношения, можно без детального построения путей кристаллизации установить конечную ассоциацию твердых фаз, которые выделяются из жидкости любого состава в пределах системы.

Жидкость, исходный состав которой попадает на линию Алькемаде, будет кристаллизоваться с образованием двух твердых фаз, составы которых соединяет эта линия. Например, при охлаждении жидкости состава *A*, попадающей на соединительную линию анортит—кремнезём, конечным продуктом кристаллизации является смесь анортита и тридимита. Подобным же образом жидкость состава *B*, находящаяся на линии Алькемаде анортит—калиевый полевой шпат, будет кристаллизоваться с образованием смеси этих двух фаз. Из жидкости состава *C* будут выделяться калиевый полевой шпат и тридимит, а состава *D* — лейцит и калиевый полевой шпат; ассоциация лей-

цита и полиморфных модификаций кремнезема невозможна в условиях равновесия, поскольку между этими фазами не существует линии Алькемаде.

Линии Алькемаде образуют два треугольника; в вершинах каждого из них располагаются три твердые фазы, которые могут сосуществовать с жидкостью. Любая жидкость, например *E*, соответствующая по составу внутренней части треугольника Алькемаде анортит — калиевый полевой шпат — кремнезем, бу-



Фиг. 32. Расположение линий Алькемаде в системе  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2$ . Вспомогательные треугольники, на которые расчленяют систему линии Алькемаде, используются для определения ассоциации кристаллических фаз.

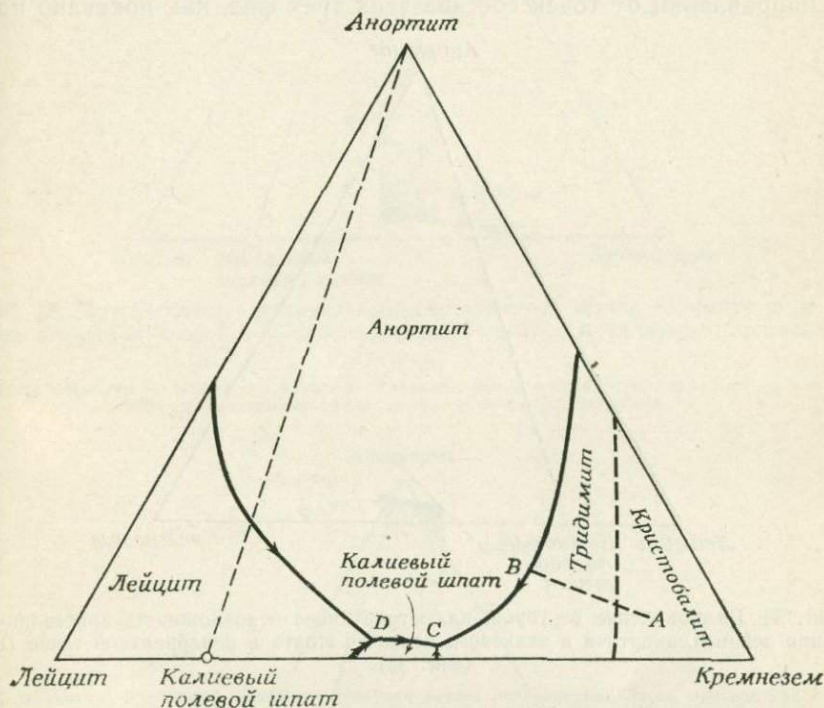
дет кристаллизоваться с образованием этих трех твердых фаз. Из жидкости состава *F* при остывании будут выделяться лейцит, анортит и калиевый полевой шпат.

Возвращаясь к рассмотрению поверхностей ликвидуса в этой тройной системе (фиг. 31), мы можем с уверенностью сказать, что из расплавов состава *B* и *C* будут кристаллизоваться лейцит, анортит и калиевый полевой шпат. Состав жидкостей при кристаллизации будет изменяться так же, как в ранее разобранных системах. Анализ равновесных соотношений в системе позволяет установить конечные составы этих жидкостей. Каждый из двух расплавов, образующих в качестве конечных продуктов кристаллизации анортит, лейцит и калиевый полевой шпат, должен меняться таким образом, чтобы стать соответствующим

этим трем фазам. На диаграмме есть только одна точка, в которой жидкость может сосуществовать с тремя упомянутыми кристаллическими фазами. Это инвариантная точка *D*, где пересекаются поля первичной кристаллизации лейцита, анортита и калиевого полевого шпата. Точка *D* отвечает конечному составу любой жидкости, если валовой состав системы находится в пределах треугольника Алькемаде анортит—лейцит—калиевый полевой шпат. Подобным же образом состав произвольно выбранной жидкости в пределах треугольника Алькемаде анортит—калиевый полевой шпат—кремнезем (например, *E*, *F* или *G*) должен перемещаться по направлению к инвариантной точке *H*. Следовательно, каждому треугольнику Алькемаде в тройной системе соответствует инвариантная точка, по направлению к которой при кристаллизации перемещаются составы всех возможных жидкостей. Ясно, что знание линий Алькемаде и их сущности чрезвычайно важно для понимания фазовых взаимоотношений сложных систем.

Пользуясь основными принципами изучения систем, можно провести детальное исследование путей кристаллизации различных жидкостей (см. фиг. 33). Жидкость *A*, богатая кремнеземом, попадает в треугольник Алькемаде анортит—калиевый полевой шпат—кремнезем. Следовательно, сразу можно сказать, что все эти три фазы будут присутствовать в конечном продукте ее кристаллизации. При охлаждении исходный расплав достигает поверхности ликвидуса поля первичной кристаллизации кристобалита. По мере выделения последнего происходит смещение состава жидкости в направлении от точки  $\text{SiO}_2$ , и при  $1470^\circ\text{C}$  система попадает в поле кристаллизации низкотемпературной модификации кремнезема—тридимита. В условиях равновесия (в действительности довольно необычных для данной системы) весь ранее выделившийся кристобалит переходит в тридимит; одновременно происходит дополнительная кристаллизация последнего, а состав жидкости продолжает изменяться таким образом, что фигуративная точка движется в направлении от вершины  $\text{SiO}_2$  и в конечном счете оказывается в точке *B*, находящейся на границе с полем первичной кристаллизации анортита. Здесь одновременно выделяются анортит и тридимит в то время, как состав жидкости перемещается вдоль пограничной кривой к точке *C*, в которой начинается совместная кристаллизация анортита, тридимита и калиевого полевого шпата в эвтектической пропорции, продолжающаяся вплоть до полного исчезновения жидкой фазы. Заметим, что эти три фазы были предсказаны заранее. Относительные количества их могут быть определены, исходя из положения исходной точки *A* в треугольнике анортит—калиевый полевой шпат—кремнезем, и не зависят от положения точки тройной эвтектики.

Прежде чем детально исследовать пути кристаллизации жидкостей, составы которых находятся в треугольнике Алькемаде лейцит—анортит—калиевый полевой шпат и смещаются к инвариантной точке  $D$ , следует определить функцию этой точки. Она не является минимумом (эвтектике отвечает точка  $C$ ), так как вдоль пограничной кривой  $DC$  происходит падение температуры, направленное от точки  $D$ . Поскольку пограничная кри-



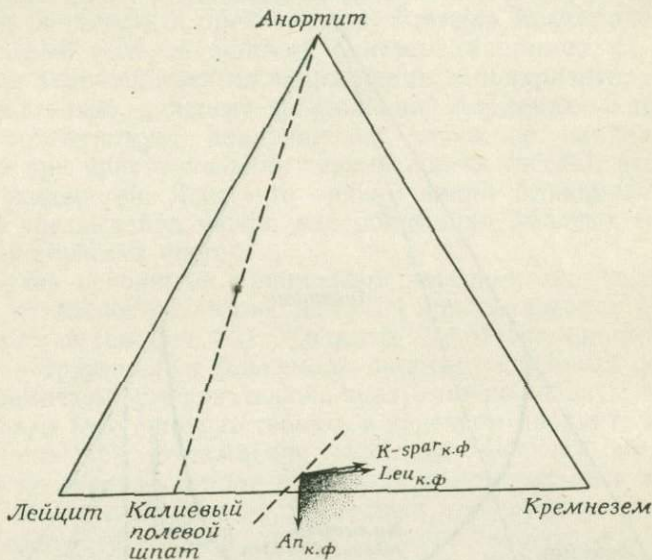
Фиг. 33. Путь кристаллизации жидкости состава  $A$ , завершающейся образованием смеси анортита, калиевого полевого шпата и тридимита.

вая носит вспомогательный характер, точка  $D$  называется *вспомогательной реакционной точкой*<sup>1</sup>. Заметим, что в этой точке должны сосуществовать четыре фазы, так как поле жидкости соприкасается с полями первичной кристаллизации лейцита, анортита и калиевого полевого шпата. Поскольку такая точка является инвариантной, любая возможная в ней реакция должна протекать при постоянном составе жидкой фазы. Вспомним, что в инвариантных точках возможны только такие реакции,

<sup>1</sup> Или точкой двойного спуска.— *Прим. перев.*

при которых изменяется соотношение фаз, но не их состав или число. Какого же типа реакция может иметь место в точке  $D$ ?

Предположим, что эта точка подобна эвтектической и, следовательно, характеризуется одновременной кристаллизацией трех фаз. Проверим этот вариант путем построения векторов (как это было сделано ранее на стр. 52). Если кристаллизуются три твердые фазы, то состав жидкости имеет тенденцию изменяться в направлении от точек состава этих трех фаз, как показано на



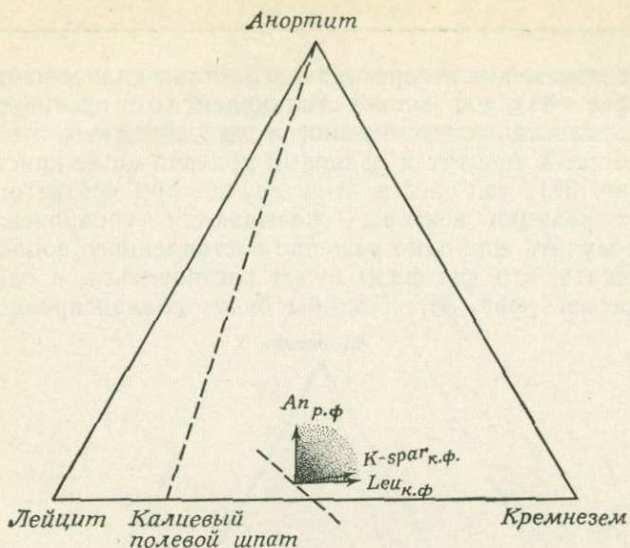
Фиг. 34. Расположение векторов, иллюстрирующее невозможность кристаллизации лейцита, анортита и калиевого полевого шпата в инвариантной точке  $D$  (фиг. 33).

Так как векторы не сбалансированы, состав расплава не может оставаться постоянным, что противоречит правилу фаз; к. ф. — кристаллизующаяся фаза.

фиг. 34. В этом случае векторы невозможно сбалансировать таким образом, чтобы жидкость оставалась в точке  $D$ . Так как все векторы расположены с правой стороны пунктирной линии, состав жидкости должен изменяться в пределах затененной области. Следовательно, предположение, что точка  $D$  является эвтектической, не отвечает действительности.

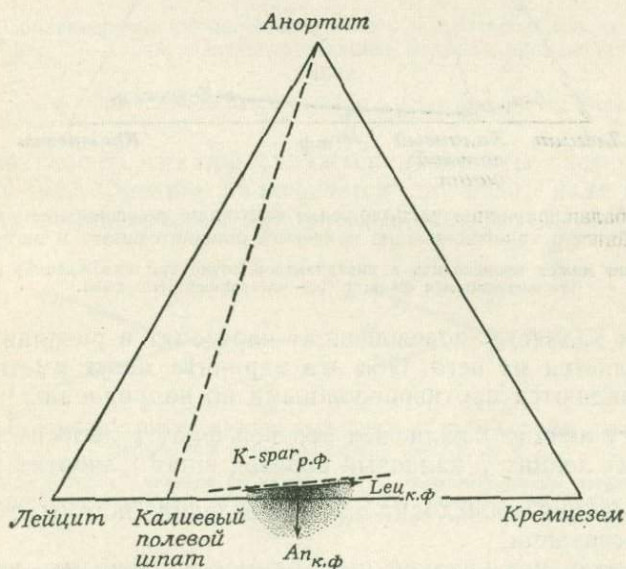
Рассмотрим случай (фиг. 35) совместного выделения из расплава лейцита и калиевого полевого шпата и растворения анортита (вектор анортита при этом должен быть направлен к точке его состава). Однако и в этом случае векторы не могут быть сбалансированы так, чтобы состав жидкости оставался в точке  $D$ . Предположив возможность кристаллизации анортита и лей-





Фиг. 35. Другой случай неправильного расположения векторов, предполагающий плавление анортита и кристаллизацию лейцита и калиевого полевого шпата.

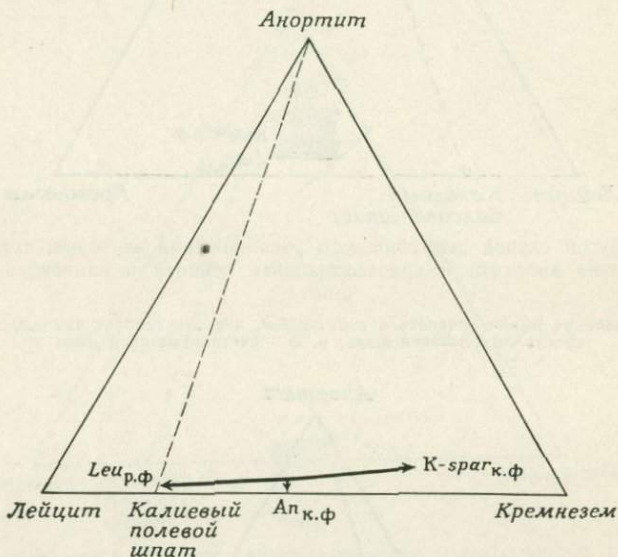
Состав расплава не может оставаться постоянным, как это требует правило фаз; к. ф.— кристаллизующаяся фаза; р. ф.— растворяющаяся фаза.



Фиг. 36. Случай неправильного расположения векторов, предполагающий растворение калиевого полевого шпата и кристаллизацию анортита и лейцита.

Состав жидкости также не остается постоянным, как это требует правило фаз; к. ф.— кристаллизующаяся фаза; р. ф.— растворяющаяся фаза.

цита с одновременным переходом в расплав калиевого полевого шпата (фиг. 36), мы вновь сталкиваемся с противоречиями. Вопрос решается положительно, если допустить, что лейцит растворяется, а анортит и калиевый полевой шпат кристаллизуются (фиг. 37), так как в этом случае при соответствующих скоростях реакций векторы оказываются уравновешенными. Можно получить еще одно решение поставленного вопроса, если предположить, что две фазы будут растворяться, а одна кристаллизоваться (фиг. 38); векторы будут сбалансированы, если



Фиг. 37. Сбалансированное расположение векторов, указывающее на плавление лейцита и кристаллизацию калиевого полевого шпата и анортита.

Такая реакция может происходить в инвариантной точке при охлаждении; к. ф.— кристаллизующаяся фаза; р. ф.— растворяющаяся фаза.

анортит и калиевый полевой шпат переходят в расплав, а лейцит выделяется из него. Оба эти варианта могут иметь место, так как являются противоположными по направлению<sup>1</sup>:

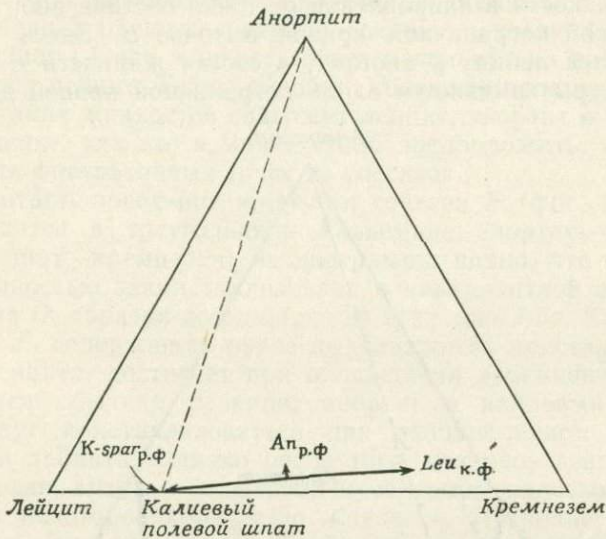
- (1) лейцит ↑ калиевый полевой шпат ↓ анортит ↓ ,  
 (2) лейцит ↓ калиевый полевой шпат ↑ анортит ↑ .

Первая реакция происходит при охлаждении системы, вторая — при ее нагревании.

К счастью, нет никакой необходимости проводить такое детальное определение типа реакции, протекающей в реакционной

<sup>1</sup> Стрелки, направленные вверх, указывают на плавление фазы; стрелки, направленные вниз, говорят о ее кристаллизации.

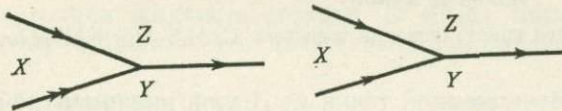
точке, так как существует общее правило, которое позволяет быстрее решить этот вопрос. На фиг. 39 показана реакционная точка и три смежных поля первичной кристаллизации  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ .



Фиг. 38. Сбалансированное положение векторов, противоположное изображенному на фиг. 37, характеризующее реакцию, которая происходит при нагревании.

к. ф.— кристаллизующаяся фаза; р. ф.— растворяющаяся фаза.

Правило гласит, что при охлаждении системы частичному или полному растворению подвергается та фаза, поле первичной кристаллизации которой находится между двумя вспомога-



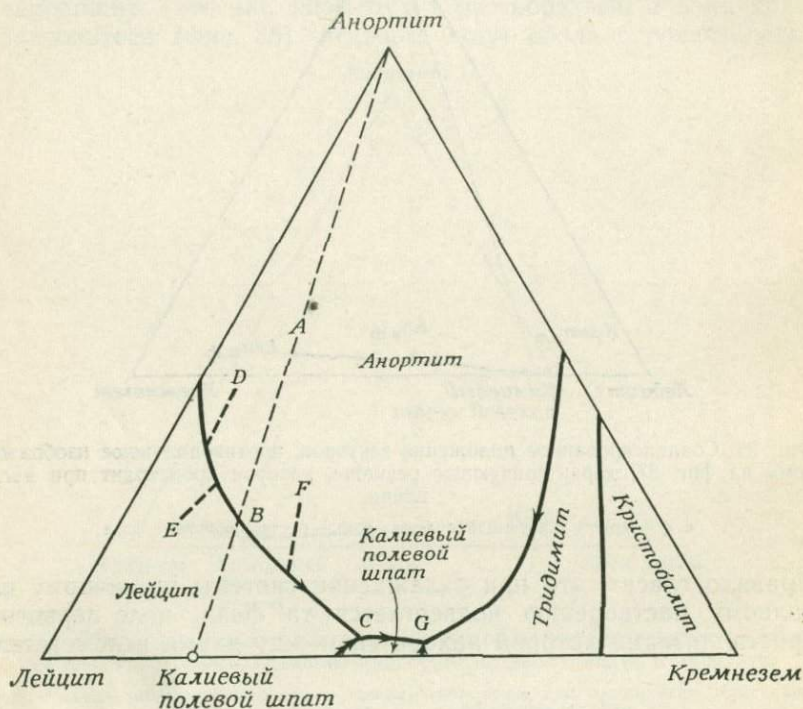
Фиг. 39. Вспомогательные реакционные точки с обозначением смежных полей первичной кристаллизации фаз  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ .

Фаза  $X$ , поле которой расположено между двумя вспомогательными пограничными кривыми, в процессе охлаждения в реакционной точке частично или полностью исчезает, тогда как  $Y$  и  $Z$  кристаллизуются.

ными пограничными кривыми; в данном случае такой фазой является  $X$ . При нагревании наблюдается обратная картина.

Конечными продуктами кристаллизации жидкости  $A$  (фиг. 40), состав которой попадает на линию Алькемаде между

анортитом и калиевым полевым шпатом, должны быть эти две фазы. Охлаждение такой жидкости прежде всего приводит к кристаллизации анортита, сопровождающейся изменением состава жидкости в направлении от точки состава анортита к коктетической пограничной кривой в точке *B*. Здесь совместно выделяются лейцит и анортит, а состав жидкости с падением температуры изменяется вдоль пограничной кривой до вспомо-



Фиг. 40. Пути кристаллизации в системе  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2$  [113].

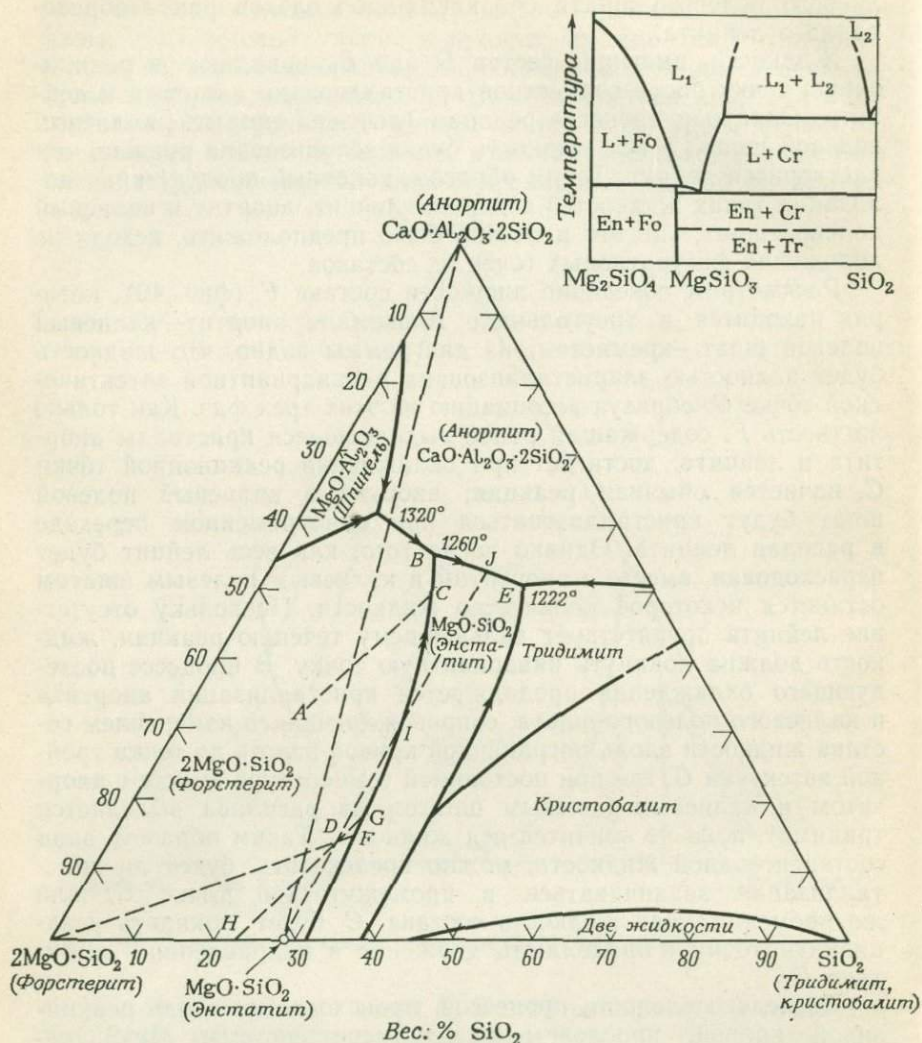
гательной реакционной точки *C*. В этой инвариантной точке должна иметь место рассмотренная ранее реакция (лейцит  $\uparrow$  калиевый полевой шпат  $\downarrow$  анортит  $\downarrow$ ), протекающая при постоянной температуре с потерей системой определенного количества тепла. Так как конечными продуктами кристаллизации жидкости исходного состава *A* должны быть анортит и калиевый полевой шпат, можно предсказать, что реакция в инвариантной точке будет идти до тех пор, пока не растворится весь лейцит; как только исчезнут последние кристаллы лейцита, жидкость (количество которой в процессе реакции уменьшается) также будет исчерпана. Этот процесс приводит к ассоциации анортита и ка-

лиевого полевого шпата без каких-либо следов ранее образованного лейцита.

Жидкости, имеющие состав  $D$  или  $E$ , попадают в реакционную точку после совместной кристаллизации анортита и лейцита. Однако в процессе реакции (лейцит  $\uparrow$  анортит  $\downarrow$  калиевый полевой шпат  $\downarrow$ ) вся жидкость будет использована прежде, чем растворится лейцит. Таким образом, конечный продукт кристаллизации таких жидкостей содержит лейцит, анортит и калиевый полевой шпат, как это и можно было предположить, исходя из положения фигуративных точек их составов.

Рассмотрим поведение жидкости состава  $F$  (фиг. 40), которая находится в треугольнике Алькемаде анортит—калиевый полевой шпат—кремнезем; из диаграммы видно, что жидкость будет полностью закристаллизована в инвариантной эвтектической точке  $G$ , образуя ассоциацию из этих трех фаз. Как только жидкость  $F$ , содержащая ранее выделившиеся кристаллы анортита и лейцита, достигнет при охлаждении реакционной точки  $C$ , начнется обычная реакция; анортит и калиевый полевой шпат будут кристаллизоваться при одновременном переходе в расплав лейцита. Однако после того, как весь лейцит будет израсходован, вместе с анортитом и калиевым полевым шпатом останется некоторое количество жидкости. Поскольку отсутствие лейцита препятствует дальнейшему течению реакции, жидкость должна покинуть инвариантную точку. В процессе последующего охлаждения продолжается кристаллизация анортита и калиевого полевого шпата, сопровождающаяся изменением состава жидкости вдоль пограничной кривой вплоть до точки тройной эвтектики  $G$ , где при постоянной температуре вместе с анортитом и калиевым полевым шпатом из расплава выделяется тридимит, пока не кончится вся жидкость. Таким образом, зная состав исходной жидкости, можно предсказать, будет ли кристаллизация заканчиваться в промежуточной точке  $C$ , или же промежуточная жидкость состава  $C$  будет покидать реакционную точку и продолжать движение в направлении к эвтектике  $G$ .

Последовательность процессов, происходящих вдоль реакционной кривой, проследим на примере системы  $Mg_2SiO_4$ — $CaAl_2Si_2O_8$ — $SiO_2$  (фиг. 41). Эта система не может рассматриваться как тройная, так как содержит поле шпинели  $MgAl_2O_4$ , состав которой нельзя выразить с помощью комбинации трех исходных компонентов треугольника. Она является частным разрезом более сложной системы ( $CaO$ — $MgO$ — $Al_2O_3$ — $SiO_2$ ). Подобные примеры будут разобраны позднее. Игнорируя поле первичной кристаллизации шпинели (и его пограничные кривые), рассмотрим остальные пограничные кривые в соответствии с правилом Алькемаде. Отметим также, что пироксен — энстатит



Фиг. 41. Пути кристаллизации в псевдотерной системе  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—SiO}_2$ .

На диаграмме бинарного сечения  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—SiO}_2$  показано инконгруэнтное плавление  $\text{MgSiO}_3$  [1]. L — жидкость; Fo — форстерит; En — энстатит; Cr — кристобалит; Tr — тридимит.

( $\text{MgSiO}_3$ ) плавится инконгруэнтно, с разложением на форстерит и жидкость, как это иллюстрирует бинарная система в верхнем правому углу листа, и что пограничная кривая между полями первичной кристаллизации энстатита и форстерита является,

следовательно, перитектической (реакционной) кривой, а не котектической (кривой вычитания).

Жидкость, исходный состав которой лежит в пределах треугольника Алькемаде форстерит—энстатит—анортит, в равновесных условиях должна кристаллизоваться с образованием этих трех фаз. Следовательно, будем исходить из предположения, что жидкость состава *A* полностью закристаллизуется, находясь в реакционной вспомогательной точке *B*, где все эти три фазы стабильно сосуществуют с жидкостью. Охлаждение жидкости состава *A* до поверхности ликвидуса приводит к кристаллизации форстерита; при этом состав остаточной жидкости перемещается в направлении от вершины треугольника  $Mg_2SiO_4$  до тех пор, пока не достигнет реакционной кривой в точке *C*. Здесь начнет кристаллизоваться энстатит, тогда как форстерит будет растворяться в результате реакции с жидкостью, состав которой изменяется вдоль реакционной кривой. Некоторое количество энстатита образуется из расплава, а некоторое — за счет реакции жидкости с ранее выделившимся форстеритом. Во вспомогательной реакционной точке *B* к процессам кристаллизации энстатита и одновременного перехода в расплав форстерита присоединяется процесс кристаллизации анортита, однако запас остаточной жидкости будет израсходован ранее, чем израсходуется весь форстерит. Конечный продукт, таким образом, будет содержать три твердые фазы.

Любая жидкость, имеющая исходный состав внутри треугольника Алькемаде энстатит—кремнезем—анортит, должна полностью кристаллизоваться в точке тройной эвтектики *E* с образованием соответствующих трех минералов.

Охлаждение жидкости *D* приводит к выделению форстерита и одновременному смещению состава жидкости к точке *F* на реакционной кривой. Миновав точку *F*, состав жидкости изменяется вдоль реакционной кривой. При этом кристаллизуется энстатит, а количество форстерита за счет его реакции с жидкостью и растворения уменьшается. Так как первоначально выделилось небольшое количество форстерита (отрезок *DF*), реакция завершается полным его исчезновением в точке *I*, где жидкость содержит только кристаллы энстатита. В связи с тем что реакционные соотношения здесь уже отсутствуют и моновариантное равновесие нарушается, жидкость может покинуть реакционную кривую. В процессе непрерывной кристаллизации энстатита фигуративная точка состава остаточной жидкости движется через поле первичной кристаллизации этого минерала, удаляясь от точки его состава  $MgSiO_3$ . Так продолжается до момента достижения котектической кривой в точке *J*. Далее при совместной кристаллизации энстатита и анортита состав жидкости смещается вдоль пограничной кривой к тройной эвтектике *E*. В этой

инвариантной точке происходит совместная кристаллизация энстатита, анортита и тридимита до полного исчезновения жидкости.

Проследим последовательность кристаллизации жидкости  $D$  более детально. На первом ее этапе образуется форстерит. Одновременно с этим происходит изменение состава жидкости по направлению к реакционной кривой до точки  $F$ . Так как кристаллизуется только один форстерит, точки  $F$ ,  $D$  и точка состава форстерита  $Mg_2SiO_4$  должны лежать на одной прямой. Пока состав жидкости изменяется в соответствии с реакционной кривой, она содержит кристаллы форстерита и энстатита. Пропорции этих двух твердых фаз можно определить по методике, описанной ранее на стр. 47. Для установления соотношения кристаллических фаз, соответствующих жидкости состава  $G$  на реакционной кривой, необходимо провести прямую линию через точки  $G$  и  $D$  до пересечения ее с линией Алькемаде этих двух фаз. Такое пересечение происходит в точке  $H$ , положение которой определяет состав кристаллизующихся фаз. Поскольку точка  $H$  находится ближе к энстатиту, чем к форстериту, в общей массе выделяющихся кристаллов энстатит составляет большую часть. В процессе перемещения состава жидкости вдоль реакционной кривой происходит постепенное увеличение количества энстатита и уменьшение форстерита; в точке  $I$  форстерит полностью исчезает; это подтверждается тем, что прямая, проведенная через точки  $I$  и  $D$ , попадает в точку состава энстатита  $MgSiO_3$ . Так как форстерит в точке  $I$  отсутствует, непрерывная кристаллизация энстатита приводит к смещению состава остаточной жидкости в направлении от точки  $MgSiO_3$ . При этом в точке  $J$  он доходит до котектической кривой и затем попадает в тройную эвтектику  $E$ .

Положение точки, в которой жидкость покидает реакционную (перитектическую) кривую, может быть определено заранее. Для этого необходимо провести прямую линию от точки состава инконгруэнтно плавящегося соединения (в данном случае  $MgSiO_3$ ) через точку исходной жидкости ( $D$ ) до пересечения ее с реакционной кривой ( $I$ ). В случае когда проведенная таким образом линия не пересекается с реакционной кривой, жидкость остается на этой кривой вплоть до перитектической точки.

#### РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ ТОЧКА

Предположим, что в гипотетической системе  $X$ — $Y$  (фиг. 42) существует промежуточное соединение  $XY_2$ , стабильное при низких температурах, а при нагревании распадающееся в твердом состоянии с образованием двух фаз —  $X$  и  $Y$ . В процессе даль-



нейшего нагревания системы соединения  $X$  и  $Y$  плавятся обычным образом.

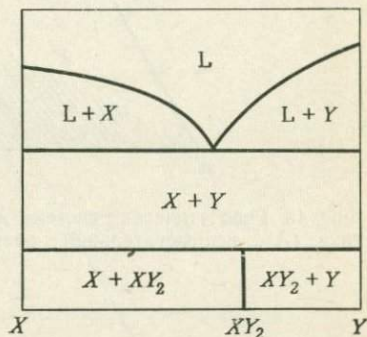
При добавке третьего компонента, например  $Z$  (фиг. 43), температуры ликвидусов в тройной системе могут оказаться значительно ниже верхнего температурного предела устойчивости  $XU_2$ , так что соединение  $XU_2$  будет стабильно существовать в присутствии жидкости. Анализ характера пограничных кривых показывает, что в системе имеются три типа инвариантных точек. Мы уже имеем представление о реакции, происходящей и в тройной эвтектике ( $A$ ), и во вспомогательной реакционной точке ( $B$ ).

Теперь рассмотрим, что представляет собой точка  $C$ , отвечающая максимальной температуре для  $XU_2$  и называемая *распределительной реакционной точкой*. Отметим, что, отражая процесс охлаждения, одна пограничная кривая подходит к точке  $C$ , а две другие выходят из нее.

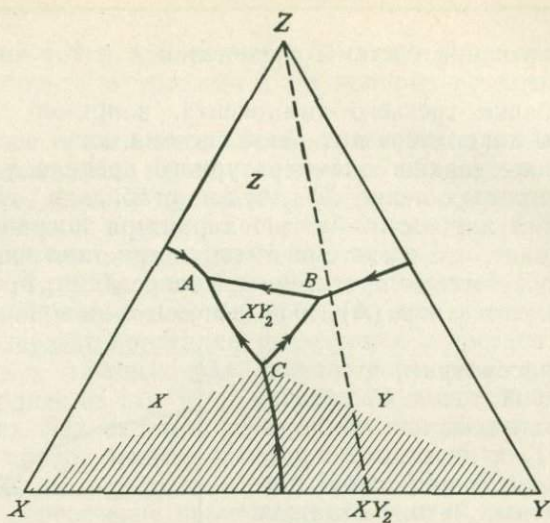
При охлаждении жидкость достигает распределительной реакционной точки только в том случае, если ее исходный состав находится в пределах заштрихованного поля (фиг. 43). Из такой жидкости будет первоначально выделяться одна фаза, а при дальнейшем ее перемещении вдоль котектической кривой (кривой вычитания) происходит одновременная кристаллизация фаз  $X$  и  $Y$ . В момент достижения жидкостью распределительной точки  $C$  начнется выделение фазы  $XU_2$ , поскольку точка  $C$  находится на границе поля первичной кристаллизации  $XU_2$ . Так как  $C$  является инвариантной точкой, то состав жидкости не изменяется до тех пор, пока не исчезнут одна или более фаз. В этой точке можно было бы предположить следующие реакции:

- (а)  $X \downarrow \quad Y \downarrow \quad XU_2 \downarrow$
- (б)  $X \downarrow \quad Y \uparrow \quad XU_2 \downarrow$
- (в)  $X \uparrow \quad Y \downarrow \quad XU_2 \downarrow$
- (г)  $X \uparrow \quad Y \uparrow \quad XU_2 \downarrow$

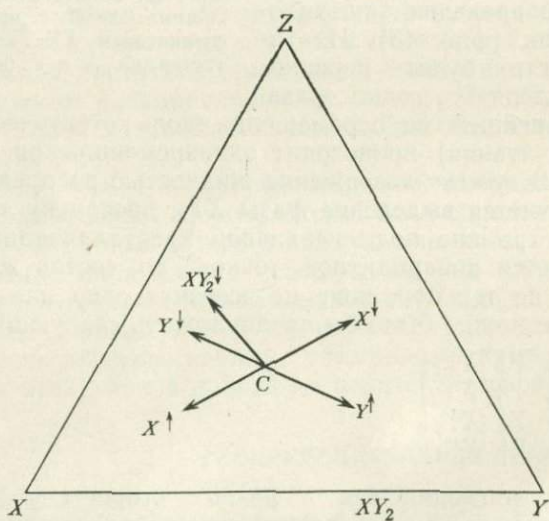
Векторы, расходящиеся в разные стороны из точки  $C$  на фиг. 44, показывают направления изменения состава жидкости в результате частных реакций кристаллизации или растворения каждого соединения. В случае когда одновременно с  $XU_2$  выделяются либо одна, либо сразу две фазы  $X$  и  $Y$ , различные



Фиг. 42. Гипотетическая бинарная система  $X—Y$  с промежуточным соединением  $XU_2$ , которое разлагается на  $X$  и  $Y$  без плавления.



Фиг. 43. Гипотетическая система  $X-Y-Z$ , на которой показаны тройная эвтектика ( $A$ ), вспомогательная реакционная точка ( $B$ ) и распределительная точка ( $C$ ).

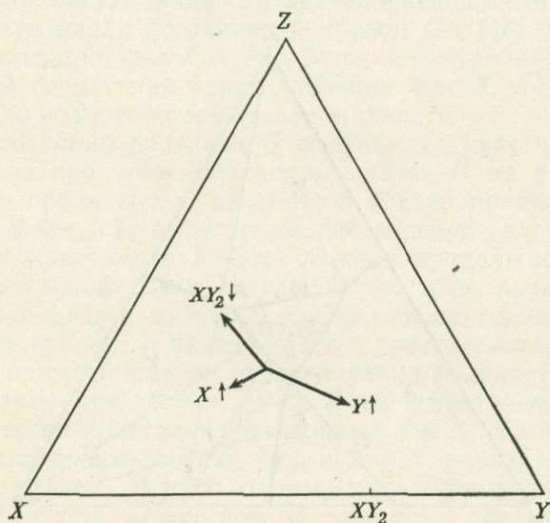


Фиг. 44. Диаграмма, иллюстрирующая расположение векторов в распределительной точке  $C$  (фиг. 43).

Векторы показывают все возможные реакции и их влияние на состав жидкости.

тенденции изменения состава жидкости невозможно сбалансировать так, чтобы сохранялся ее постоянный состав. Существует только одна возможность, позволяющая составу жидкости оставаться в инвариантной точке до тех пор, пока реакция не дойдет до конца,— это растворение в расплаве некоторого количества обеих фаз  $X$  и  $Y$  при одновременной кристаллизации  $XU_2$  (фиг. 45).

Внимательное рассмотрение перемещения векторов показывает, что относительные количества каждой из фаз, как выделяющихся из расплава, так и растворяющихся в нем, постоянны



Фиг. 45. Правильное расположение векторов, характеризующее реакцию в распределительной точке.

(являясь функцией их состава и положения распределительной реакционной точки в системе); другими словами, относительные пропорции твердых фаз, выделенных из расплава или переведенных в расплав в распределительной реакционной точке, не зависят от соотношения ранее образовавшихся кристаллических продуктов. Из этого следует, что от соотношения кристаллических фаз к моменту достижения распределительной реакционной точки зависит, какая из фаз ( $X$  или  $Y$ ) израсходуется полностью в процессе реакции.

Краткое изучение системы в целом (фиг. 46) показывает, что ее можно подразделить на два треугольника сосуществования равновесных фаз. Жидкость, находящаяся в треугольнике  $X-Z-XU_2$ , охлаждаясь, кристаллизуется с образованием  $X$ ,  $Z$  и  $XU_2$ ; конечная жидкость должна иметь состав  $A$  (точка



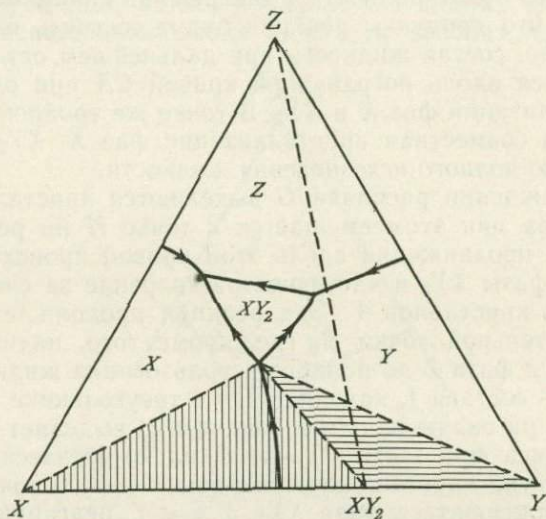
$XU_2$  кристаллизуется, а  $X$  и  $Y$  растворяются. Относительные пропорции ранее выделившихся кристаллов определяются по правилу рычага (положением точки  $F$  между вершинами треугольника  $X$  и  $Y$ ). Длины  $X-F$  и  $F-Y$  соответственно пропорциональны количествам закристаллизовавшихся фаз  $Y$  и  $X$ . Но  $F$  лежит также между точками составов соединений  $X$  и  $XU_2$ ; длины отрезков  $X-F$  и  $F-XU_2$  указывают на относительные пропорции фаз  $XU_2$  и  $X$  после того, как реакция в распределительной точке будет полностью завершена. Таким образом мы установили, что продукты реакции будут состоять из  $X$  и  $XU_2$ , следовательно, состав жидкости при дальнейшем остывании будет смещаться вдоль пограничной кривой  $CA$  при одновременной кристаллизации фаз  $X$  и  $XU_2$ . В точке же тройной эвтектики наблюдается совместная кристаллизация фаз  $X$ ,  $XU_2$  и  $Z$ , происходящая до полного исчезновения жидкости.

При охлаждении расплава  $G$  выделяются кристаллы  $Y$ , состав расплава при этом смещается к точке  $H$  на реакционной кривой. При продвижении вдоль этой кривой происходит кристаллизация фазы  $XU_2$  и частичное растворение за счет реакции с расплавом кристаллов  $Y$ . Эта реакция продолжается вплоть до вспомогательной точки  $B$ , где, кроме того, начинает кристаллизоваться фаза  $Z$  до полного использования жидкости.

Жидкость состава  $I$ , находящаяся в треугольнике Алькемаде  $X-Z-XU_2$ , при охлаждении первоначально выделяет кристаллы  $Y$ , перемещаясь при этом к точке  $E$  на котектической кривой. Далее совместно кристаллизуются фазы  $X$  и  $Y$ . В точке  $C$  начинает кристаллизоваться фаза  $XU_2$ , а  $X$  и  $Y$ , реагируя с расплавом, растворяются. Вопрос о том, какая же фаза,  $X$  или  $Y$ , исчерпается первой, можно решить, пользуясь правилом рычага. Линия, проведенная от распределительной реакционной точки  $C$  через точку исходного состава  $I$ , пересекает сторону треугольника в точке  $J$ . Эта точка расположена между составами  $X$  и  $Y$ , а также между составами  $XU_2$  и  $Y$ ; ее положение на участке  $X-Y$  определяет пропорции фаз  $X$  и  $Y$ , кристаллизующихся в то время, когда жидкость движется по направлению к реакционной точке (отрезки  $JY$  и  $XJ$ ). Положение же точки  $J$  на участке  $XU_2-Y$  указывает на соотношения фаз  $XU_2$  и  $Y$  на последней стадии реакции, происходящей в реакционной точке (отрезки  $JY$  и  $JXU_2$ ). Таким образом, можно использовать правило рычага для определения относительных пропорций твердых фаз, существующих на начальных и конечных стадиях реакции, происходящей в распределительной реакционной точке.

Когда реакция доходит до конца, жидкость содержит фазы  $Y$  и  $XU_2$ ; такая жидкость должна изменять свой состав вдоль пограничной кривой по направлению к точке  $B$ , в то время как в процессе реакции фаза  $XU_2$  будет кристаллизоваться, а фаза

$Y$  растворяться в расплаве. Зная из положения исходного состава  $I$ , что жидкость должна перемещаться к точке тройной эвтектики  $A$ , можно заключить, что она покидает реакционную кривую. И действительно, она оставляет ее, когда полностью исчезнет фаза  $Y$ . Точка  $K$ , в которой это происходит, определяется линией, проведенной от  $XU_2$  через исходный состав  $I$  до реакционной кривой, или по методу трехфазного треугольника, уже описанного на стр. 72. Когда состав жидкости достигнет



Фиг. 47. Использование правила рычага для определения пути изменения состава жидкости при прохождении через распределительную точку.

Жидкости, исходные составы которых попадают в область с горизонтальной штриховкой, перемещаются от распределительной точки вправо, а жидкости, исходные составы которых находятся в области с вертикальной штриховкой, следуют по левостороннему пути. Рычаги, проведенные от распределительной точки через точки исходного состава до бинарной стороны  $XU$ , указывают на состав твердых фаз, образующихся после прохождения распределительной точки.

точки  $K$ , она продолжает выделять фазу  $XU_2$  и изменяться в направлении от точки состава этой фазы, пересекая поле ее первичной кристаллизации. Жидкость доходит до реакционной кривой в точке  $L$ , где происходит совместная кристаллизация фаз  $Z$  и  $XU_2$ . Затем она продвигается к точке тройной эвтектики  $A$ , характеризующейся одновременной кристаллизацией  $X$ ,  $Z$  и  $XU_2$  при постоянной температуре до полного исчезновения расплава.

Возвращаясь вновь к вопросу о направлении изменения состава жидкости от распределительной реакционной точки, мы можем суммировать весь процесс: проводим линию от распределительной точки через фигуративную точку состава исходной

жидкости к соответствующей линии Алькемаде ( $CDF$  и  $CII$  на фиг. 46). Точка пересечения ее с линией Алькемаде ( $F$  или  $J$ ) определяет относительные пропорции твердых фаз ( $X$  и  $Y$ ), которые существуют в начале реакции, а также относительные пропорции твердых фаз, имеющие место после завершения реакции ( $X$  и  $XU_2$  и  $Y$  и  $YU_2$ ). Конечная ассоциация показывает, по которой из двух пограничных кривых следует изменение состава жидкости. На фиг. 47 видно, что жидкости, исходные составы которых попадают в область с вертикальной штриховкой, характеризуются образованием в распределительной точке смеси  $X$  и  $XU_2$ ; следовательно, составы таких жидкостей должны следовать вдоль пограничной кривой между полями первичной кристаллизации  $X$  и  $XU_2$ . В расплавах, точки составов которых попадают на границу различно заштрихованных областей, в соответствии с правилом рычага будет происходить растворение  $X$  и  $Y$  и кристаллизация  $XU_2$ . В этом случае рассмотрение рычагов показывает, что состав жидкости должен следовать по пограничной кривой между  $X$  и  $XU_2^1$ . Все жидкости с составами, находящимися в пределах горизонтально заштрихованной области, следуют вдоль пограничной кривой, разделяющей поля  $XU_2$  и  $Y$ , так как прямые, проведенные через распределительную точку и точки их составов, пересекают линию Алькемаде между  $XU_2$  и  $Y$ .

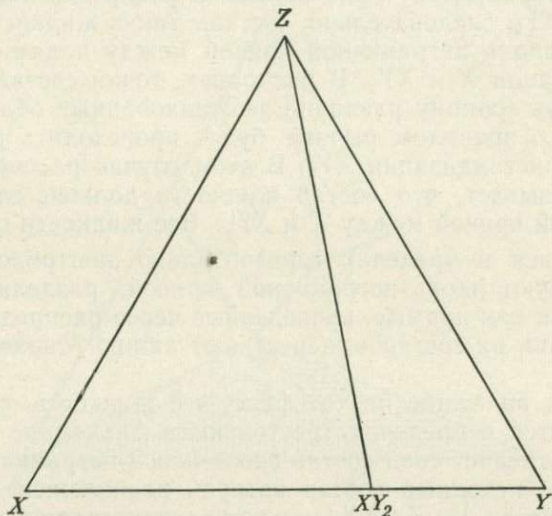
Обратим внимание на тот факт, что жидкость, состав которой находится в пределах треугольника Алькемаде  $X-Z-XU_2$ , не всегда изменяет свой состав вдоль левой пограничной кривой, а жидкость, исходный состав которой расположен в треугольнике Алькемаде  $Y-Z-XU_2$ , не всегда кристаллизуется, следуя правой пограничной кривой. Путь изменения состава каждой жидкости должен определяться с помощью правила рычага.

### ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

При изучении более сложных по сравнению с ранее рассмотренными систем мы встречаемся с проблемой, какое из возможных сочетаний линий Алькемаде является правильным. В простейшей тройной системе, не содержащей промежуточных соединений, каждый из трех минералов-компонентов является сопряженным с двумя другими. Таким образом, стороны треугольника составов в действительности представляют собой линии Алькемаде или соединительные линии. Когда присутствует одно

<sup>1</sup> Правая сторона пути, будучи реакционной кривой, требует уменьшения фазы  $Y$  при выделении  $XU_2$ . А так как вся фаза  $Y$  расходуется в распределительной точке, эта часть пути невозможна.

бинарное соединение, такое, как  $XY_2$  (фиг. 48), большая система ( $X-Y-Z$ ) разбивается на две маленькие тройные подсистемы ( $X-Z-XY_2$  и  $Y-Z-XY_2$ ). В случае если в системе наблюдается образование двух бинарных соединений, таких, как  $XZ$  и  $YZ$  (фиг. 49), необходимо более внимательно отнестись к проведению линий Алькемаде. Повторим, что линия Алькемаде наблюдается в том случае, когда поля первичной кристаллизации соединенных ею фаз имеют общую пограничную кривую, т. е. линия Алькемаде говорит о стабильном сосуществовании двух



Фиг. 48. Положение линий совместности в системе  $X-Y-Z$ , содержащей единственное промежуточное соединение  $XY_2$ .

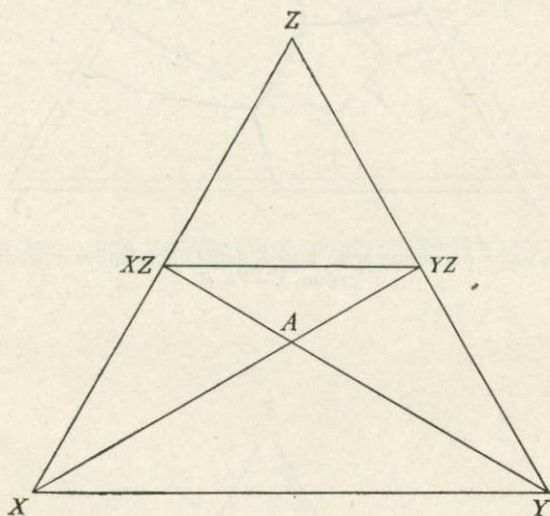
Возможен только один вариант расчленения системы на треугольники Алькемаде.

сопряженных соединений в пределах определенных температур и составов жидкости. Максимальное количество твердых фаз, существующих в присутствии жидкости в конденсированной тройной системе, три; это легко определяется на основании правила фаз. На фиг. 49 хорошо видно, что две линии Алькемаде не могут пересекаться (точка  $A$ ) в присутствии жидкости, так как это означало бы, что с жидкостью сосуществуют все четыре фазы  $X$ ,  $Y$ ,  $XZ$  и  $YZ$ , что невозможно. В этих условиях возможна только одна из двух линий Алькемаде. Следовательно, мы можем сформулировать общее правило, что две линии Алькемаде никогда не пересекаются в присутствии жидкости<sup>1</sup>. Тем не менее

<sup>1</sup> Заметим, что правило действительно только для конденсированных систем обсуждаемого типа и не распространяется на системы, в которых изменяется давление.



нам еще предстоит решить, который же из указанных на фиг. 49 вариантов линии Алькемаде правилен. Однако на этот вопрос нельзя ответить однозначно до тех пор, пока мы не знаем, какие кристаллические фазы стабильно сосуществуют друг с другом, т. е. нам необходимо знать, какие пограничные кривые имеют место в этой системе. Если общая пограничная кривая наблюдается между полями первичной кристаллизации фаз  $X$  и  $YZ$  (фиг. 50), правильным является проведение линий Алькемаде, показанное на фиг. 51. С другой стороны, если общей



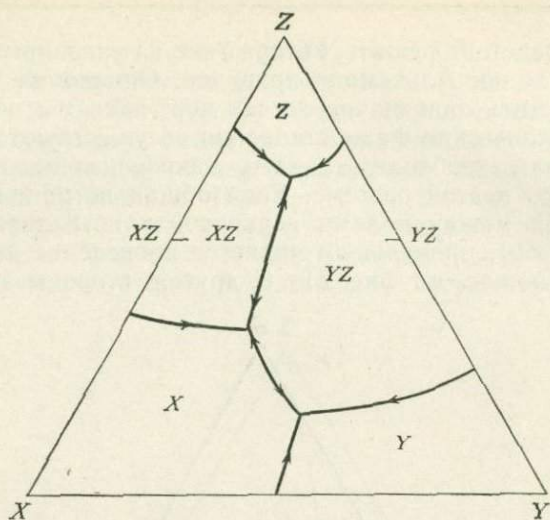
Фиг. 49. Система  $X-Y-Z$  с двумя бинарными соединениями  $XZ$  и  $YZ$ .

Линии совместимости на этой фигуре проведены неправильно, так как пересечение двух линий в точке  $A$  указывает на сосуществование с жидкостью четырех твердых фаз. Одна из двух линий (либо  $XZ-Y$ , либо  $YZ-X$ ) не соответствует действительности.

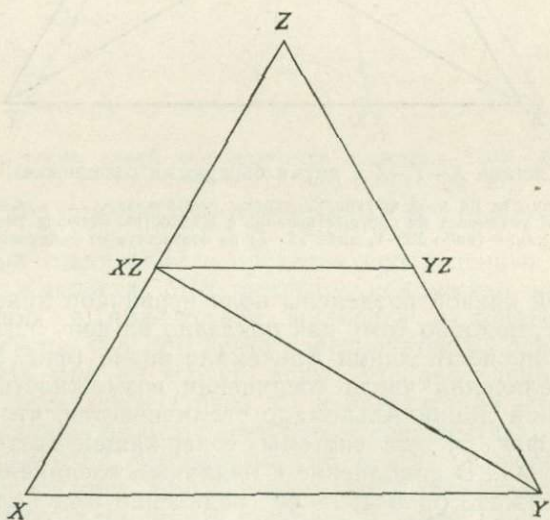
пограничной кривой разделены поля первичной кристаллизации фаз  $XZ$  и  $Y$ , подобно тому как показано на фиг. 52, то правильным будет провести линии Алькемаде иначе (фиг. 53).

При увеличении числа соединений возможность различных расположений линий Алькемаде увеличивается, что демонстрируется на фиг. 54 для системы, содержащей третье бинарное соединение  $XU$ . В дополнение к бинарным соединениям система может содержать одно тройное соединение или более. Присутствие их сильно затрудняет проведение линий Алькемаде.

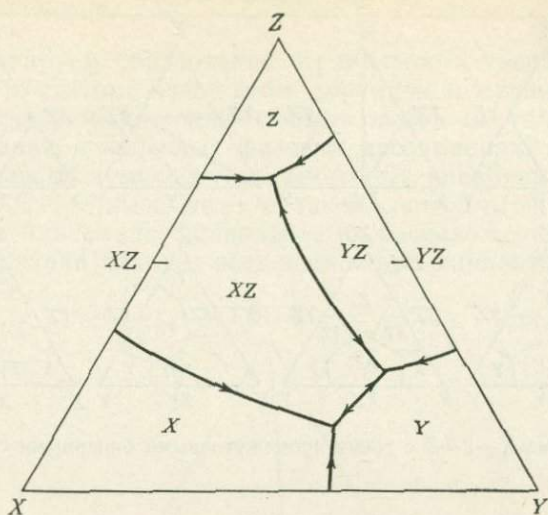
Система  $FeO-Al_2O_3-SiO_2$  (фиг. 55) характеризуется несколькими интересными особенностями. Для упрощения ее диаграмма приводится без некоторых деталей и изоплет. Кроме того, принимая во внимание поставленные цели, мы в данном



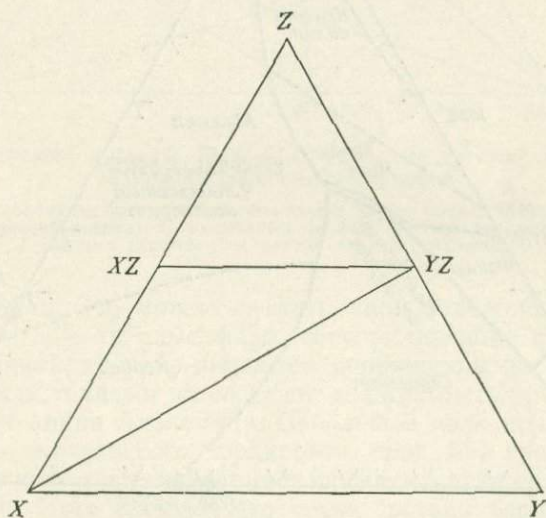
Фиг. 50. Возможное расположение полей первичной кристаллизации фаз в системе  $X-Y-Z$ .



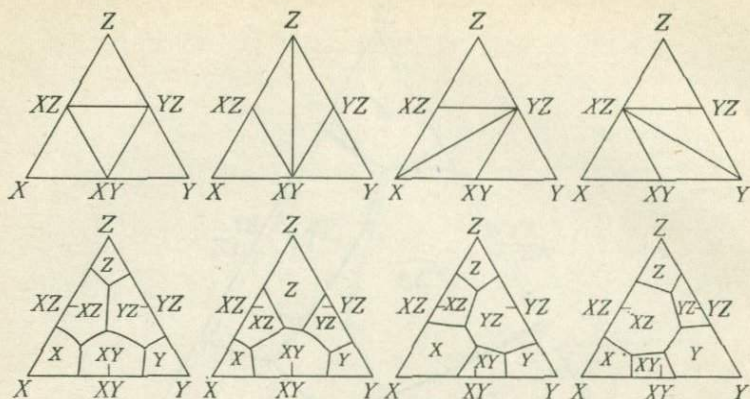
Фиг. 51. Треугольники Алькемаде, соответствующие расположению полей первичной кристаллизации фаз, изображенному на фиг. 50.



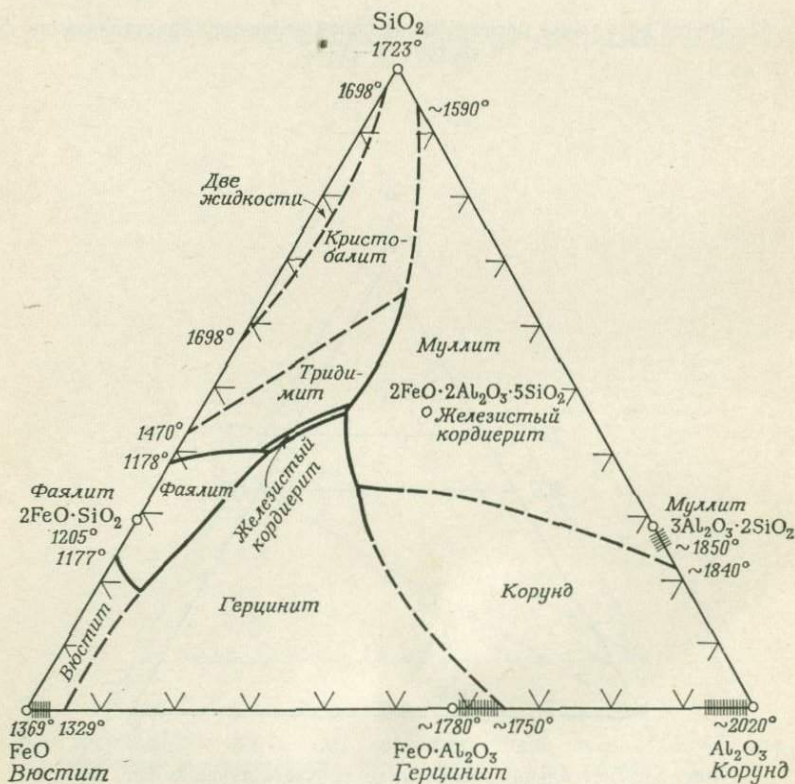
Фиг. 52. Другое возможное расположение полей первичной кристаллизации фаз в системе X—Y—Z.



Фиг. 53. Треугольники Алькемаде, соответствующие фиг. 52.



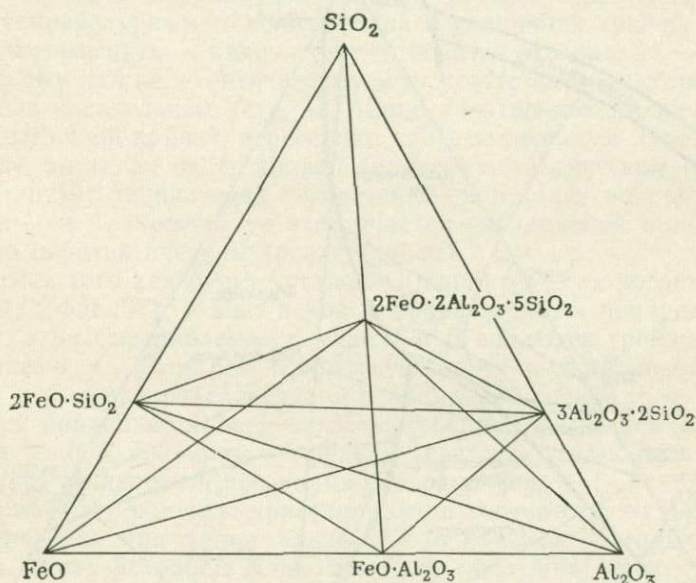
Фиг. 54. Система X—Y—Z с тремя промежуточными бинарными соединениями.



Фиг. 55. Поверхность ликвидуса в системе FeO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> [92].

случае игнорируем образование ограниченных твердых растворов между вюститом, герцинитом, корундом и муллитом. Глядя на такую диаграмму, можно сделать вывод не только о ходе кристаллизации и конечных фазовых ассоциациях, но также и об относительных температурах некоторых инвариантных точек.

Прежде всего, имея дело с такой диаграммой, надо провести линии Алькемаде: правильное их расположение определяется на основании анализа всех возможных вариантов, показан-

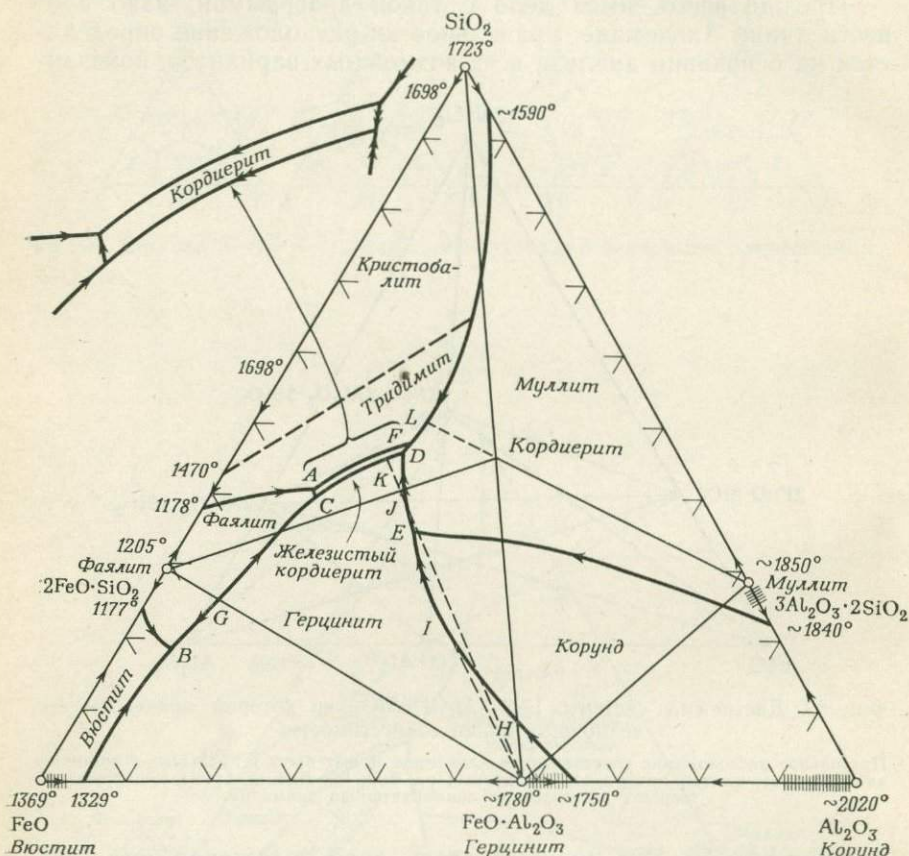


Фиг. 56. Диаграмма системы  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , на которой проведены все возможные линии совместимости.

Правильное расположение треугольников Алькемаде может быть установлено с помощью анализа поверхностей ликвидуса, показанных на фиг. 55. Для простоты существование твердых растворов не принимается во внимание.

ных на фиг. 56. Это можно сделать, зная положение пограничных кривых. Две твердые фазы, сосуществующие с жидкостью на пограничной кривой, являются сопряженными, и, следовательно, между точками их составов должна быть проведена соединительная линия Алькемаде. Небольшое поле первичной кристаллизации железистого кордиерита (фиг. 55) граничит с полями первичной кристаллизации тридимита, муллита, герцинита и фаялита. Из этого следует, что точка состава кордиерита должна быть соединена линиями Алькемаде с точками составов всех этих четырех фаз. Так как фаялит и герцинит имеют общую пограничную кривую, точки их составов также соединяются

линией Алькемаде. Подобным же образом линия Алькемаде проводится между точками составов муллита и герцинита. Оставшиеся пограничные кривые указывают на существование линий Алькемаде вдоль наружных сторон треугольника. Если вся эта процедура проведена правильно, большой треугольник оказы-



Фиг. 57. Пути кристаллизации в системе  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

На диаграмме проведены пограничные кривые и показано правильное расположение треугольников Алькемаде. Для простоты существование твердых растворов не принимается во внимание.

вается разбитым на меньшие треугольники. В случае если линии Алькемаде образуют четырехугольник, то это означает, что одна пограничная кривая пропущена. Другой путь расчленения треугольника составов линиями Алькемаде — использование инвариантных точек; каждой тройной инвариантной точке (за исключением некоторых распределительных реакционных точек)

должен соответствовать такой треугольник Алькемаде, вершинами которого являются точки составов твердых фаз, поля первичной кристаллизации которых сосуществуют в инвариантной точке.

На следующем этапе необходимо определить характер пограничных кривых. Прежде всего рассмотрим направления падения температуры. Для этого воспользуемся теоремой Алькемаде, а именно проведем линию Алькемаде до пересечения ее с соответствующей пограничной кривой; точка пересечения является температурным максимумом на пограничной кривой. Далее следует выяснить, к какому типу относится эта кривая — котектическому или перитектическому. Это можно сделать с помощью правила касательных (стр. 49). Если касательные, проведенные к пограничной кривой, пересекают соответствующую линию Алькемаде, то такая часть кривой является котектической (кривой вычитания); однако если пересечение происходит на продолжении линии Алькемаде, то этот участок пограничной кривой является перитектическим (реакционным).

После того как будет установлен характер всех пограничных кривых (фиг. 57), станет ясной природа тройных инвариантных точек: в рассматриваемом случае  $A$  и  $B$  являются тройными эвтектиками,  $C$ ,  $D$  и  $E$  — вспомогательными реакционными точками, а  $F$  — распределительной реакционной точкой.

При правильно проведенных построениях мы можем для любой исходной жидкости в пределах системы установить состав конечной жидкости и ассоциаций твердых фаз.

Конечные продукты кристаллизации соответствуют частному треугольнику или линии Алькемаде, в пределах которых находится состав исходной жидкости. Если последний идентичен составу тройного соединения, то в конечном продукте будет присутствовать только это соединение.

После выяснения характера пограничных кривых можно приступить к определению путей кристаллизации (или плавления). Наиболее интересной благодаря своим «блуждающим» реакциям является жидкость с исходным составом  $H$ . Первоначально, при охлаждении, из нее выделяется герцинит. Одновременно состав жидкости смещается по направлению к котектической пограничной кривой, где происходит совместная кристаллизация герцинита и корунда. Вследствие изогнутости этой пограничной кривой выделение из расплава корунда по мере охлаждения уменьшается, так что в точке  $I$  наблюдается кристаллизация только одного герцинита. За этой точкой пограничная кривая превращается в реакционную, в результате чего происходит уменьшение количества корунда за счет его реакции с расплавом и увеличение количества герцинита вследствие его непрерывной кристаллизации. Этот процесс продолжается до тех

## Исходная жидкость внутри треугольников Алькемаде

<i>Ассоциации твердых фаз</i>	<i>Состав конечной жидкости</i>
Кремнезем—кордиерит—фаялит	A
Фаялит—герцинит—вюстит	B
Фаялит—кордиерит—герцинит	C
Кордиерит—муллит—герцинит	D
Муллит—герцинит—корунд	E
Кремнезем—муллит—кордиерит	F

## Исходная жидкость на линии Алькемаде

<i>Ассоциации твердых фаз</i>	<i>Состав конечной жидкости</i>
Кремнезем—кордиерит	F
Фаялит—кордиерит	C
Фаялит—герцинит	G
Кордиерит—герцинит	D
Кордиерит—муллит	F
Герцинит—муллит	E

## Исходная жидкость кордиеритового состава

<i>Ассоциация твердых фаз</i>	<i>Состав конечной жидкости</i>
Кордиерит	F

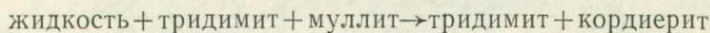
пор, пока состав жидкости не достигнет вспомогательной точки *E*. Здесь при постоянной температуре корунд переходит в расплав, а герцинит и муллит выделяются из него. Когда корунд будет полностью израсходован, состав жидкости вновь начнет изменяться, перемещаясь вдоль реакционной кривой от точки *E* к *D*, при этом происходит кристаллизация герцинита и растворение муллита. Однако жидкость никогда не достигнет точки *D*, так как остающийся муллит в результате реакции (в точке *J*) полностью переходит в расплав, тем самым заставляя его покидать реакционную кривую. Положение точки *J* определяется проведением прямой линии от точки состава герцинита через состав исходной жидкости до пересечения с реакционной кривой. Изучение этой линии показывает, что в точке *J* жидкость содержит только кристаллы герцинита и должна оставлять реакционную кривую, продолжая выделять этот минерал. Процесс длится до тех пор, пока в точке *K* на пути кристаллизации жидкости не появляется другая реакционная кривая. Здесь начинается выделение кордиерита, а количество ранее образованных кристаллов герцинита за счет реакции с расплавом уменьшается.



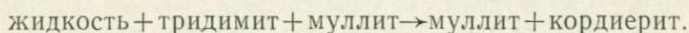
При этом состав остаточной жидкости изменяется от  $K$  до  $C$ . Попадая во вспомогательную реакционную точку  $C$ , жидкость претерпевает дальнейшее изменение в связи с кристаллизацией кордиерита и фаялита и расплавлением герцинита. Полное расходование жидкости приводит к конечной фазовой ассоциации, состоящей из герцинита, кордиерита и фаялита. Эту ассоциацию можно было предсказать заранее, исходя из состава исходной жидкости.

Роль распределительной реакционной точки можно детально исследовать при рассмотрении кристаллизации некоторых расплавов, богатых кордиеритом. Жидкость, имеющая исходный состав кордиерита, при определенных температурах может в качестве конечного продукта кристаллизации образовывать чистый кордиерит. Это происходит следующим образом. Из охлаждающейся жидкости первоначально выделяется муллит (кордиерит представляет собой инконгруэнтно плавящееся соединение), что приводит жидкость к котектической кривой в точке  $L$ , где одновременно кристаллизуются муллит и тридимит. В распределительной реакционной точке  $F$  начинается выделение кордиерита, сопровождающееся расплавлением ранее выделившихся кристаллов тридимита и муллита. Так как состав исходной жидкости соответствует составу кордиерита, эта реакция должна пройти до конца; вся жидкость, тридимит и муллит будут использованы при образовании чистого кордиерита. В этом примере распределительная реакционная точка соответствует составу конечной жидкости.

Жидкости, исходные составы которых лежат на линиях Алькемаде кремнезем—кордиерит или муллит—кордиерит, также попадают в распределительную реакционную точку, однако в этих случаях должна образоваться двухфазная кристаллическая ассоциация. Будут наблюдаться следующие реакции:



и



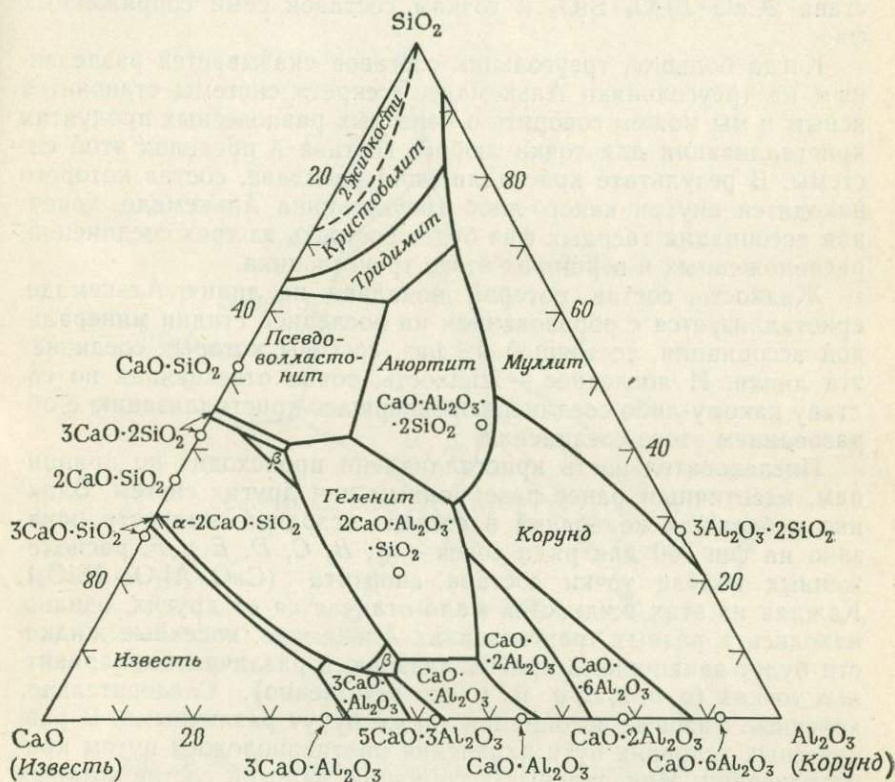
В этой системе существует большое количество других интересных путей кристаллизации. Особенно сложны пути кристаллизации тех жидкостей, составы которых находятся в треугольниках Алькемаде близ точки состава кордиерита.

Система  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (фиг. 58), представляющаяся на первый взгляд безнадежно запутанной, в действительности не содержит чего-либо нового. Последовательное применение только что изложенных принципов поможет читателю разобраться в наиболее трудных участках диаграммы.



б. Если касательные, проведенные к пограничной кривой, пересекают продолжение соответствующей линии Алькемаде, то эта часть пограничной кривой называется перитектической.

в. Пересечение линии Алькемаде и пограничной кривой или его проекция отвечает максимальной температуре на пограничной кривой.



Фиг. 59. Поля первичной кристаллизации фаз в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

3. Установив направление падения температур на пограничных кривых, необходимо определить природу тройных инвариантных точек — являются ли они эвтектическими, вспомогательными или распределительными реакционными точками.

Каждой пограничной кривой между двумя полями первичной кристаллизации фаз должна соответствовать линия Алькемаде, соединяющая точки составов этих фаз. Например, поле первичной кристаллизации анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  окружено шестью пограничными кривыми, присоединяющими его к полям

$\text{SiO}_2$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Следовательно, от точки состава  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  к точкам составов этих шести фаз должно быть проведено шесть линий Алькемаде. Подобным образом поле геленита  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ограничено семью пограничными кривыми, поэтому семь линий Алькемаде должны быть проведены от точки его состава  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  к точкам составов семи сопряженных фаз.

Когда большой треугольник составов оказывается разделенным на треугольники Алькемаде, «секрет» системы становится ясным и мы можем говорить о конечных равновесных продуктах кристаллизации для точки любого состава в пределах этой системы. В результате кристаллизации расплава, состав которого находится внутри какого-либо треугольника Алькемаде, конечная ассоциация твердых фаз будет состоять из трех соединений, расположенных в вершинах этого треугольника.

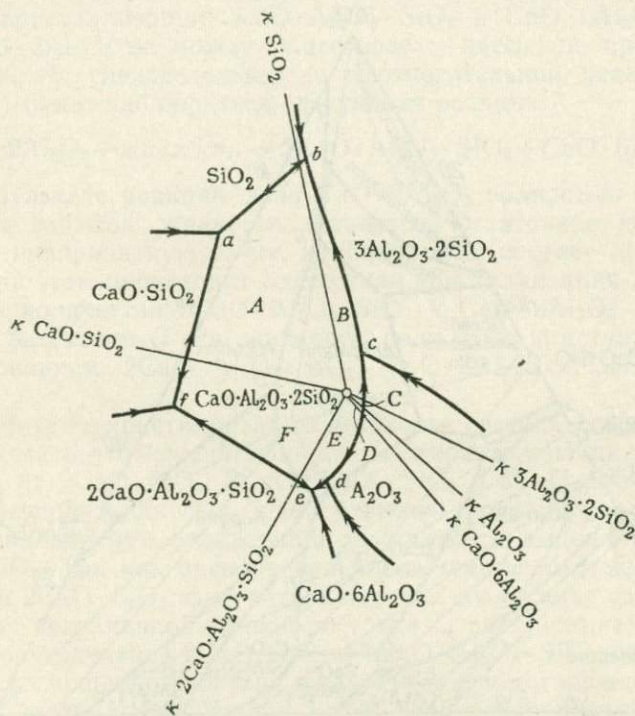
Жидкость, состав которой попадает на линию Алькемаде, кристаллизуется с образованием на последней стадии минеральной ассоциации, состоящей из фаз, составы которых соединяет эта линия. И последнее — жидкость, точно отвечающая по составу какому-либо соединению, завершает кристаллизацию с образованием этого соединения.

Последовательность кристаллизации происходит по принципам, идентичным ранее разобранным для других систем. Влияние небольших колебаний в составе исходной жидкости показано на фиг. 60 для ряда точек — *A*, *B*, *C*, *D*, *E* и *F*, расположенных вблизи точки состава анортита ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Каждая из этих жидкостей мало отличается от других, однако, находясь в разных треугольниках Алькемаде, конечные жидкости будут заканчивать кристаллизацию в различных инвариантных точках (*a*, *b*, *c*, *d*, *e* и *f* соответственно). Следовательно, конечные фазовые ассоциации также будут различными. В равновесных условиях пути плавления противоположны путям кристаллизации. Минеральные ассоциации, валовой состав которых отвечает точкам *A*, *B*, *C*, *D*, *E* и *F*, должны начинать плавиться при температурах, определяемых инвариантными точками *a*, *b*, *c*, *d*, *e* и *f*, с образованием соответствующих этим точкам расплавов. Для сравнения отметим, что даже заметные изменения составов в пределах одного треугольника Алькемаде совсем не вызывают никаких изменений в начальной температуре плавления, так как состав первой образующейся жидкости фиксируется определенной инвариантной точкой и одинаков для любой ассоциации в этом треугольнике.

В некоторых же случаях незначительные колебания составов могут оказывать сильное влияние на ход кристаллизации и дифференциации магм. Это было ясно показано в работе Йодера

и Тилли [143] при разборе явлений дифференциации упрощенных базальтовых расплавов и их роли в образовании продуктов, богатых или бедных кремнеземом.

Полезно рассмотреть несколько путей кристаллизации в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Расплав *A* (фиг. 61) лежит внутри треугольника Алькемаде  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2-\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$ .

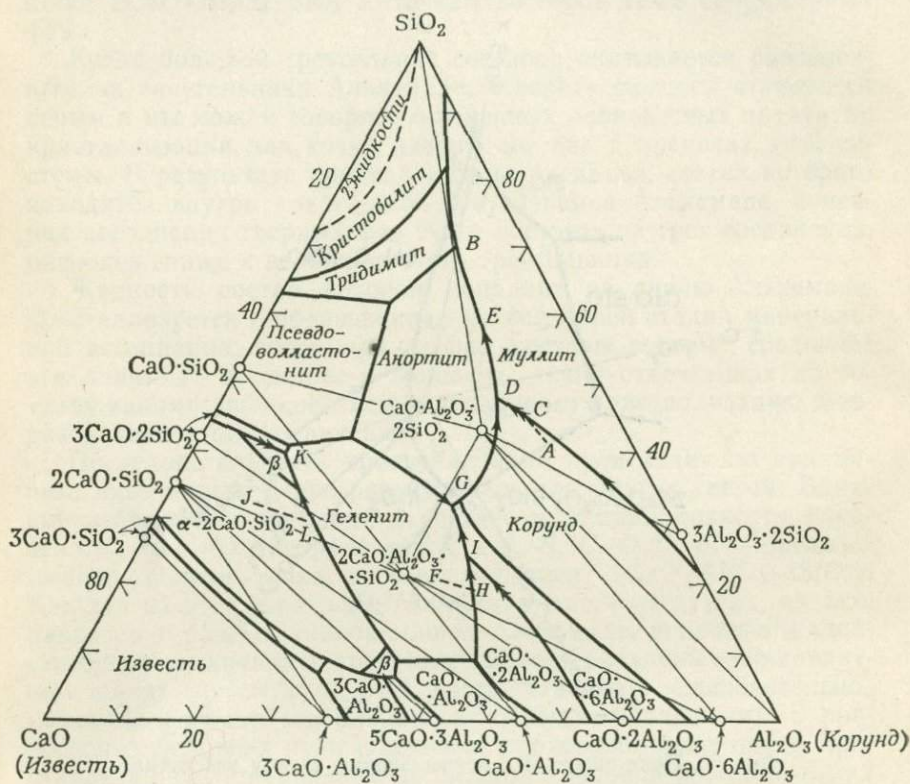


Фиг. 60. Поле анортита с прилегающими к нему участками.

Увеличенная деталь системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Жидкости, составы которых отвечают положению точек *A*, *B*, *C*, *D*, *E* и *F*, полностью кристаллизуются в инвариантных точках *a*, *b*, *c*, *d*, *e* и *f* соответственно, о чем свидетельствует расположение линий Алькемаде.

Следовательно, кристаллизация его должна закончиться в инвариантной точке *B*, в которой эти три фазы сосуществуют с жидкостью состава *B*. Так как точка исходного состава жидкости *A* находится в поле первичной кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то эта фаза и начинает кристаллизоваться первой при охлаждении жидкости до поверхности ликвидуса. Состав жидкости при этом смещается в направлении от точки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , достигая в точке *C* перитектической кривой. На этом этапе за счет реакции с расплавом некоторое количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  растворяется, в то же время

кристаллизуется  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Процесс продолжается вплоть до момента достижения жидкостью точки  $D$ . В этой реакционной точке весь ранее выделившийся  $\text{Al}_2\text{O}_3$  переходит в расплав и одновременно кристаллизуются муллит и анортит. Остаточная жидкость состава  $D$ , из которой продолжается выделение этих минералов, изменяет свой состав, перемещаясь вдоль котектической

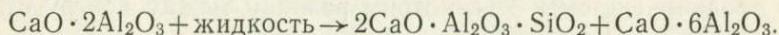


Фиг. 61. Пути кристаллизации в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

кривой  $DEB$ . В точке тройной эвтектики  $B$  при постоянной температуре происходит кристаллизация всей жидкости с образованием трех фаз —  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

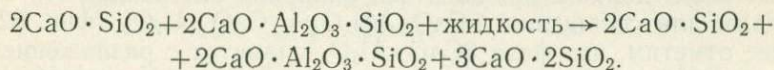
Путь кристаллизации жидкости  $F$  (располагающейся близ точки  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) похож на вышеописанный. Поскольку состав жидкости находится в пределах треугольника Алькемаде  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , продукты окончательной ее кристаллизации в инвариантной точке  $G$  должны содержать все эти три фазы. Как видно из диаграммы, при

охлаждении до поверхности ликвидуса первым из расплава начинает выделяться геленит  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . При этом состав жидкости смещается в направлении точки  $H$  на котектической кривой. Одновременная кристаллизация  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит остаточную жидкость к вспомогательной реакционной точке  $I$ . Далее состав жидкости должен изменяться от точки  $I$  до  $G$  вдоль пограничной кривой между полями первичной кристаллизации  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ . Так как  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  не может существовать здесь ни при каких условиях, то, следовательно, во вспомогательной реакционной точке ( $I$ ) будет наблюдаться следующая реакция:



В результате реакции фаза  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  полностью израсходуется, а избыток жидкости останется. Остаточная жидкость, покинув инвариантную точку, изменяется по составу от точки  $I$  до  $G$ . При этом происходит совместная кристаллизация дополнительного количества  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ . В точке тройной эвтектики  $G$  вся жидкость полностью кристаллизуется с образованием  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Рассмотрим кристаллизацию жидкости состава  $J$ . Можно заранее сказать, что конечные продукты ее кристаллизации должны состоять из  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , а состав конечной жидкости будет отвечать положению точки  $K$ . Первоначально при охлаждении из жидкости выделяется фаза  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Так как расплав при этом отчасти обедняется компонентом  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , фигуративная точка его состава сдвигается в сторону пограничной кривой до точки  $L$ , где начинается одновременное выделение  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , сопровождающееся смещением состава жидкости к вспомогательной реакционной точке  $K$ . Мы знаем, что в этой точке должна иметь место следующая реакция:

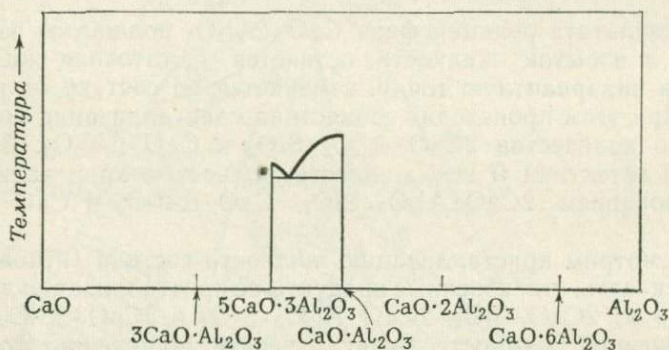


Окончательные пропорции трех фаз выводятся из положения жидкости исходного состава  $J$  в соответствующем треугольнике Алькемаде и не зависят от расположения инвариантной точки.

В дополнение к обычному рассмотрению процессов плавления и кристаллизации, изучая тройную диаграмму, иногда полезно попытаться выделить существующие в ней бинарные системы. Для тройной системы, изображенной на фиг. 61, прежде всего следовало бы указать граничные бинарные системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . (Выделение бинарных и

псевдобинарных систем внутри тройных систем обсуждается на стр. 119—123.)

В двойной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  нет каких-либо новых проблем, так как она содержит единственное промежуточное конгруэнтно плавящееся соединение  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и подобна системе, показанной ранее на фиг. 5. В системе  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$  присутствуют как конгруэнтно, так и инконгруэнтно плавящиеся соединения. Вопрос значительно упрощается, если мы вспомним, что бинарная эвтектика продолжается в тройную систему в виде котектической кривой; кроме того, бинарная перитектическая точка является точкой на перитектической кривой тройной системы. Рассмотрим разницу между конгруэнтно



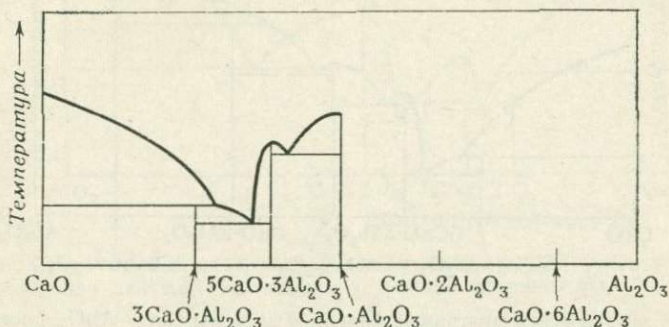
Фиг. 62. Первая стадия построения диаграммы бинарной системы ( $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$ ) на основе изучения тройной системы  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ .

Наличие конгруэнтно плавящихся соединений  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  говорит о существовании промежуточной бинарной эвтектики. Точные температуры не принимаются во внимание.

и инконгруэнтно плавящимися соединениями. Между двумя смежными соединениями, характеризующимися конгруэнтным плавлением, должна наблюдаться бинарная эвтектика. Это мы и видим для соединений  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (фиг. 62). Далее отметим, что фаза  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  плавится с разложением, образуя  $\text{CaO} + \text{жидкость}$ ; следовательно,  $\text{CaO}$  имеет наивысшую температуру плавления, что и показано на фиг. 63; кроме того, температура плавления эвтектики, существующей между  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ниже, чем температура, при которой инконгруэнтно плавится  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Соединения  $\text{CaO} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  плавятся инконгруэнтно: первое при этом образует  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$ , а второе —  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$ . Так как  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  плавится, образуя  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$ , из этого следует, что фаза  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  должна иметь более высокую температуру плавления, чем  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . По-

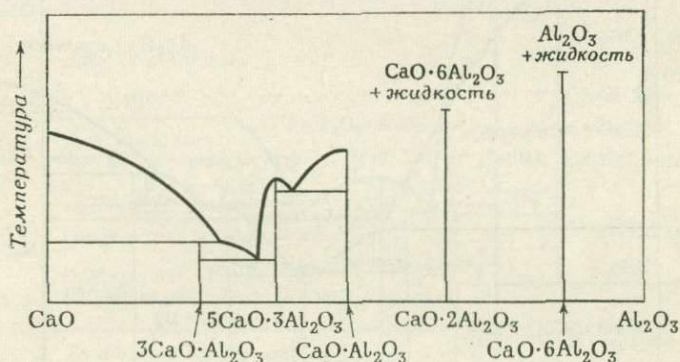


добным образом переход  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + жидкость при повышении температуры говорит о том, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет еще



Фиг. 63. Инконгруэнтное плавление соединения  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , обуславливающее возникновение бинарной перитектики и эвтектики между точками составов  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ .

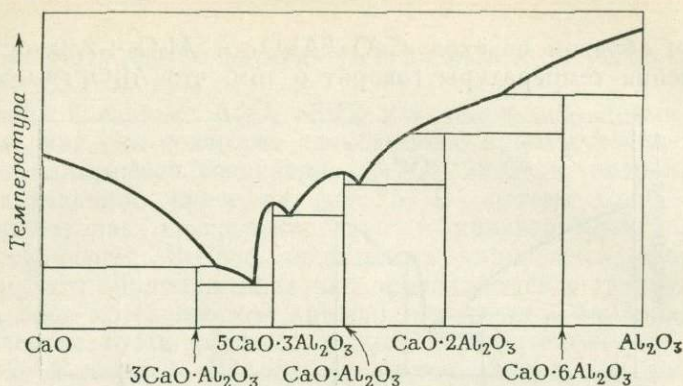
более высокую температуру плавления. Эти взаимоотношения показаны на фиг. 64. И наконец, необходимо отметить, что коктетическая кривая в тройной системе указывает на существо-



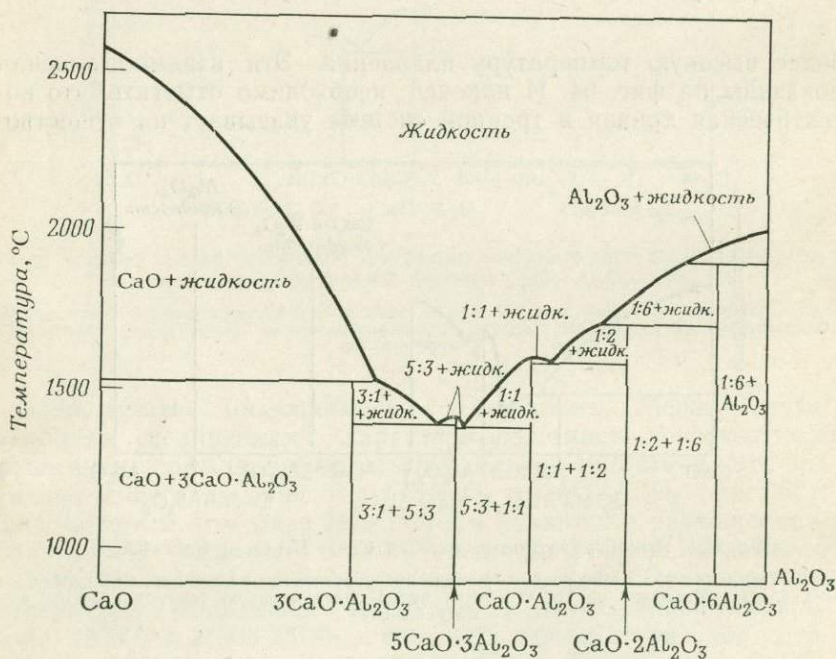
Фиг. 64. Инконгруэнтное плавление  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Состав жидких фаз, образующихся при инконгруэнтном плавлении  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , указывает на то, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет более высокую точку плавления, чем  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

вание эвтектики между  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая должна иметь более низкую температуру плавления, чем оба эти соединения. Сведем воедино всю приведенную информацию в схематическую диаграмму системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (фиг. 65). Конкретные данные о температурах для этой системы можно

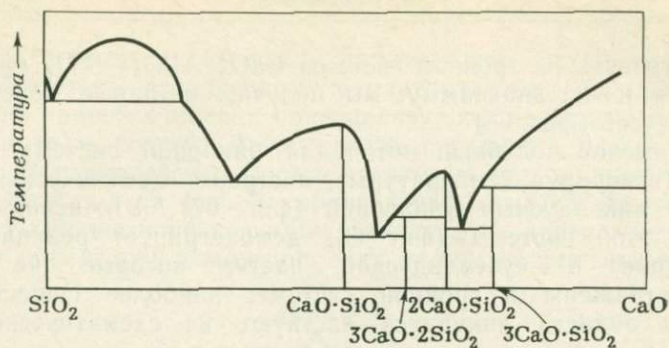


Фиг. 65. Схематическая диаграмма бинарной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , построенная без учета точных температур.

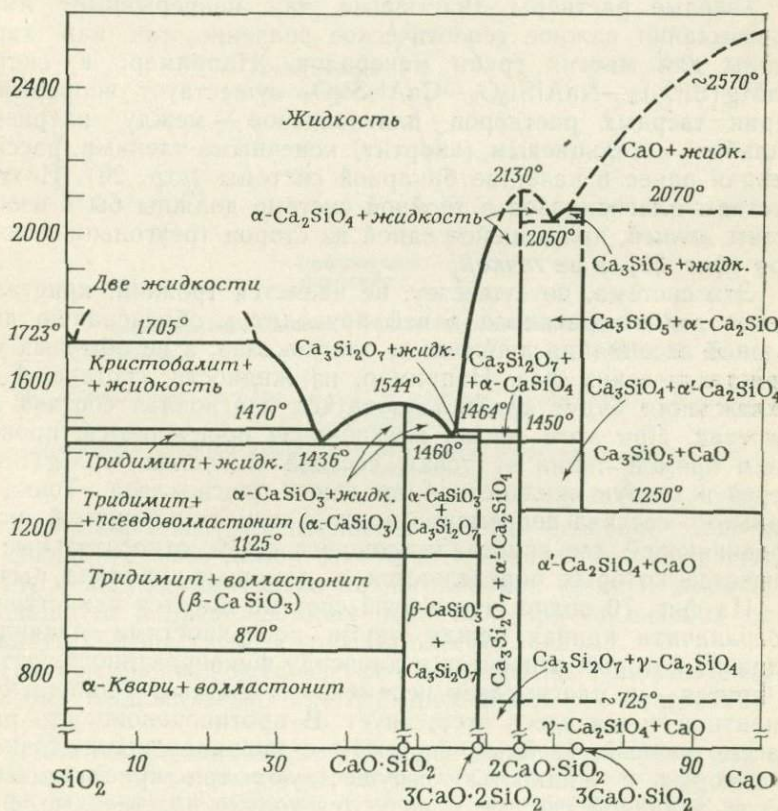


Фиг. 66. Диаграмма системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , откорректированная в соответствии с температурными данными, взятыми из тройной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Субликвидусные взаимоотношения, изображенные на этой диаграмме, не могут быть установлены при рассмотрении поверхности ликвидуса тройной системы.



Фиг. 67. Схематическая диаграмма бинарной системы CaO—SiO<sub>2</sub>, построенная на основании данных, относящихся к тройной системе CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>.



Фиг. 68. Уточненная диаграмма бинарной системы CaO—SiO<sub>2</sub> [101].

заимствовать из тройной системы  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (фиг. 58). Нанеся их на диаграмму, мы получим истинные поверхности ликвидусов (фиг. 66).

Применив подобный метод для бинарной системы  $\text{CaO—SiO}_2$  (игнорируя температуры), построим схематическую диаграмму ликвидусных отношений (фиг. 67). Уточненная диаграмма этой системы (фиг. 68) демонстрирует реакции, протекающие в субсолидусной части, которые не могут быть отражены в тройной системе; наиболее существенные детали области ликвидуса явствуют из схематической диаграммы.

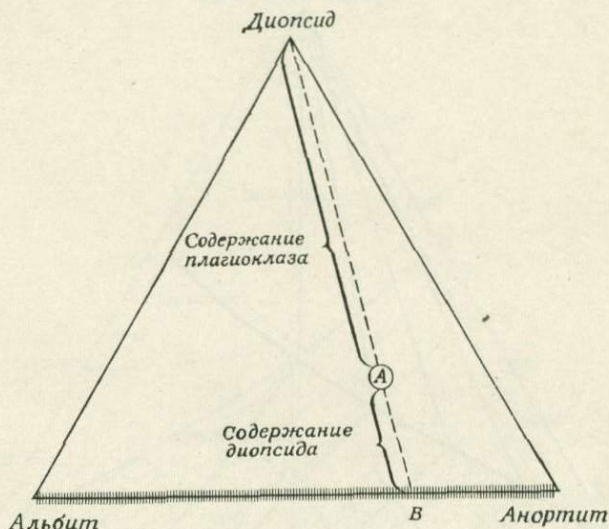
### ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Твердые растворы (частичные или непрерывные) имеют чрезвычайно важное геологическое значение, так как характерны для многих групп минералов. Например, в системе  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  существует непрерывная серия твердых растворов—плаггиоклазов—между натриевым (альбит) и кальциевым (анортит) конечными членами, рассмотренная ранее в качестве бинарной системы (стр. 29). Поэтому составы плаггиоклазов в тройной системе должны быть изображены *линией*, являющейся одной из сторон треугольника составов (фиг. 69), а не *точкой*.

Эта система, по существу, не является тройной; кристаллизация любого расплава в ней приводит к образованию двухфазной ассоциации диопсида и плаггиоклаза, а не обычных трех кристаллических фаз. Например, из жидкости состава *A* при охлаждении будут кристаллизоваться плаггиоклаз состава *B* и диопсид. При этом состав плаггиоклаза определяется проведением прямой линии от точки состава диопсида  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  через исходную жидкость *A* до линии плаггиоклаза. Точка начального состава непременно должна лежать на прямой линии, соединяющей две кристаллизующиеся фазы, относительные количества которых определяются с помощью правила рычага.

На фиг. 70 видно, что в этой системе имеется единственная пограничная кривая между двумя поверхностями ликвидуса, одна из которых относится к диопсиду фиксированного состава, а другая—к плаггиоклазу переменного состава. Тройная инвариантная точка здесь отсутствует. В противоположность ранее рассмотренным тройным системам с инвариантными точками, в которых с жидкостью сосуществуют три кристаллические фазы, в данной системе образуются только две твердые фазы. Они могут сосуществовать с жидкостью только на пограничной кривой, а не в инвариантной точке (трехфазной ассоциации недостаточно для определения инвариантной точки в тройной си-

стеме). Пограничная кривая<sup>1</sup> характеризует состав жидкости, сосуществующей с диопсидом и плагиоклазом. Каждая жидкость на кривой отвечает плагиоклазу определенного состава. Так, жидкость состава *A* сосуществует только с плагиоклазом состава *B* и диопсидом. Состав некоторых пар жидкость—плагиоклаз показан на фиг. 70 серией двухфазных соединительных линий. Изучение конфигурации ликвидуса на диаграмме не позволяет определить положение этих линий; вопрос может быть



Фиг. 69. Возможные твердые фазы в системе  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Между альбитом и анортитом наблюдается образование непрерывных твердых растворов (линия с засечками).

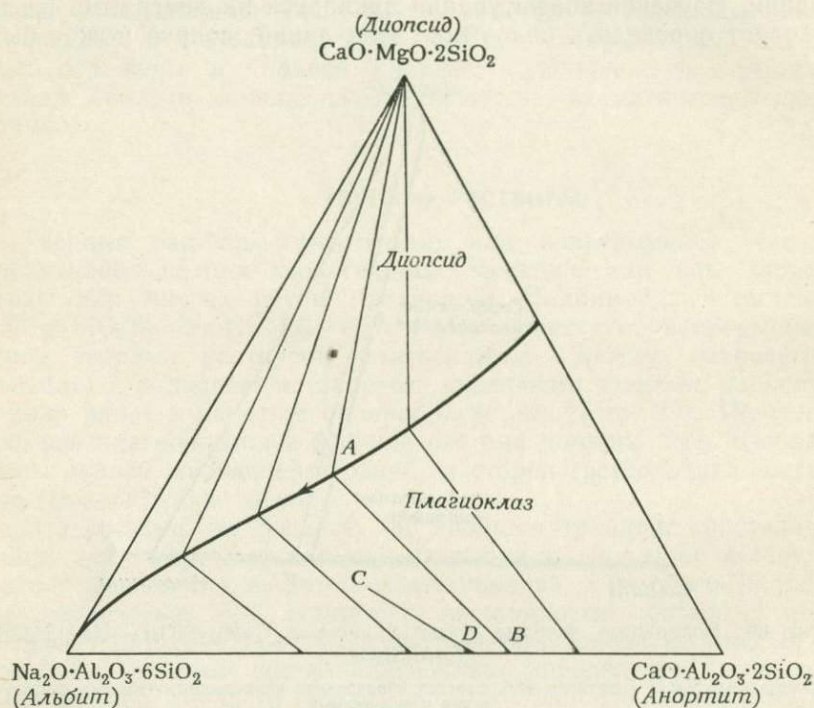
решен только экспериментальным путем. Особенно отметим, что соединительные линии относятся к сосуществующим плагиоклазу и жидкостям только на пограничной кривой; жидкости, находящиеся в пределах поля первичной кристаллизации плагиоклаза, сосуществуют с другими плагиоклазами<sup>2</sup>.

Так как диопсид встречается в ассоциации с любым плагиоклазом, следовательно, между диопсидом и плагиоклазом

<sup>1</sup> Такой тип пограничной кривой называют эвтектической кривой [33], однако подобное употребление этого термина необычно. Так как вдоль кривой могут наблюдаться и реакционные и котектические взаимоотношения, ее также именуют котектической кривой.

<sup>2</sup> Соединительные линии, проведенные между жидкостями определенных составов и сосуществующими плагиоклазами (такие, как *AB* или *CD*), обычно называются линиями сопряжения.

можно провести бесконечное количество линий Алькемаде. Поэтому теорема Алькемаде, с помощью которой определяется температурный наклон пограничных кривых, в этом случае неприменима, и возникает необходимость в использовании экспериментальных данных. Однако положение не настолько безнадежно, так как для таких систем существует общее правило,



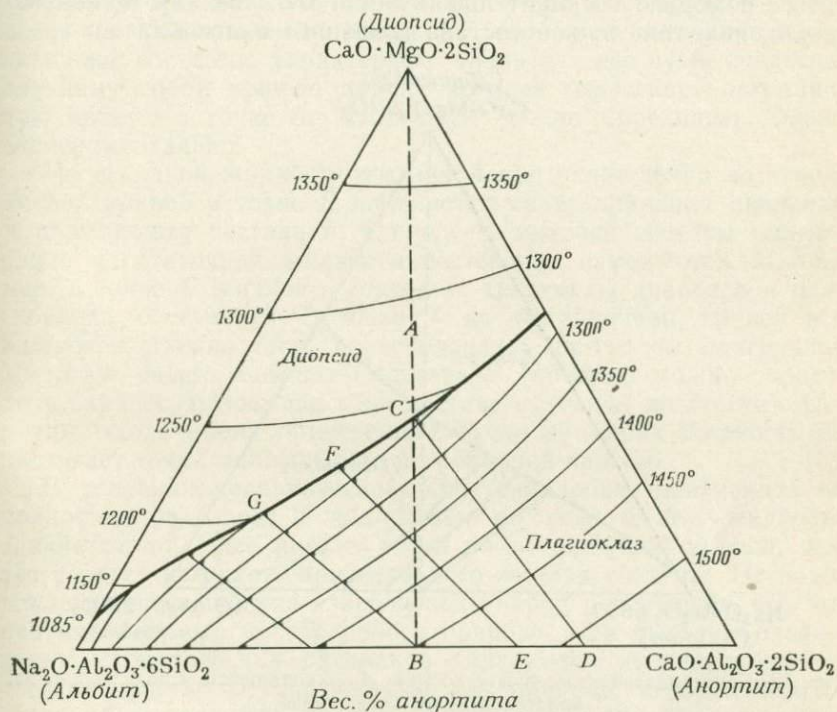
Фиг. 70. Диаграмма системы  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  с полями первичной кристаллизации фаз и соединительными линиями (конодами) [14].

Жидкость состава *A* на пограничной кривой может сосуществовать с диопсидом и плагиоклазом состава *B*. Жидкость состава *C* может сосуществовать с плагиоклазом состава *D*.

говорящее, что температурный наклон пограничной кривой обычно имеет то же направление, что и кривые или поверхности ликвидуса фаз, образующих твердые растворы. Пограничная кривая имеет наклон в сторону альбита, так же как и кривая ликвидуса в бинарной системе альбит—анортит; этот частный пример подтверждает общее правило.

Рассмотрим, как происходит охлаждение жидкости в этой системе (фиг. 71). Жидкость состава *A* должна кристаллизоваться с образованием плагиоклаза состава *B* и диопсида, что определяется ее положением в системе. Поскольку эта жид-

кость лежит в поле первичной кристаллизации диопсида, из нее по достижении поверхности ликвидуса начнет выделяться диопсид. Состав жидкости смещается в направлении от диопсида до точки *C* на пограничной кривой. Из положения соединительной линии *CD* видно, что состав первоначально выделяющегося плагиоклаза соответствует точке *D*. Одновременная кристал-

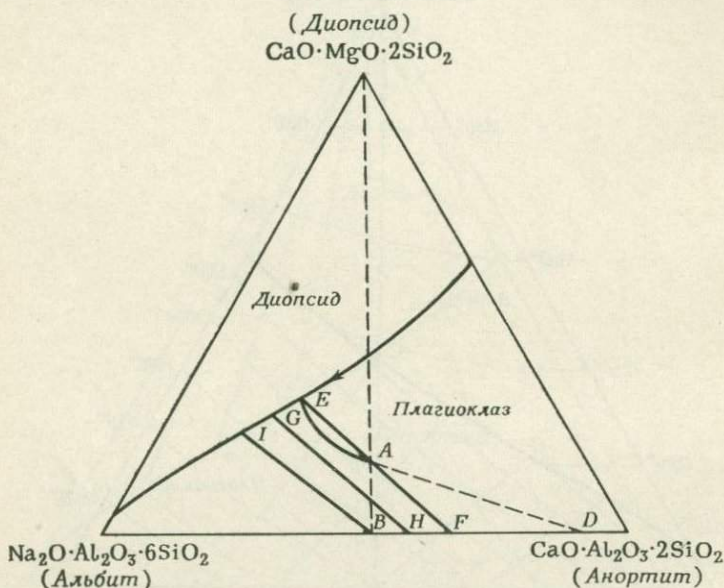


Фиг. 71. Кристаллизация жидкости состава *A*, находящейся в поле первичной кристаллизации диопсида.

Состав первоначально образующегося плагиоклаза отвечает точке *D*. Составы плагиоклаза и жидкости в конце кристаллизации отвечают соответственно точкам *B* и *G*.

лизация диопсида и плагиоклаза вызывает смещение состава жидкости вниз по пограничной кривой. В любой точке на пограничной кривой, расположенной ниже *C*, жидкость будет сосуществовать с более щелочным плагиоклазом (это видно по положению соединительных линий). Равновесие между плагиоклазом и жидкостью поддерживается благодаря двум процессам. Так как состав жидкости смещается вниз по пограничной кривой, непрерывная реакция ее с ранее выделившимися кристаллами плагиоклаза постоянно обогащает их щелочной

составляющей. В то же время из жидкости непрерывно выделяются кристаллы плагиоклаза со все большим содержанием щелочного компонента. В точке *F* жидкость сосуществует с плагиоклазом состава *E* и диопсидом. В точке *G* исчезает последняя жидкость, а состав плагиоклаза достигает предсказанной заранее точки *B*. Состав конечной жидкости *G* можно определить с помощью соединительной линии *GB*, так как *B*, как известно, является точкой состава конечного плагиоклаза.



Фиг. 72. Кристаллизация жидкости состава *A*, находящейся в поле первичной кристаллизации плагиоклаза.

Состав первоначально кристаллизующегося плагиоклаза отвечает положению точки *D* (что не может быть выведено из данной диаграммы). Составы плагиоклаза и жидкости в конце кристаллизации отвечают соответственно точкам *B* и *I*.

Более сложная ситуация выявляется при исследовании пути кристаллизации жидкостей, находящихся в пределах поля первичной кристаллизации плагиоклаза, таких, как жидкость *A* на фиг. 72. Первоначально кристаллизуется плагиоклаз состава *D*, обогащенный кальциевой составляющей. По мере того как жидкость движется вниз по поверхности ликвидуса, выделяющийся плагиоклаз становится более щелочным и состав ранее образовавшихся кристаллов плагиоклаза (богатых кальциевым компонентом) одновременно становится более щелочным за счет реакции с жидкостью. Этот двойной процесс заставляет состав жидкости смещаться до пограничной кривой



в точке  $E$  по кривой. В точке  $E$  жидкость должна сосуществовать с плагиоклазом  $F$  (как видно по положению соединительной линии жидкость—кристалл). Смещение состава исходной жидкости  $A$  до точки  $E$  возможно предвидеть заранее, так как точка исходного состава жидкости  $A$  должна лежать между точками двух образующихся из нее фаз  $E$  и  $F$ <sup>1</sup>.

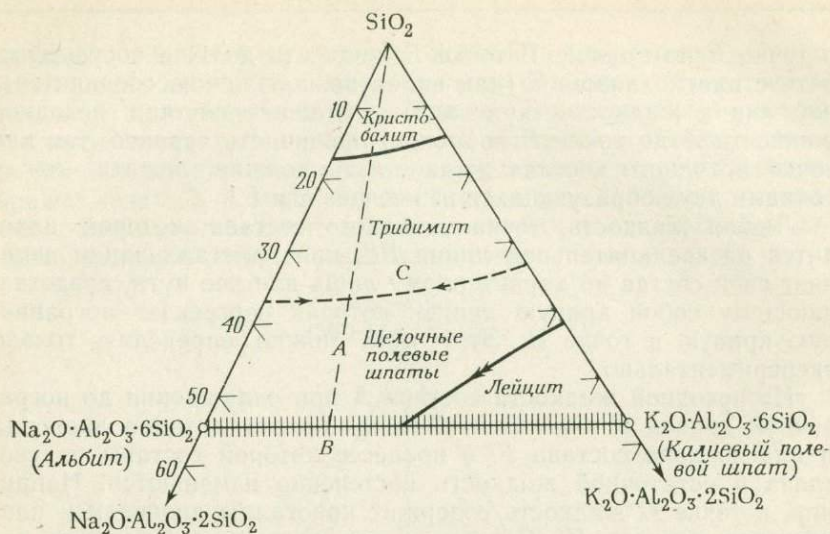
Любая жидкость, точка исходного состава которой находится на соединительной линии  $EF$ , при кристаллизации изменяет свой состав по характерному лишь для нее пути, представляющему собой кривую линию, которая пересекает пограничную кривую в точке  $E$ . Этот путь можно определить *только* экспериментально.

Из исходной жидкости состава  $A$  при охлаждении до пограничной кривой в точке  $E$  начинается кристаллизация диопсида и плагиоклаза состава  $F$ , в процессе которой составы плагиоклаза и остаточной жидкости постепенно изменяются. Например, в точке  $G$  жидкость содержит кристаллы диопсида и плагиоклаза состава  $H$ . В точке  $I$  на пограничной кривой вся жидкость должна быть израсходована; при этом плагиоклаз достигает своего конечного состава  $B$  (который можно определить заранее, основываясь на составе исходной жидкости). Отметим, что в обоих приведенных выше примерах жидкость не достигает точки минимума на пограничной кривой.

В условиях неравновесной кристаллизации плагиоклаз не полностью реагирует с жидкостью, в связи с чем жидкость сдвинется до более низких точек на пограничной кривой, чем это следует из положения исходного состава системы. Исследование полевых шпатов изверженных пород показывает, что это явление очень распространено в природе. При быстром охлаждении магматических расплавов образуются неоднородные по составу кристаллы плагиоклаза: как правило, центральная их часть обогащена кальциевым, а краевая — натриевым компонентами.

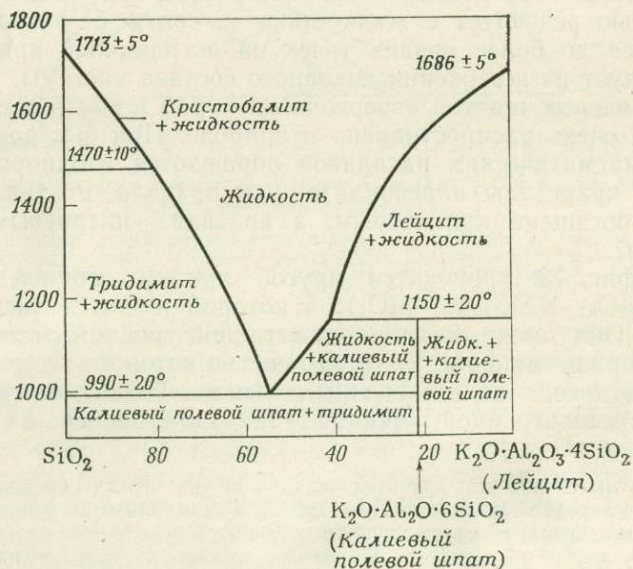
На фиг. 73 приводится другой пример тройной системы ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{SiO}_2$ ), в которой имеются твердые растворы. Она также не является истинной тройной системой, так как содержит минерал  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ , состав которого не может быть записан, исходя из ее конечных членов. Такая система называется псевдотройной. Лейцит (как указывалось на стр. 25)

<sup>1</sup> В этом случае ход кристаллизации в общих чертах определяется тем, что состав исходной жидкости, находящейся в поле первичной кристаллизации плагиоклаза, попадает на какую-либо соединительную линию между точками состава жидкости на пограничной кривой и соответствующего ей плагиоклаза. Одним концом соединительной линии служит состав жидкости в момент достижения ею пограничной кривой, а вторым — сосуществующий с нею плагиоклаз.



Фиг. 73. Псевдотройная система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$ , являющаяся частью тройной системы  $\text{NaAlSiO}_4\text{—KAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  [111].

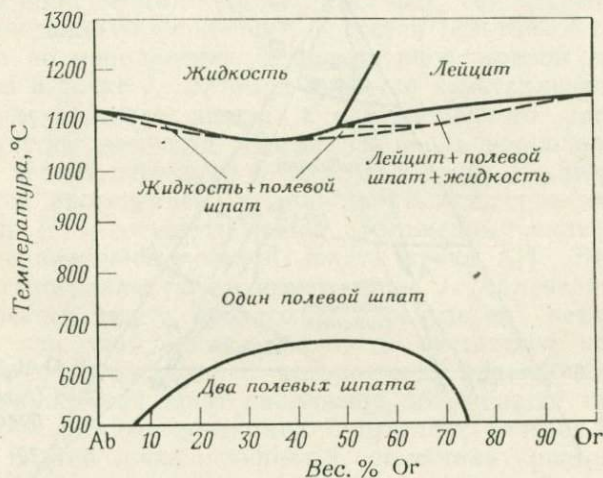
Жидкость состава А при охлаждении образует щелочной полевой шпат состава В и тридимит. Образование непрерывных твердых растворов между щелочными полевыми шпатами показано линией с засечками.



Фиг. 74. Бинарная система  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2$  [113].

появляется здесь в результате инконгруэнтного плавления калиевого полевого шпата (фиг. 74). Истинно тройной является система  $\text{SiO}_2\text{—KAlSiO}_4\text{—NaAlSiO}_4$ , а рассматриваемая здесь система является ее частью, обогащенной кремнеземом; именно она представляет наибольший интерес для геологии.

В области высоких температур, показанных на псевдобинарной системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$  (фиг. 75), полевые шпаты образуют непрерывные твердые растворы. При низких же температурах наблюдается несмешиваемость в твердой фазе щелочных полевых шпатов, на что указывает наличие на диа-



Фиг. 75 Псевдобинарная система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$  [127].

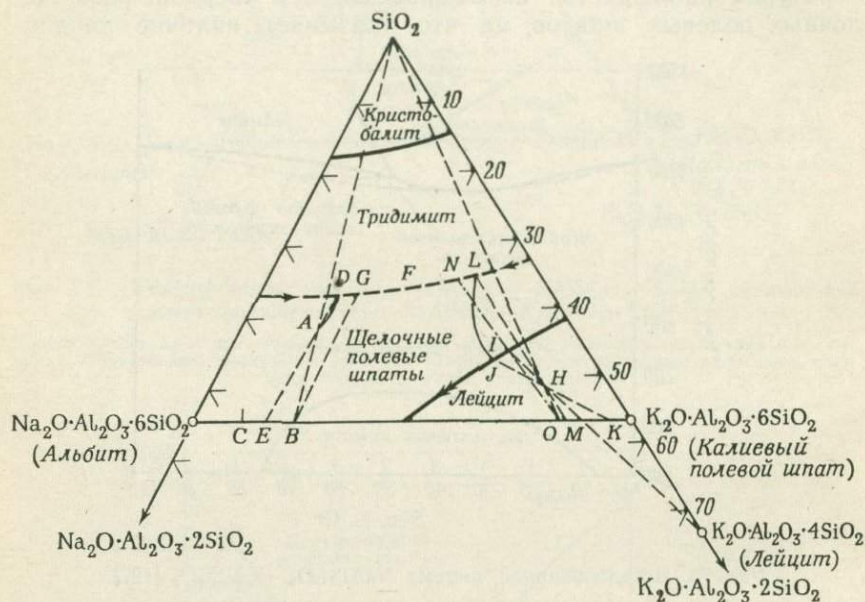
грамме области сосуществования двух полевых шпатов. Для ликвидуса в этой псевдобинарной системе характерно поле лейцита (который при охлаждении становится нестабильным), а также точка минимума на кривых твердых растворов, в которой наблюдается кристаллизация единственной твердой фазы (фиг. 73). Пограничная кривая, разделяющая поля первичной кристаллизации полевого шпата и тридимита, расположена в центральной части тройной системы (фиг. 73); минимум на этой кривой для промежуточных составов находится приблизительно в точке  $C^1$ .

Как видно на фиг. 73, жидкость состава  $A$  при охлаждении будет образовывать тридимит и полевой шпат состава  $B$ . В условиях быстрого охлаждения полевой шпат должен сохра-

<sup>1</sup> Такие минимальные точки могут быть в любом месте пограничной кривой, а не обязательно в центре, как в данном случае.

ниться в виде единственной фазы, имеющей состав *B*, однако при более медленном охлаждении, попадая в двухфазное поле (фиг. 75), он разлагается с образованием широко известных пертитовых структур, столь часто наблюдаемых в кислых изверженных горных породах.

Гипотетические соединительные линии, изображенные на фиг. 76 пунктиром, до некоторой степени отражают последовательность кристаллизации при охлаждении. Жидкость со-



Фиг. 76. Гипотетические пути кристаллизации в псевдотройной системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$  [111].

става *A*, охлаждаясь до поверхности ликвидуса, начинает кристаллизоваться с образованием полевого шпата, обогащенного натриевой составляющей, состав которого отвечает точке *C*. Затем в процессе реакции с жидкостью кристаллы полевого шпата обогащаются калиевым компонентом. Состав жидкости при этом изменяется вдоль кривой линии (путь ее кристаллизации) и достигает пограничной кривой в точке *D*, которой соответствует полевой шпат состава *E*. На пограничной кривой происходит одновременное выделение кристаллов тридимита и щелочного полевого шпата, а состав остаточной жидкости изменяется в направлении точки минимума *F*, хотя может и не достигнуть ее (как в системе  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). В рассматриваемом примере положение точки со-

става исходной жидкости позволяет предположить, что конечный полевой шпат будет отвечать точке *B*. Состав сосуществующей с таким плагиоклазом жидкости определяется соединительной линией, пересекающей пограничную кривую в точке *G*. Следовательно, в условиях равновесия жидкость полностью исчезает, как только ее состав будет отвечать *G*. Только в том случае, если реакция идет не до конца, жидкость минует эту точку на пограничной кривой.

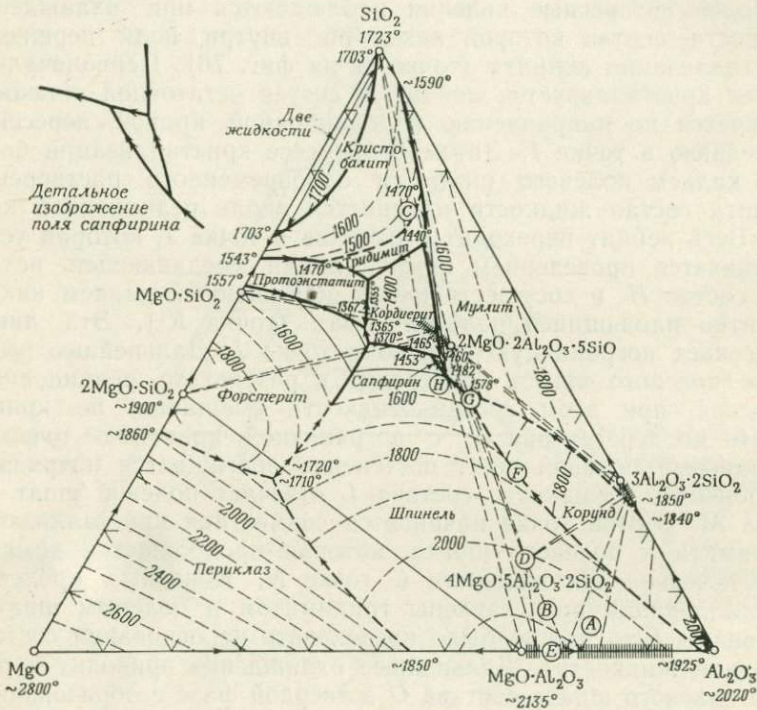
Более интересные явления наблюдаются при охлаждении жидкости, состав которой находится внутри поля первичной кристаллизации лейцита (точка *H* на фиг. 76). Первоначально из нее кристаллизуется лейцит, и состав остаточной жидкости смещается по направлению к реакционной кривой, пересекая последнюю в точке *I*. Затем в процессе кристаллизации богатого калием полевого шпата и одновременного растворения лейцита состав жидкости изменяется вдоль реакционной кривой. Весь лейцит переходит в расплав в точке *J*, которая устанавливается проведением прямой линии, соединяющей исходный состав *H* и сосуществующий обогащенный калием инконгруэнтно плавящийся полевой шпат (точка  $K^1$ ). Эта линия пересекает пограничную кривую в точке *J*. Дальнейшее выделение полевого шпата происходит в результате реакционного процесса, при этом состав жидкости смещается по кривой вплоть до пересечения ее с пограничной кривой в точке *L*, а калиевый полевой шпат постепенно обогащается натриевым компонентом. Жидкости состава *L* отвечает полевой шпат состава *M*. В этой точке начинается совместная кристаллизация тридимита и полевого шпата, которая продолжается до полного исчезновения жидкости в точке *N*. Конечные продукты кристаллизации представлены тридимитом и полевым шпатом состава *O* (что можно было предсказать на основании состава исходной жидкости). Дальнейшее охлаждение приводит к распаду полевого шпата состава *O* в твердой фазе с образованием двух щелочных полевых шпатов.

Другой, важной в петрологическом аспекте системой, в которой существуют ограниченные твердые растворы, является система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (фиг. 77), изучавшаяся и пересматривавшаяся на протяжении многих лет. Диаграмму, показанную на фиг. 77, можно проанализировать с помощью описанных ранее методов. Пограничные кривые говорят о существовании линий Алькемаде, положение которых в свою очередь указы-

<sup>1</sup> Поскольку исходный состав попадает в тройную систему, полевой шпат, образующийся в результате реакции жидкости с лейцитом, является не чистым калиевым конечным членом, а содержит в своем составе и натриевый компонент (как в точке *K*).—

вает на природу пограничных кривых и позволяет выяснить сущность инвариантных точек.

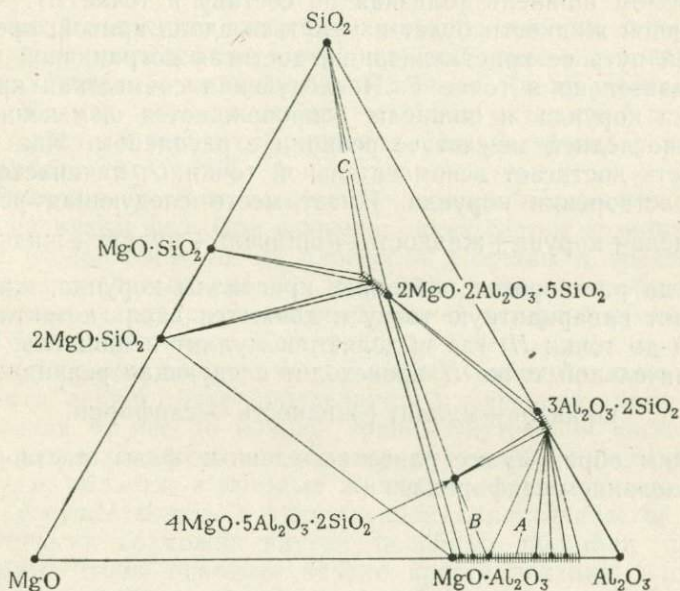
Твердые растворы, показанные в этой системе, усложняют сеть линий Алькемаде между шпинелью, кордиеритом и муллитом (фиг. 78). В частности, шпинель образует твердый раствор с  $Al_2O_3$ , границы состава которого обозначены засечками. Линии Алькемаде здесь имеют вид пучков, которые говорят



Фиг. 77. Пути кристаллизации в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  [93, 34].

о том, что шпинель какого-либо состава сосуществует с муллитом, кордиеритом и сапфирином ( $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) только определенных составов. Так, обогащенная алюминием шпинель может сосуществовать с обогащенным алюминием муллитом, а магниезальная шпинель сосуществует с кордиеритом. Шпинели промежуточного состава сосуществуют либо с сапфирином, либо с сапфирином и кордиеритом или муллитом. Положение линий сопряжения не может быть выведено исходя из конфигурации поверхностей ликвидуса и должно определяться экспериментально.

Отметим, что присутствие пучков линий Алькемаде увеличивает возможность существования двухфазных ассоциаций в конечных продуктах кристаллизации. Например, жидкость состава *A* (фиг. 77 и 78) кристаллизуется с образованием муллита и шпинели; состав остаточной жидкости попадает не в инвариантную точку, а на пограничную кривую муллит — шпинель (ее точное положение определяется экспериментально



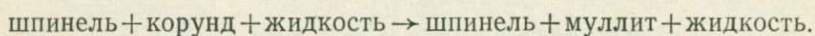
Фиг. 78. Пучки двухфазных соединительных линий, оконтуривающие области существования ограниченных твердых растворов в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Точкам в пределах этих областей отвечают ассоциации фаз, составы которых определяются положением концов соединительных линий. Процентное количество каждой из этих фаз устанавливается с помощью правила рычага по положению точки состава на соединительной линии.

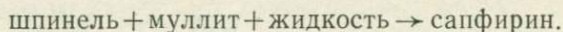
установленными соединительными линиями). Жидкость состава *B* кристаллизуется с образованием сапфирина и шпинели; состав конечной жидкости расположен вблизи точки *H* на небольшой пограничной кривой между полями первичной кристаллизации сапфирина и шпинели (фиг. 77). При кристаллизации жидкости состава *C* образуются тридимит и кордиерит, причем наиболее активно кристаллизация протекает на пограничной кривой между полями первичной кристаллизации этих двух фаз.

В этой диаграмме нет ничего нового или исключительного, однако интересно рассмотреть сложную последовательность кристаллизации жидкости состава сапфирина (точка *D* на

фиг. 77). Следует сразу же отметить, что конечным продуктом ее кристаллизации будет единственная фаза — сапфирин. Как только жидкость, охлаждаясь, достигает поля первичной кристаллизации шпинели, из нее начинает выделяться шпинель. Поскольку положение соединительных линий для шпинели в тройной системе еще не установлено, мы можем только сказать, что из жидкости будет выделяться относительно богатая глиноземом шпинель (близкая по составу к точке *E*). Состав остаточной жидкости будет изменяться вдоль кривой, представляющей путь ее кристаллизации, достигая пограничной кривой приблизительно в точке *F*. Последующая совместная кристаллизация корунда и шпинели сопровождается изменением состава последней за счет ее реакции с расплавом. Как только жидкость достигает вспомогательной точки *G*, начинается процесс растворения корунда. Имеет место следующая реакция:



Когда растворятся последние кристаллы корунда, жидкость покидает инвариантную точку и движется вдоль котектической кривой до точки *H*, где выделяются муллит и шпинель. В распределительной точке *H* происходит следующая реакция:



Таким образом, все ранее выделенные фазы растворяются с образованием сапфирина.



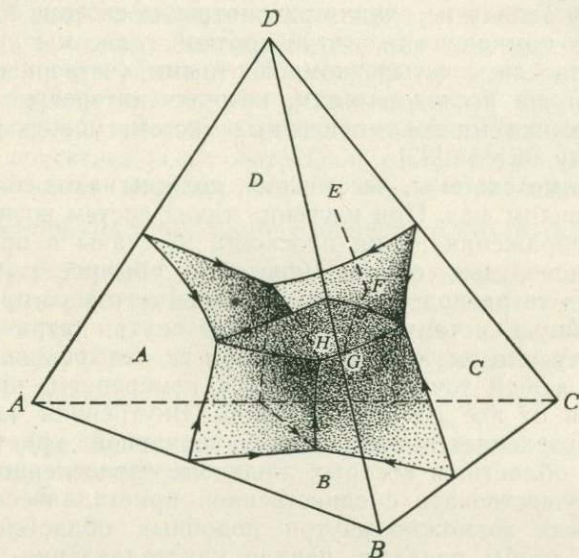
## Четверные системы

В нашу задачу не входит рассмотрение систем, содержащих более трех компонентов; в этой краткой главе мы лишь познакомим читателя с четырехкомпонентными (четверными) системами. Тем же исследователям, которых интересует детальная характеристика многокомпонентных систем, можно рекомендовать работу Эйтеля [33].

Четверные системы, несомненно, должны находиться в согласии с правилом фаз. При изучении таких систем возникает проблема изображения их на плоскости. Составы в пределах четырехкомпонентных систем (фиг. 79) обычно изображаются с помощью тетраэдра, каждая из граней которого представляет собой тройную систему. Каждая точка внутри тетраэдра характеризует ту или иную комбинацию всех четырех компонентов. Состав в любой точке определяется измерением кратчайшего расстояния от нее до каждой грани. Внутренняя часть тетраэдра подразделяется на объемы первичной кристаллизации фаз, т. е. области, в которых жидкости определенного состава могут сосуществовать с единственной кристаллической фазой. Теоретически возможно внутри подобных областей провести изотермы, чтобы показать начало кристаллизации жидкостей различного состава, однако это чрезвычайно трудно сделать в жесткой трехмерной модели, и было бы практически бесполезно в ее двумерном изображении (фиг. 79). Обычно указывают только температуры для инвариантных точек.

Объемы первичной кристаллизации фаз отделяются друг от друга сложными изогнутыми поверхностями. На таких дивариантных поверхностях жидкость при соответствующих температурах может сосуществовать с двумя твердыми фазами (такими, которым отвечают смежные объемы первичной кристаллизации). Три области первичной кристаллизации фаз соприкасаются вдоль моновариантной линии (которая представляет собой продолжение тройной инвариантной точки в четверную систему). И наконец, четыре моновариантные линии сходятся в инвариантной точке, в которой жидкость сосуществует с четырьмя кристаллическими фазами. Инвариантная точка может быть эвтектической, реакционной или инверсионной в зависимости от сосуществующих фаз и температурного наклона пересекающихся в ней моновариантных линий.

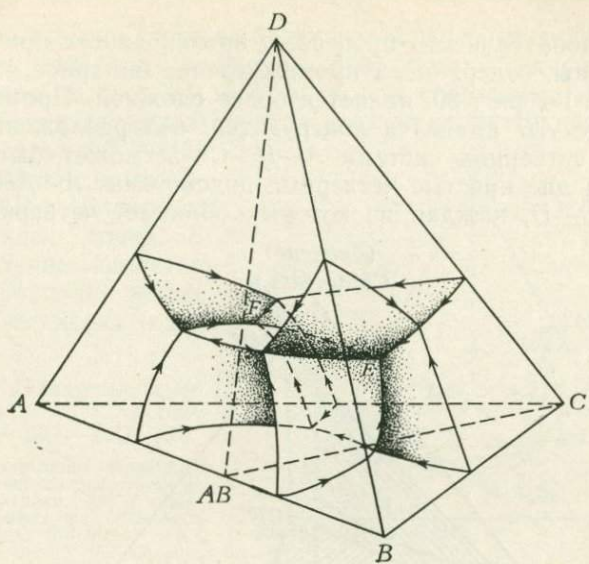
Четверная система, состоящая из четырех простых тройных систем и четверной эвтектической точки, показана на фиг. 79. При охлаждении жидкости состава *E*, находящейся в объеме первичной кристаллизации фазы *D*, начинают выделяться кристаллы *D*. Одновременно жидкость смещается в направлении от точки *D* до тех пор, пока не достигнет объема первичной кристаллизации фазы *C* на дивариантной поверхности *F*. Дальнейшее охлаждение приводит к совместной кристаллиза-



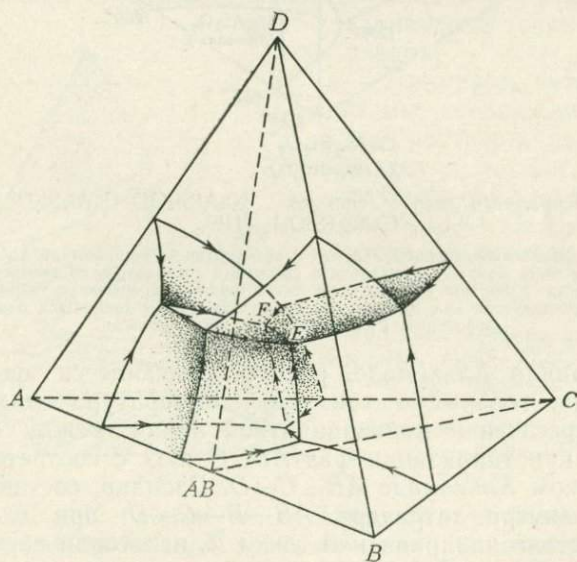
Фиг. 79. Тетраэдрическая диаграмма гипотетической четверной системы  $A-B-C-D$ .

Области первичной кристаллизации фаз представляют собой трехмерные объемы, а не двумерные поля, как в тройных системах. Вдоль внутренних дивариантных поверхностей сосуществуют две твердые фазы и жидкость. Пересечения трех дивариантных поверхностей образуют моновариантные линии, вдоль которых сосуществуют три твердые фазы и одна жидкость. Четыре моновариантные линии пересекаются с образованием инвариантной точки, в которой сосуществуют четыре твердые фазы и жидкость.

ции фаз *D* и *C*, а состав жидкости при этом меняется, удаляясь от точек составов этих фаз по дивариантной поверхности. В точке *G* происходит пересечение пути изменения состава жидкости с объемом первичной кристаллизации фазы *B*. Последующая кристаллизация фаз *B*, *C* и *D* происходит вдоль моновариантной линии. Выделение из расплава этих трех фаз обедняет остаточную жидкость компонентами, из которых они состоят. Процесс продолжается вплоть до четверной эвтектики *H*, где при фиксированной температуре наблюдается одновременная кристаллизация всех четырех фаз до полного исчезновения жидкости.

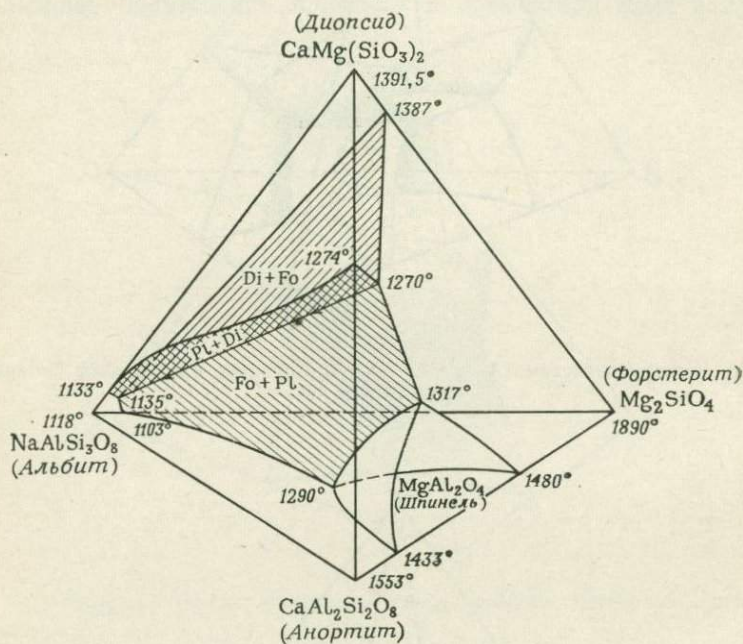


Фиг. 80. Четверная система  $A-B-C-D$  с конгруэнтно плавящимся бинарным соединением  $AB$ .



Фиг. 81. Четверная система  $A-B-C-D$  с инконгруэнтно плавящимся бинарным соединением  $AB$ .

Последовательность процессов, происходящих при охлаждении системы, содержащей промежуточное бинарное соединение, как видно на фиг. 80, является более сложной. Промежуточное соединение  $AB$  плавится конгруэнтно, без разложения. Таким образом, четверная система  $A-B-C-D$  может быть подразделена на две простые четверные подсистемы,  $A-AB-C-D$  и  $AB-B-C-D$ , каждая из которых обладает четверной эвтек-

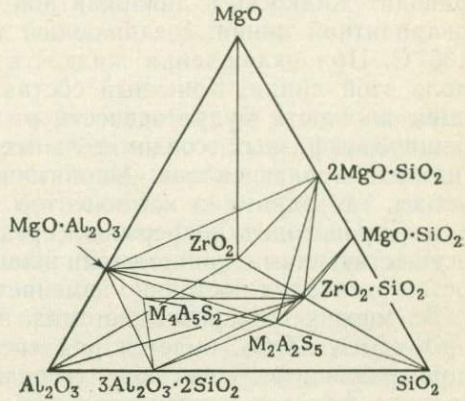


Фиг. 82. Псевдочетверная система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—Mg}_2\text{SiO}_4\text{—CaMg(SiO}_3)_2$  [115].

Система является псевдочетверной в связи с присутствием шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , состав которой не может быть получен в результате смешения составов, находящихся в вершинах тетраэдра. Между альбитом и анортитом существуют непрерывные твердые растворы. Эта система используется как пример кристаллизации магм щелочных базальтов. Fo — форстерит; Pl — плагиоклаз; Di — диопсид.

тикой. Правило Алькемаде, распространяющееся на системы такого типа, говорит о том, что температура максимальна в точке пересечения моновариантной линии между объемами первичной кристаллизации фаз  $AB$ ,  $C$  и  $D$  с соответствующим треугольником Алькемаде  $AB-C-D$ . Расплав, состав которого находится внутри тетраэдра  $AB-B-C-D$ , при охлаждении должен достичь инвариантной точки  $E$ , в которой пересекаются все четыре объема первичной кристаллизации фаз; расплав, находящийся в пределах тетраэдра  $A-AB-B-C-D$ , заканчивает кристаллизацию в инвариантной точке  $F$ .

Порядок кристаллизации будет совершенно иным, если промежуточное бинарное соединение  $AB$  плавится инконгруэнтно, как показано на фиг. 81. Тот факт, что соединения  $AB$  действительно плавится инконгруэнтно, подтверждается отсутствием точки состава  $AB$  в области первичной кристаллизации  $AB$ . Четверная инвариантная точка  $E$  в этом случае является реакционной, а не эвтектической; эвтектике отве-

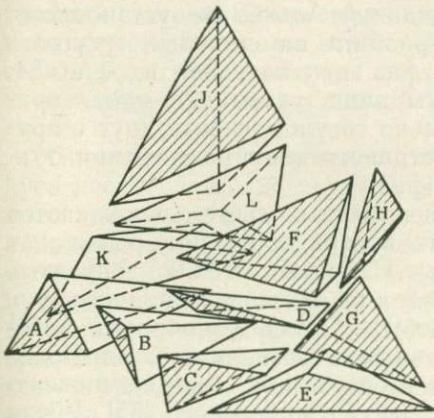


Фиг. 83. Субсолидусные взаимоотношения в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  [59].

Благодаря присутствию четвертого компонента в системе существуют не только треугольники, но и пирамиды сопряженных фаз. М— $MgO$ ; А— $Al_2O_3$ ; S— $SiO_2$ .

чает точка  $F$ . Направления падения температуры для моновариантных линий также определяются с помощью теоремы Алькемаде. Жидкость, состав которой лежит в пределах данного тетраэдра составов, должна в конце концов достичь инвариантной точки этого тетраэдра.

Примером четверной системы, содержащей твердые растворы, является показанная на фиг. 82 система  $CaMg(SiO_3)_2-Mg_2SiO_4-NaAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8$  (диопсид—форстерит—альбит—



Фиг. 84. «Разорванная» модель системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ , в которой пирамиды сопряженных фаз для наглядности находятся на некотором расстоянии друг от друга [59].

анортит). К ней близки по составу многие базальты. Присутствие небольшого поля кристаллизации шпинели указывает на то, что система не является простой четверной, как это кажется на первый взгляд, а представляет собой часть более сложной системы  $CaO-MgO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Исключая

из рассмотрения поле шпинели, систему можно разделить на три объема первичной кристаллизации. Будет ли кристаллизация начинаться с плагиоклаза, диоксида или форстерита, зависит от состава исходной жидкости; непрерывное охлаждение приводит жидкость к дивариантной поверхности, а затем к моновариантной линии, соединяющей точки температур  $1270^{\circ}\text{C}$  и  $1135^{\circ}\text{C}$ . При охлаждении жидкость движется некоторое время вдоль этой линии. Конечный состав и температура кристаллизации жидкости будут зависеть от исходного состава и положения двухфазных соединительных линий между составами жидкости и плагиоклаза. Аналогично бинарным и тройным системам, где одним из компонентов является плагиоклаз, здесь также происходит непрерывная реакция между расплавом и сосуществующими кристаллами плагиоклаза, в результате чего состав последних постоянно изменяется.

Во многих четверных системах, например в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ , имеется ряд соединений. На фиг. 83 показаны различные сочетания твердых фаз в этой системе. Правило фаз для конденсированных систем говорит, что в четверной системе максимальное количество кристаллических фаз, сосуществующих с жидкостью, равно четырем. Сложную четверную систему можно разбить на простые четверные подсистемы так же, как мы это делали для сложных тройных систем, выделяя из них небольшие тройные подсистемы. Для этого требуются экспериментальные определения положения линий Алькемаде. Если расположение линий Алькемаде установлено, сложная система может быть разбита на смежные треугольники и тетраэдры равновесных фаз, как показано на фиг. 84. Отметим, что этот тип диаграмм лишь указывает, какие кристаллические фазы могут стабильно сосуществовать друг с другом, и ничего не говорит о пространственном размещении объемов первичной кристаллизации фаз.

Другой способ изображения четверных систем заключается в использовании изотермических поверхностей при различных ограничениях в составе системы. Например, можно допустить, что процентное содержание одного из компонентов постоянно. При выборе типа диаграммы следует главным образом исходить из того, для каких целей она будет использоваться. Более детальное обсуждение способов изображения многокомпонентных систем можно найти в работах Коржинского [65], Риччи [104] и Перельмана [100].

## Псевдосистемы

В литературе встречается много систем, не подчиняющихся правилу фаз. Примером может служить система, изображенная на фиг. 85. «Эвтектика» (находящаяся непосредственно над солидусом поля  $A_2B + C$ ) в соответствии с диаграммой содержит фазы  $A_2B$ ,  $C$ ,  $A$  и жидкость; однако, согласно правилу фаз, число фаз в конденсированной бинарной системе не должно превышать трех.

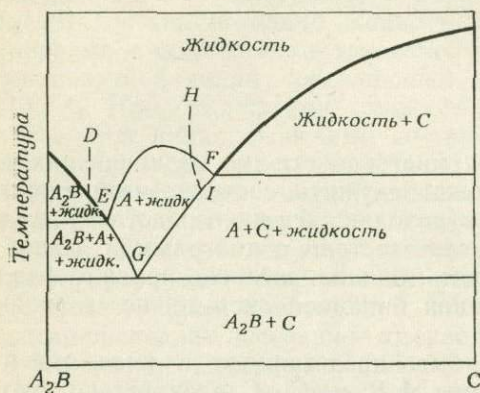
Соединение  $A$  не может быть представлено в виде смеси двух конечных членов системы  $A_2B$  и  $C$ . Следовательно, оно не является бинарным, и рассматриваемая диаграмма изображает не истинно бинарную систему, а лишь внешне сходную с нею. Она может быть названа псевдобинарной (или квазибинарной). В действительности такая система представляет собой часть более сложной тройной системы  $A-B-C$ , показанной на фиг. 86<sup>1</sup>.

Поверхности ликвидусов псевдобинарной системы устанавливаются непосредственно на разрезе температура — состав тройной системы. Поля первичной кристаллизации фаз и пограничные кривые вдоль линии Алькемаде  $A_2B-C$  тройной системы (фиг. 86) являются соответственно линиями ликвидуса и ликвидусными минимумами на диаграмме псевдобинарной системы.

Пограничные поверхности, которые находятся ниже ликвидуса псевдобинарной системы, можно получить, проследив пути кристаллизации в пределах тройной системы. Любая жидкость, например  $D$  (фиг. 86), состав которой находится между точками  $A_2B$  и  $E$ , будет при охлаждении выделять кристаллы  $A_2B$ ; продолжение кристаллизации приведет такую жидкость в точку  $E$  на пограничной кривой, где  $A_2B$  и  $A$  кристаллизуются одновременно. Так как всякая жидкость такого типа будет достигать пограничной кривой в точке  $E$ , между точкой  $E$  и точкой состава соединения  $A_2B$  в псевдобинарной системе (фиг. 85) существует горизонтальная граница, которая отделяет двухфазную область *жидкость* +  $A_2B$  от трехфазной области *жидкость* +  $A_2B$  +  $A$ . Такую же линию можно провести вправо от

<sup>1</sup> Псевдобинарная система, такая, как  $A_2B-C$ , называется также *разрезом*. Псевдотройная система иногда называется *тройным разрезом*.

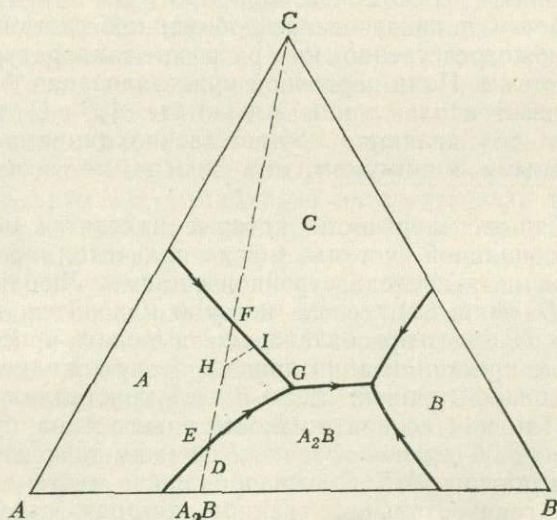
точки  $F$  (фиг. 85) для жидкостей, составы которых находятся между точкой  $F$  и точкой состава  $C$  в тройной системе.



Фиг. 85. Гипотетическое псевдобинарное сечение  $A_2B-C$ .

Из жидкости  $E$  (фиг. 86), находящейся на пограничной кривой между полями первичной кристаллизации  $A_2B$  и  $A$ , при охлаждении кристаллизуются фазы  $A_2B$  и  $A$ . Состав жидкости при этом перемещается по направлению к инвариантной точке  $G$ . В процессе перемещения вниз по пограничной кривой жидкость оставляет линию Алькемаде  $A_2B-C$ ; поскольку точка  $G$  на фиг. 85 представляет собой лишь проекцию тройной

инвариантной точки на плоскость псевдобинарной системы, состав жидкости должен оставлять эту плоскость. Путь кристалли-

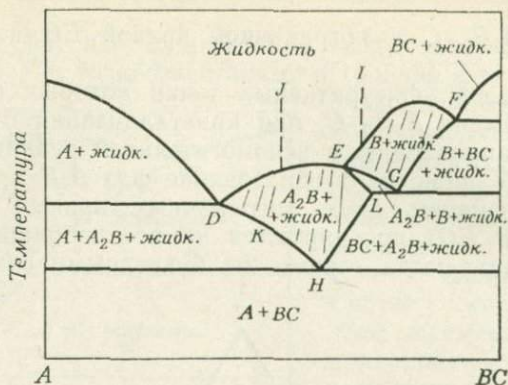


Фиг. 86. Гипотетическая тройная система  $A-B-C$  с бинарным конгруэнтно плавящимся соединением  $A_2B$ .

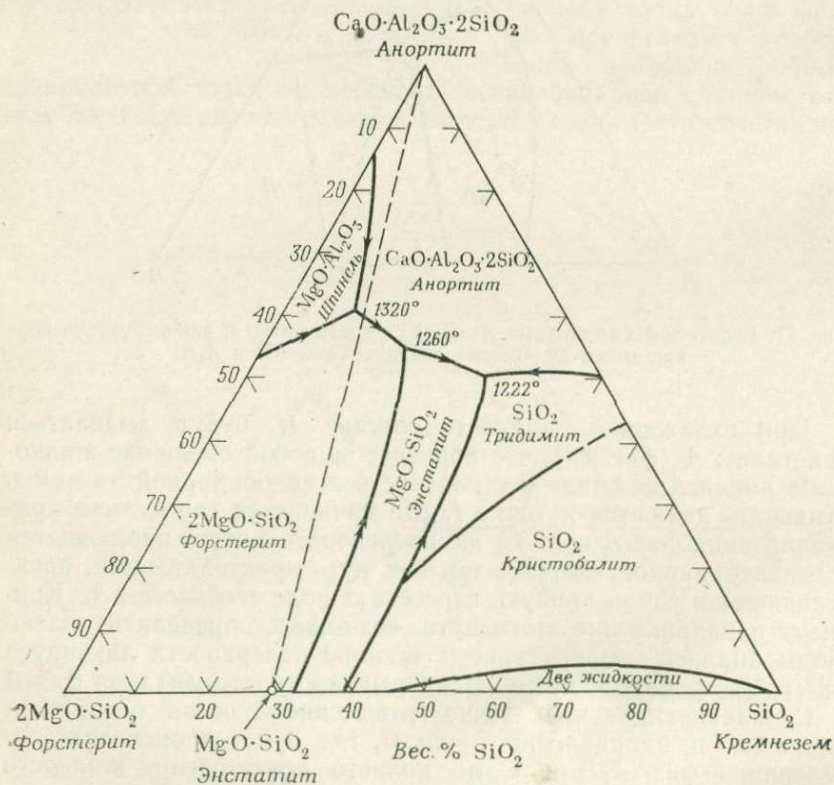
зации от  $E$  до  $G$  направлен под углом к плоскости псевдобинарной системы, величина которого зависит от угла между линией







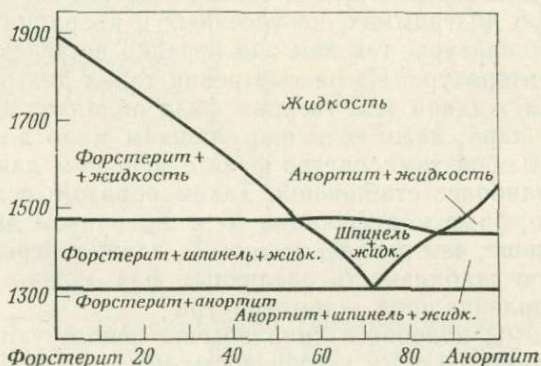
Фиг. 88. Псевдобинарное сечение  $A-BC$  системы  $A-B-C$ , изображенной на фиг. 87.



Фиг. 89. Псевдотройная система  $Mg_2SiO_4-CaAl_2Si_2O_8-SiO_2$  [1].

Более сложную псевдобинарную систему представляет собой сечение  $A-BC$  на фиг. 87. Конфигурация тройной системы позволяет предположить общий характер поверхностей ликвидуса, а различные пути кристаллизации расплавов тройного состава говорят о внутренних особенностях псевдобинарной системы (фиг. 88). Для облегчения сравнения тройной и псевдобинарной систем соответствующие точки на фигурах обозначены одинаковыми символами. Пути кристаллизации жидкостей составов  $I$  и  $J$  на диаграмме тройной системы показаны пунктиром.

Фазовая диаграмма системы  $CaAl_2Si_2O_8-Mg_2SiO_4-SiO_2$  (фиг. 89) содержит поле первичной кристаллизации шпинели



Фиг. 90. Псевдобинарное сечение  $Mg_2SiO_4-CaAl_2Si_2O_8$  [97].

$MgAl_2O_4$ , расположенное между анортитом ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) и форстеритом ( $Mg_2SiO_4$ ). Псевдобинарное сечение, показанное на фиг. 90, в действительности представляет собой часть очень сложной системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Присутствие шпинели говорит о том, что система  $CaAl_2Si_2O_8-Mg_2SiO_4-SiO_2$  фактически является псевдотройной. Некоторые детали взаимоотношений в этой системе охарактеризованы в работе Осборна и Тейта [97].

Изучение таких псевдосистем, хотя это достаточно трудная задача, часто помогает составить представление о строении более сложных систем, частью которых они являются. Так, Боуэн [15] смог описать кристаллизацию шпинелей на основании материалов, полученных ранее Андерсеном [1] при изучении диаграммы псевдотройной системы (фиг. 89). Анализируя различные псевдосистемы внутри четверной системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , исследователи получают много важных сведений о плавлении и кристаллизации перидотитов и эклогитов при высоких давлениях.

## Системы в условиях давления

В общем случае, когда говорят, что система находится под давлением, подразумевают (если не оговорено особо) давление нагрузки на твердую, жидкую или газовую среду<sup>1</sup>. Однако, прежде чем познакомиться с такими системами, следовало бы упомянуть о диаграммах, построенных в координатах давление пара — температура, так как они нередко встречаются в геологической литературе. Из рассмотрения таких диаграмм следует, что каждая жидкая или твердая фаза обладает определенным давлением пара, даже если оно слишком мало для измерения, и что при любой температуре фаза с меньшим давлением пара является наиболее стабильной. Таким образом, если мы имеем две полиморфные модификации  $X_1$  и  $X_2$ , причем давление пара для  $X_1$  больше, чем для  $X_2$ , то весь  $X_1$  должен перейти в  $X_2$ . Относительную стабильность различных фаз можно отразить на графике давление пара — температура<sup>2</sup>.

Диаграммы подобного типа обычно используются для того, чтобы показать области устойчивости метастабильных фаз либо относительные температуры стабильности фаз, когда точные данные для этого отсутствуют. На фиг. 92 приводится диаграмма давления пара в системе  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Кривые, относящиеся к устойчивым фазам, показанные на диаграмме сплошными линиями, при любой температуре отвечают минимальному давлению

<sup>1</sup> В литературе обычно используются различные единицы давления. За стандартную единицу давления приняты бар и килобар (1000 бар) [61].

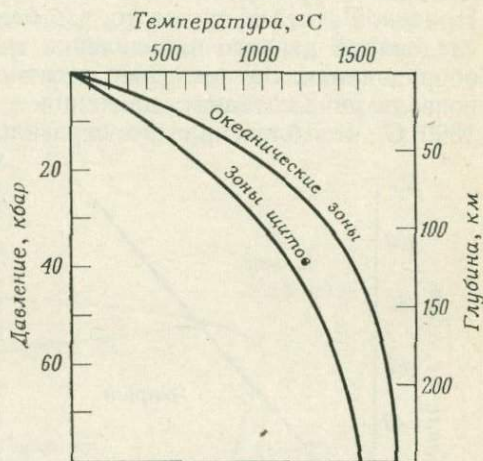
1 бар = 0,986924 атм = 1,019716 кг/см<sup>2</sup> = 14,5038 ф/д<sup>2</sup>, 1 атм = 1,013249 бар = 1,033226 кг/см<sup>2</sup> = 14,6969 ф/д<sup>2</sup>, где атм — атмосфера, ф/д<sup>2</sup> — фунт/дюйм<sup>2</sup>. Для сопоставления давлений и температур, используемых при экспериментальных исследованиях, с условиями, которые предположительно господствуют в земной коре, на фиг. 91 показан график геотермического градиента.

<sup>2</sup> Изменение давления пара в зависимости от температуры определяется

$$\text{уравнением } \frac{d(\ln P_{\text{пар}})}{\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H_{\text{пар}}}{R}, \text{ где } P_{\text{пар}} \text{ — давление пара, } \Delta H_{\text{пар}} \text{ — теп-}$$

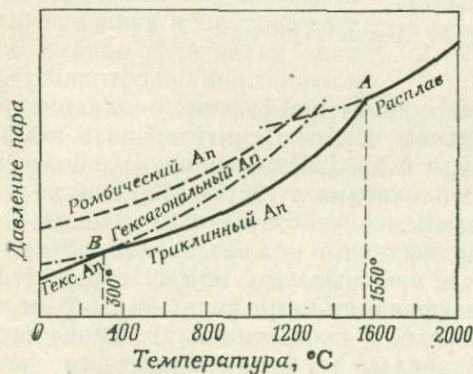
лота испарения,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Это уравнение обсуждается во многих учебниках физической химии. График зависимости  $\ln P_{\text{пар}}$  от соответствующей температуры представляет собой линию, наклон которой определяется отношением  $-\Delta H_{\text{пар}}/R$ . В большинстве систем  $\Delta H_{\text{пар}}$  слабо изменяется с температурой, и эта линия лишь слабо искривлена.

пара; кривые метастабильных фаз обозначены пунктирными линиями. Внешнее давление равно одной атмосфере. Судя по этим кривым, жидкость состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  стабильна при температуре выше  $1550^\circ\text{C}$ . Ниже  $1550^\circ\text{C}$  жидкость имеет более высокое давление пара, чем триклинный анортит. Следовательно, здесь становится стабильным триклинный анортит; пересечение в точке *A* кривых давления пара, соответствующих двум рассмотренным фазам, отвечает точке затвердевания жидкости. Начиная от точки затвердевания (*A*) до



Фиг. 91. Геотермический градиент океанических зон и докембрийских щитов [108].

$300^\circ\text{C}$  (точка *B*), давление пара триклинного анортита ниже, чем других твердых фаз; при температуре ниже  $300^\circ\text{C}$ , как видно на диаграмме, наиболее устойчивой фазой является гексагональный анортит. Ромбический анортит может быть синтезирован из расплава, однако при длительном нагревании в условиях повышенных температур он переходит в триклинный анортит.



Фиг. 92. Гипотетическая диаграмма давление пара — температура системы  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [144].

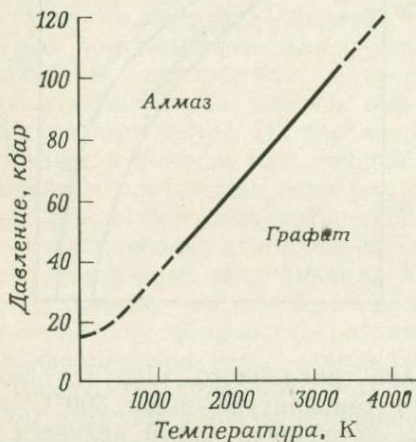
Из диаграммы видно, что ромбический  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  не имеет поля стабильного существования, поскольку нет такой температуры, при которой кривая давления его пара проходила бы ниже какой-либо другой кривой.

## ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Изучение геологической литературы показывает, что значительное число исследований фазовых равновесий при высоких давлениях проведено для одно- и двухкомпонентных систем. Причиной этого является то, что большинство геологических исследований данного направления требует усовершенствованного оборудования. За последнее десятилетие появились установки, позволяющие создавать давления до 200 кбар и температуры до 1300°С, что благоприятно отразилось на проведении экспери-

ментальных работ геологического профиля.

Одним из наиболее общих правил, которое надо помнить при работе с диаграммами давление—температура, является то, что давление в системе вызывает уменьшение объема, а температура (в общем случае) — увеличение его. Таким образом, видно, что давление и температура по своему действию противоположны друг другу. Специфика изменений объема системы в зависимости от температуры и давления бывает различной, однако основной принцип сохраняется.

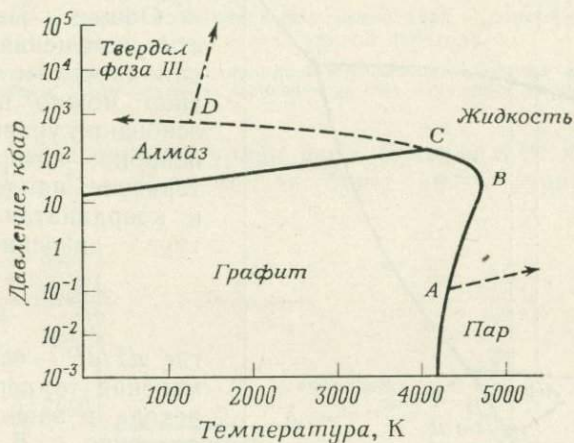


Фиг. 93. Положение моновариантной линии алмаз—графит в зависимости от давления и температуры [25].

Наиболее изученной однокомпонентной системой является система углерода. Первоначальные попытки синтезировать алмаз были описаны в 1955 г. Банди и др. [26], а кривая равновесия алмаз—графит (фиг. 93) опубликована в 1961 г. [25]. Как видно из диаграммы, высокое давление способствует стабильности более плотной полиморфной модификации — алмаза (мол. объем = 3,42 см<sup>3</sup>/моль), тогда как при высоких температурах стабильна менее плотная модификация — графит (мол. объем = 5,33 см<sup>3</sup>/моль). Кривая перехода, построенная на основе термодинамических данных [9], показывает очень хорошее соответствие с кривой, построенной по экспериментальным данным (фиг. 93).

В 1962 г. при исследовании высокотемпературной области системы углерода Банди [24] определил положение кривой плавления для графита и алмаза (фиг. 94). Кривая графит—жидкость между точками А и В показывает, что увеличение давле-

ния на жидкость при фиксированной температуре приводит к образованию графита, что говорит о большей плотности графита по сравнению с жидкостью. При более высоких давлениях (между точками *B* и *C*) кривая имеет противоположный наклон, т. е. дальнейшее увеличение давления вызывает переход графита в жидкость большей плотности. Кривая алмаз — жидкость между точками *C* и *D* также имеет отрицательный наклон, указывающий на то, что увеличение давления заставляет плотный алмаз переходить в еще более плотную жидкость. По аналогии с другими системами было высказано предположение о суще-



Фиг. 94. Система углерода [24, 121].

ствовании твердой фазы (фаза III) при давлениях более высоких, чем требуется для стабильности алмаза. Как будет показано в дальнейшем, алмаз не стабилен при обычных параметрах давления и температуры. Однако он существует метастабильно, подобно полиморфным модификациям других соединений, устойчивым при высоких давлениях.

Еще в 1900-х годах Бриджмен [22] провел большое количество исследований при высоких давлениях, в частности им была детально изучена система  $\text{H}_2\text{O}$  при низких температурах. Современные знания об этой системе отражает фиг. 95 [62]. Помимо обычного льда (лед I), установлено существование пяти его полиморфных модификаций. Так как лед I имеет меньшую плотность, чем вода, его температура плавления *уменьшается* с увеличением давления. Отрицательный наклон кривой плавления часто используют для объяснения подвижности масс глетчерного льда. В основании толстого глетчера точка плавле-

ния льда может существенно понизиться, и вызванное этим плавление приведет в движение всю замороженную массу.

Как можно видеть на фиг. 95, лед I при температуре, соответствующей точке *A*, плавится, когда давление возрастает до точки *B*. При дальнейшем увеличении давления жидкость в точке *C* будет замерзать с образованием льда III. При еще большем давлении в точке *D* наблюдается инверсия льда III

в лед V; в точке *E* лед V переходит в лед VI, который в точке *F* превращается в лед VII.

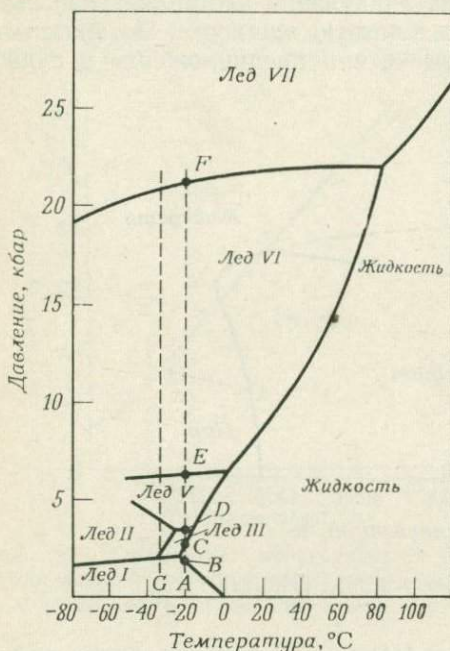
Общие закономерности изменения объемов для диаграмм подобного типа можно вывести на основании уравнения Клапейрона, которое характеризует наклон кривой в координатах температура — давление:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\Delta H},$$

где  $dT/dP$  — скорость изменения температуры перехода в зависимости от давления,  $T$  — температура, для которой рассчитана кривая перехода,  $\Delta H$  — теплота перехода, а  $\Delta V$  — разница в объемах высоко- и низкотемпературной фаз. Разность

объемов может представлять собой  $V_{\text{газ}} - V_{\text{жидк.}}$ ,  $V_{\text{жидк.}} - V_{\text{тв. ф.}}$  и  $V_{\text{тв. ф. I}} - V_{\text{тв. ф. II}}$ . Наиболее эффективно это уравнение для перехода газ — жидкость, но оно также применимо для переходов жидкость — твердая фаза и твердая фаза — твердая фаза. Из-за уменьшения  $\Delta V$  с увеличением давления (так же, как с изменением  $\Delta H$ ) для большинства кривых перехода наблюдается уменьшение наклона ( $dT/dP$ ) с увеличением давления [76].

При нормальных распределениях плотностей между фазами низкотемпературная фаза имеет меньший объем и положительную величину  $\Delta V$ , так как объем высокотемпературной фазы больше объема низкотемпературной фазы; наклон кривой перехода также положительный. В общем виде взаимоотношения



Фиг. 95. Система  $\text{H}_2\text{O}$  [62].



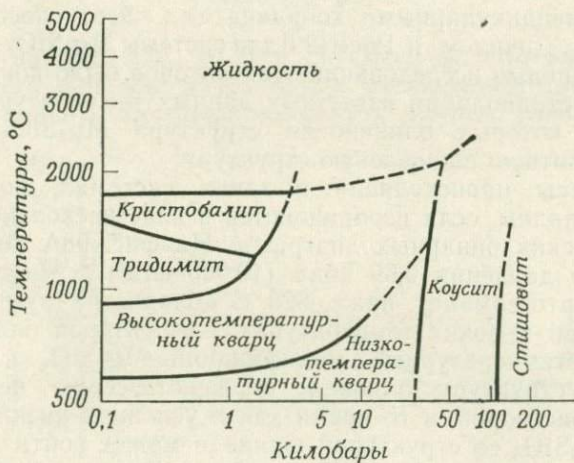
плотностей суммированы на фиг. 96. Если не наблюдается никакого изменения объемов высоко- и низкотемпературной фаз, наклон отсутствует и изменение давления не влияет на пере-



Фиг. 96. Влияние различия молекулярных объемов двух полиморфных модификаций на положение кривой перехода.

Поле стабильности более плотной полиморфной модификации, имеющей меньший молекулярный объем, увеличивается с давлением за счет поля менее плотной фазы.

ход. Если высокотемпературная фаза более плотная, как при переходе льда I в воду, кривая будет иметь отрицательный наклон.



Фиг. 97. Система SiO<sub>2</sub> [98].

Положение границы коусит—стишовит исправлено в соответствии с новыми данными (личное сообщение Островского).

Относительные плотности различных фаз в системе H<sub>2</sub>O легко установить, исходя из диаграммы (фиг. 95). Наблюдаемая последовательность фаз с возрастанием давления от точек А и G показана ниже:

(точка А) лед I → вода → лед III → лед V → лед VI → лед VII,  
 (точка G) лед I → лед III → лед II → лед V → лед VI → лед VII.

Суммируя данные этих двух рядов, можно получить порядок возрастания плотностей фаз: лед I, вода, лед III, лед II, лед V, лед VI и лед VII.

На фиг. 97 приводится диаграмма давление — температура системы  $\text{SiO}_2$ . Наклон кривых полиморфных переходов говорит о том, что плотности кристобалита, тридимита и жидкости почти равны, тогда как наибольший рост плотности, очевидно, наблюдается при переходе высоко- и низкотемпературного кварца в коусит и коусита в стишовит. При давлении около 1 кбар кристобалит и тридимит, обладающие низкими плотностями, переходят в кварц. Очень плотные коусит и стишовит наблюдаются только в условиях ударных или взрывных процессов.

### БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

При изучении бинарных систем под давлением обычно возникает необходимость изображать на диаграмме одновременно давление, температуру и состав. Одним из способов решения этой задачи является построение трехмерной диаграммы с взаимно перпендикулярными координатами. Этот способ был использован Дачилом и Роем [29] для системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ . Основной целью исследований этих авторов было показать с помощью экстраполяции известных данных температуру и давление, при которых оливниновая структура  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  переходит в более плотную шпинелевую структуру.

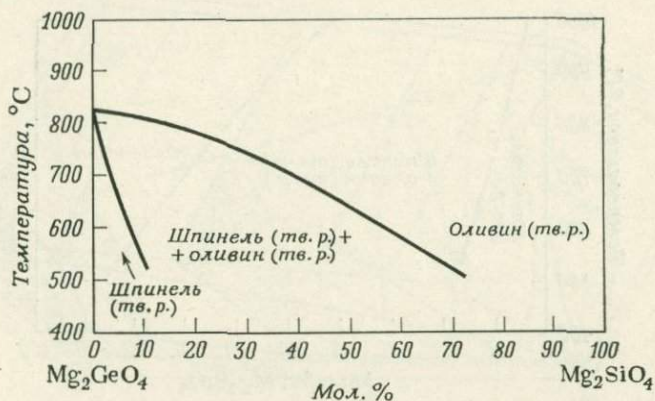
Процессы, происходящие в таких системах, по-видимому, более наглядна, если изображаются в виде нескольких частных изобарических бинарных диаграмм. На фиг. 98А показана система при давлении 0,69 кбар ( $10\,000 \text{ ф/д}^2$ )<sup>1</sup>. Чисто магнезиальный ортогерманат ниже  $823^\circ\text{C}$  обладает структурой шпинели, а при высоких температурах — структурой оливина.

Высокотемпературные модификации  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ , имеющие структуру оливина, образуют серию непрерывных твердых растворов, в то время как в условиях низких температур в  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  со структурой шпинели может войти лишь ограниченное количество  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  с той же структурой. В центральной части диаграммы существует большая двухфазная область.

Низкотемпературная шпинелевая фаза имеет более высокую плотность, чем соответствующая фаза со структурой оливина. Следовательно, при повышенных давлениях поле шпинели возрастает, как это и видно на фиг. 98Б, В и Г. Серия подобных изобарических диаграмм, расположенных вдоль координаты

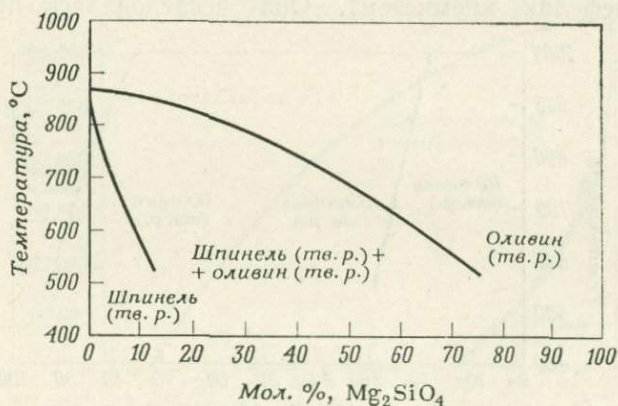
<sup>1</sup> Используемые Дачилом и Роем единицы давления употребляются и в этой книге с тем, чтобы дать возможность читателю познакомиться с различными системами единиц.

давления (фиг. 99), образует трехмерную диаграмму [29]. Четыре заштрихованных изобарических сечения, обозначенных буквами А, В, С и D, соответствуют четырем диаграммам, по-



Фиг. 98А. Изобарическое сечение системы  $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$  при давлении 10 000 ф/д<sup>2</sup> [29].

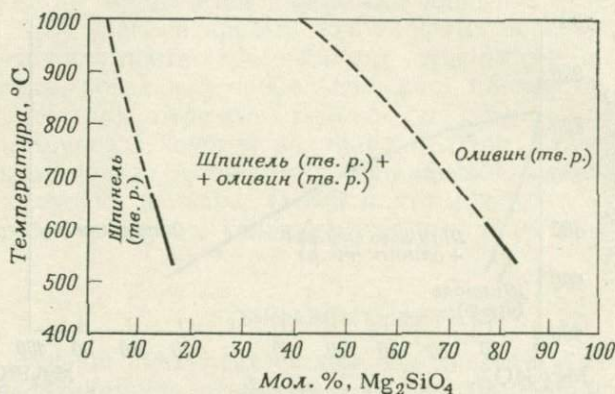
казанным на фиг. 98А, Б, В и Г. Отметим, что размер поля стабильности шпинели возрастает с увеличением давления (на фиг. 99 вправо). Экстраполяция этих данных говорит о воз-



Фиг. 98Б. Изобарическое сечение системы  $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$  при давлении 55 000 ф/д<sup>2</sup> [29].

можности существования шпинельной формы  $Mg_2SiO_4$  при давлениях в пределах 100 кбар; это показано на частной изотермической диаграмме (фиг. 100А), которая соответствует

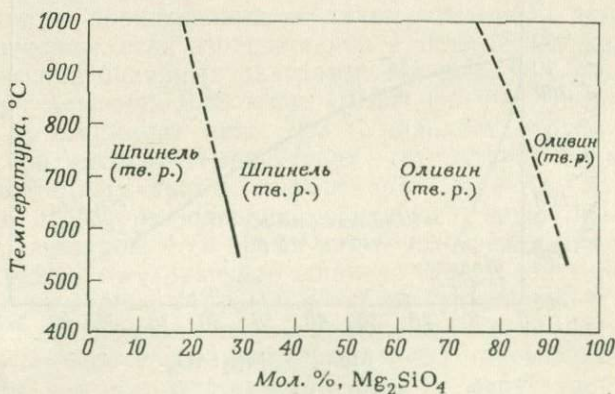
основанию трехмерной диаграммы. Однако при экстраполяции возможны некоторые неточности; в рассматриваемом примере при переходе обогащенного магнием оливина в шпинель обра-



Фиг. 98В. Изобарическое сечение системы  $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$  при давлении 200 000 ф/д<sup>2</sup> [29].

зуется промежуточная шпинелеподобная  $\beta$ -фаза, как это видно на фиг. 100Б [105].

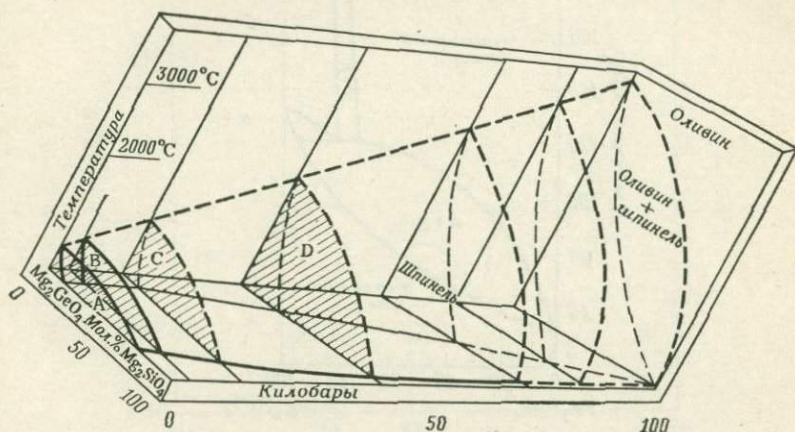
Другой важной для геологии системой является  $NaAlSiO_4-SiO_2$  (нефелин—кремнезем). Она исследовалась при атмо-



Фиг. 98Г. Изобарическое сечение системы  $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$  при давлении 580 000 ф/д<sup>2</sup> [29].

сферном давлении Грейгом и Бартом [55], а затем Шерером и Боуэном [112]. Центральная часть этой системы в условиях высоких давлений изучалась Робертсоном, Берчем и Макдонал-

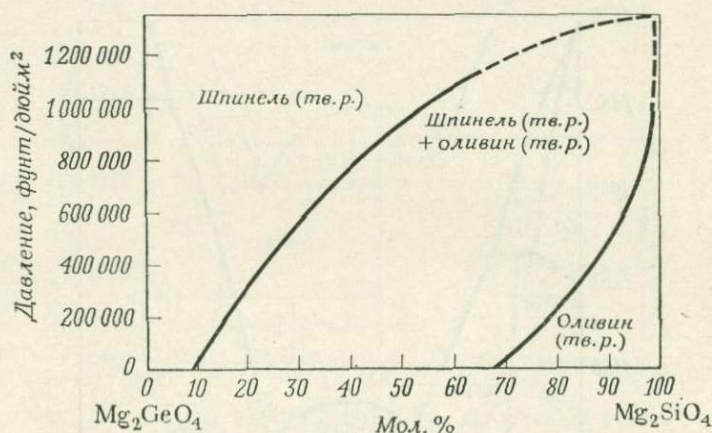
дом [109], а впоследствии более детально исследовалась Ньютоном, Смитом, Кеннеди, Беллом и Розебумом [83, 84, 7].



Фиг. 99. Трехмерная диаграмма системы  $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$  [29].

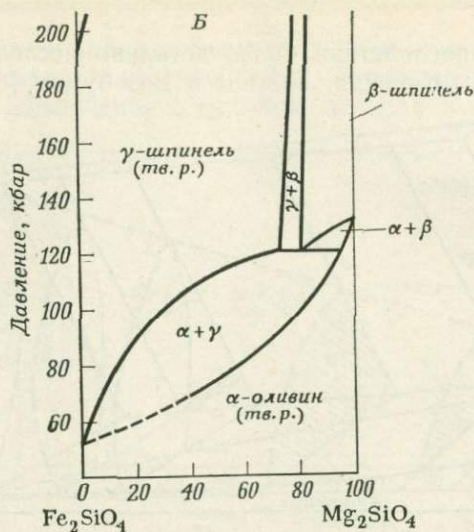
Четыре заштрихованные плоскости, обозначенные А, В, С и D, соответствуют фигурам 98А—Г. Т — температура; Р — давление.

На фиг. 101 видно, что при атмосферном давлении эта система содержит конгруэнтно плавящееся бинарное соедине-



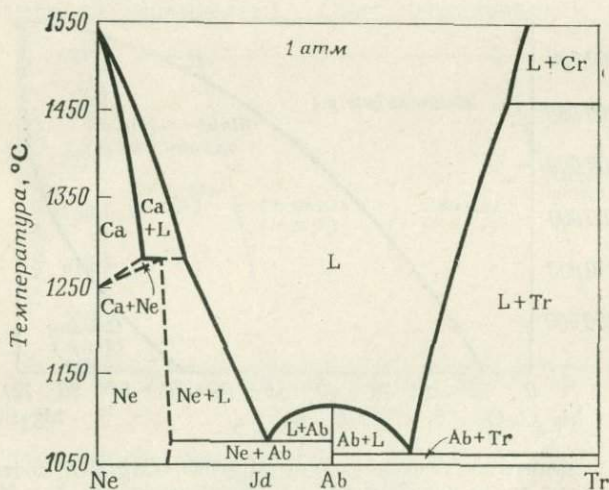
Фиг. 100А. Изотермическое сечение системы  $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$ , соответствующее основанию трехмерной диаграммы, изображенной на фиг. 99 [29].

ние — альбит ( $NaAlSi_3O_8$ ). Нефелин ( $NaAlSiO_4$ ) образует твердые растворы и при температуре выше  $1250^\circ C$  переходит в высокотемпературную модификацию — карнегит. Существующий



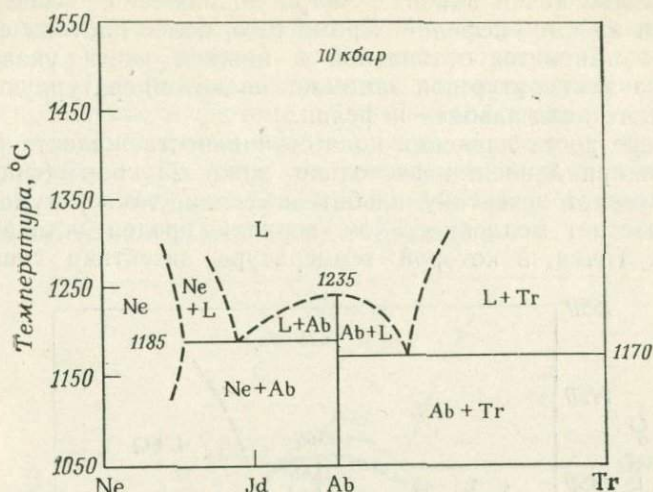
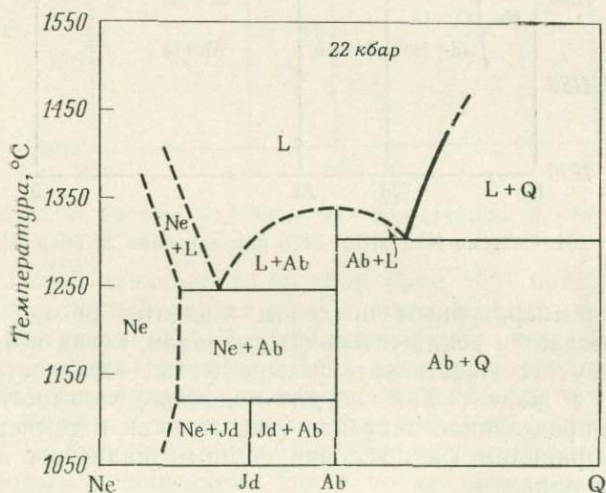
Фиг. 100Б. Изотермическое сечение системы  $Mg_2SiO_4$ — $Fe_2SiO_4$ , соответствующее температуре  $1000^\circ C$  [105].

С ростом давления вместо  $\alpha$ -оливина образуется  $\beta$ -шпинель. На фиг. 98—100 шпинель относится к  $\gamma$ -типу.



Фиг. 101. Система  $NaAlSiO_4$ — $SiO_2$  при давлении 1 атм [55].

Условные обозначения к фиг. 101—126: L — жидкость; Ab — альбит; Ca — карнегит; Ne — нефелин; Jd — жадеит; Tr — тридимит; Cr — кристобалит; Q — кварц; C — коусит.

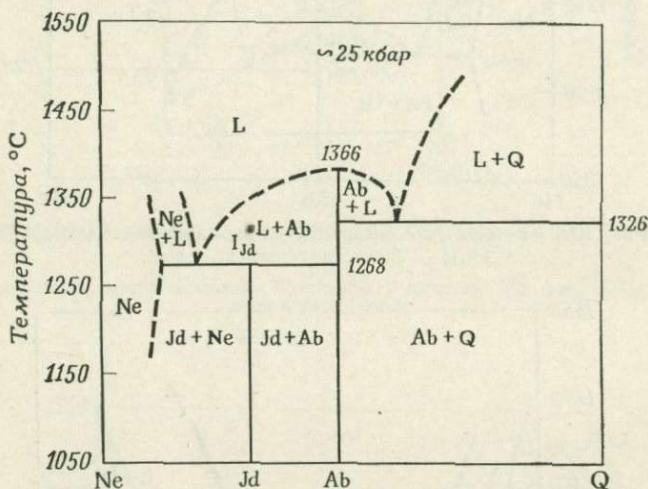
Фиг. 102. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{-SiO}_2$  при давлении 10 кбар [7].Фиг. 103. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{-SiO}_2$  при давлении 22 кбар [7].

при высоком давлении жадеит ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) указан на шкале состава диаграммы, однако в данных условиях он нестабилен.

С возрастанием давления (фиг. 102) поверхности ликвидусов поднимаются, тогда как эвтектика между нефелином и альбитом смещается из области, обогащенной кремнеземом, в сторону точки состава жадеита. При 22 кбар (фиг. 103)

эвтектическая точка альбит—кварц поднимается выше точки эвтектики альбит—нефелин. Кроме того, более плотная фаза — жадеит — становится стабильной в нижней части указанного диапазона температур; он занимает низкотемпературную часть двухфазного поля альбит—нефелин.

По мере роста давления жадит расширяется, и при давлении несколько ниже 25 кбар (фиг. 104) оно пересекает эвтектику альбит—нефелин, температура которой возрастает медленнее, чем верхний предел устойчивости жадеита. Точка, в которой температура эвтектики совпадает



Фиг. 104. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 25 кбар [7].

с верхним температурным пределом жадеита, обозначена  $I_{\text{Jd}}$ . Здесь наблюдается исключительная ситуация, когда в бинарной системе могут сосуществовать четыре фазы — жидкость, нефелин, альбит и жадеит. Так как для подобных взаимоотношений требуется определенное давление (так же, как и температура), пользуясь правилом фаз, условия системы надлежит записать следующим образом:

$$P + F = C + 2,$$

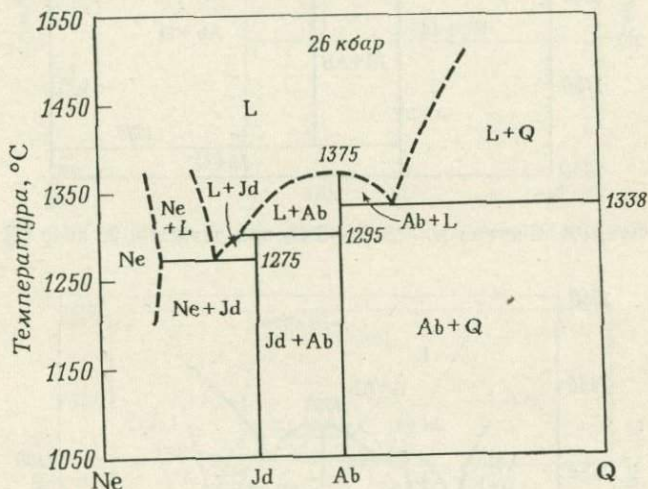
$$4 + F = 2 + 2,$$

$$F = 0.$$

Таким образом, на трехмерной диаграмме системы такая точка является инвариантной. При произвольно выбранном постоянном давлении в частном сечении температура — состав,



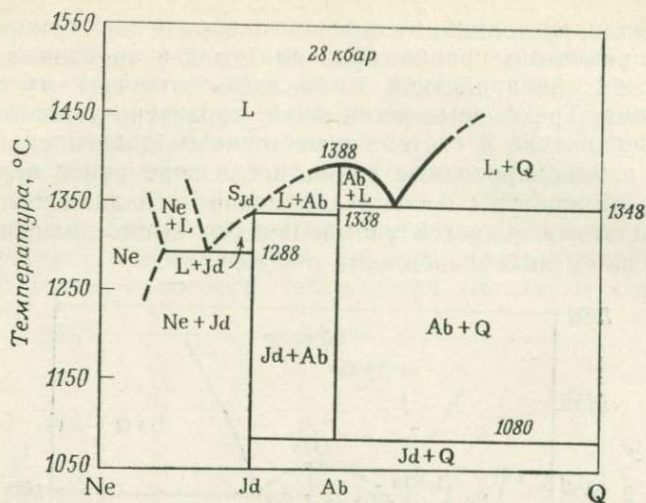
как правило, не должно быть такой инвариантной точки. В этом случае применимо правило фаз для конденсированных систем  $P+F=C+1$ ; инвариантной точке здесь отвечает трехфазная ассоциация. Трехфазные ассоциации, характеризующие инвариантное положение в системе с постоянным давлением, превращаются в моновариантные линии, когда переменной величиной, помимо температуры и состава, становится и давление. Иллюстрацией этому является упоминавшееся выше изменение температур эвтектик в зависимости от давления.



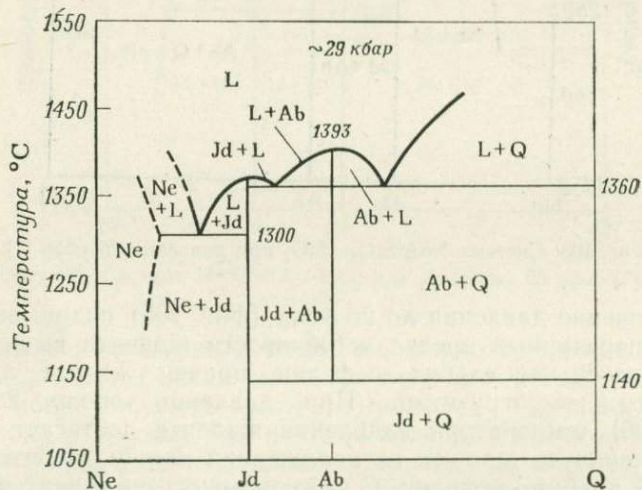
Фиг. 105. Система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  при давлении 26 кбар [7].

Увеличение давления до 26 кбар (фиг. 105) поднимает верхний температурный предел устойчивости жадеита выше температуры эвтектики альбит—нефелин, причем жадеит начинает плавиться инконгруэнтно. При давлении около 28 кбар (фиг. 106) температура плавления жадеита достигает поверхности ликвидуса в точке, расположенной между альбитом и эвтектикой альбит—нефелин. С этого момента он характеризуется конгруэнтным плавлением. Такая точка изменения характера плавления соединения известна под названием *сингулярной* точки и на фигуре обозначена как  $S_{\text{Jd}}$ . Кроме того, из диаграммы видно, что при низких температурах альбит распадается с образованием ассоциации жадеит + кварц.

Однако появление еще одного, конгруэнтно плавящегося соединения — жадеита требует присутствия эвтектики между жадеитом и альбитом. Температура этой эвтектики растет с повышением давления до тех пор, пока не станет равной

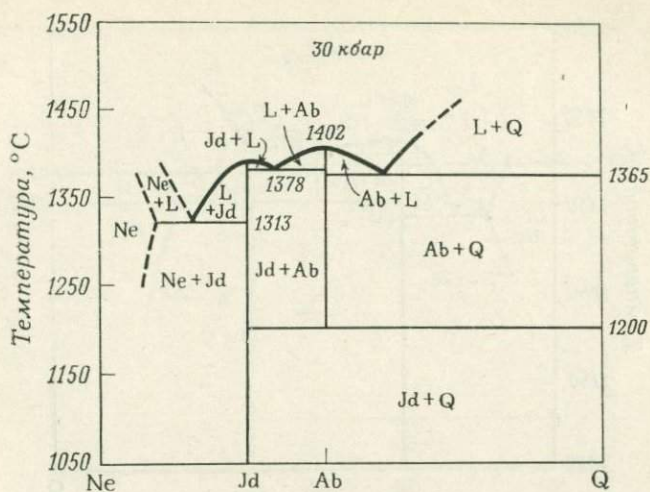
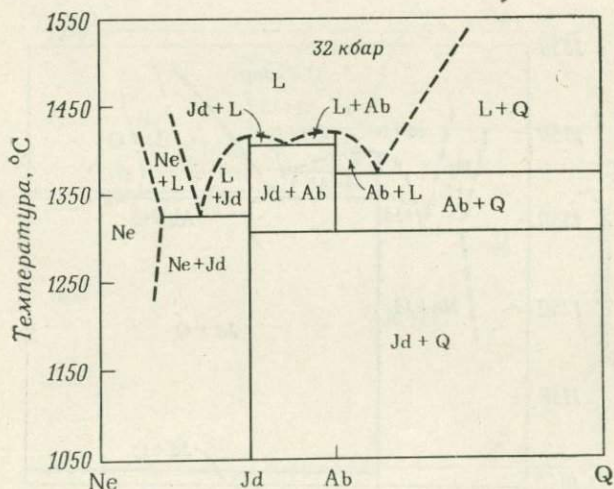


Фиг. 106. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 28 кбар [7].



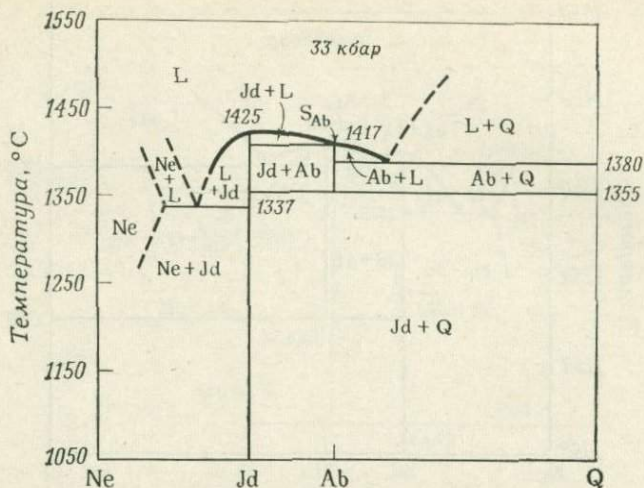
Фиг. 107. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 29 кбар [7].

температуре эвтектики альбит—кварц (фиг. 107). Дальнейшее увеличение давления приводит к тому, что эвтектика жадеит—альбит поднимается выше эвтектики альбит—кварц (фиг. 108). С давлением температура плавления жадеита повышается быстрее, чем температура плавления альбита (фиг. 109), и при давлении около 33 кбар (фиг. 110) альбит из конгруэнтно пла-

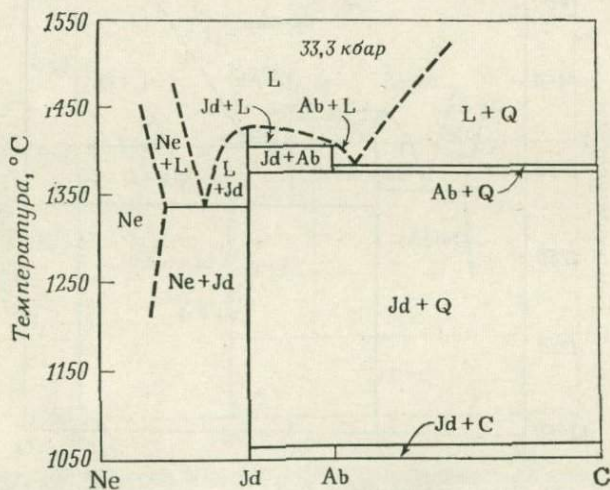
Фиг. 108. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 30 кбар [7].Фиг. 109. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 32 кбар [7].

вящегося соединения превращается в соединение с инконгруэнтным плавлением ( $S_{\text{Ab}}$  — сингулярная точка для альбита).

По мере повышения давления, помимо изменений температур плавления соединений, происходит постепенное увеличение области стабильности жадеит—кварц за счет поля альбита. Это обстоятельство является результатом значительного

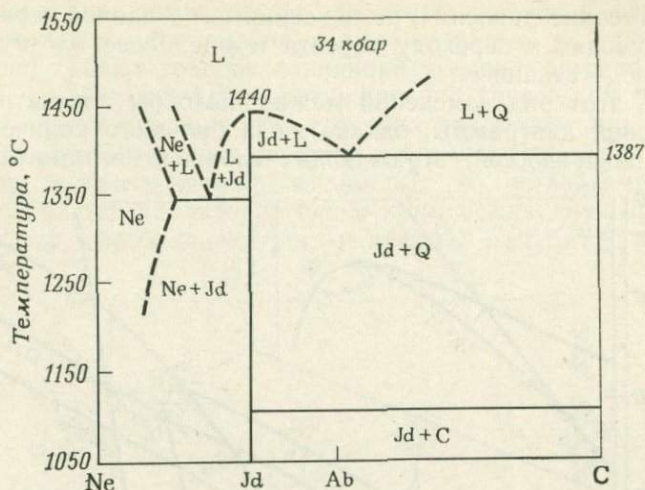
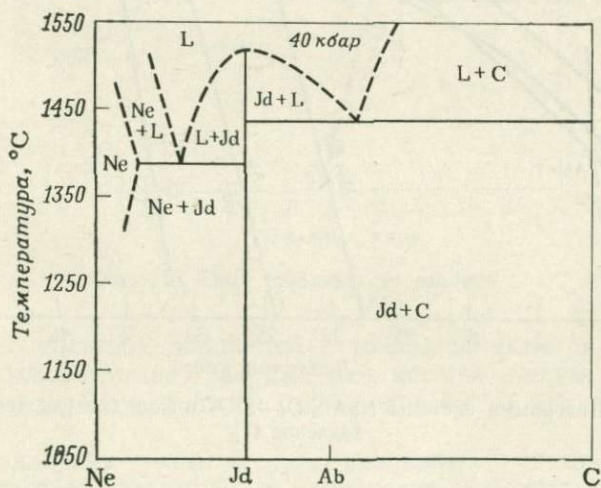


Фиг. 110. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 33 кбар [7].



Фиг. 111. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 33,3 кбар [7].

уменьшения области температурной устойчивости альбита при повышенных давлениях, как это показано на фиг. 110 и 111. Уменьшение поля стабильности альбита продолжается до тех пор, пока при давлении  $\sim 34$  кбар эта фаза полностью не исчезнет (фиг. 112).

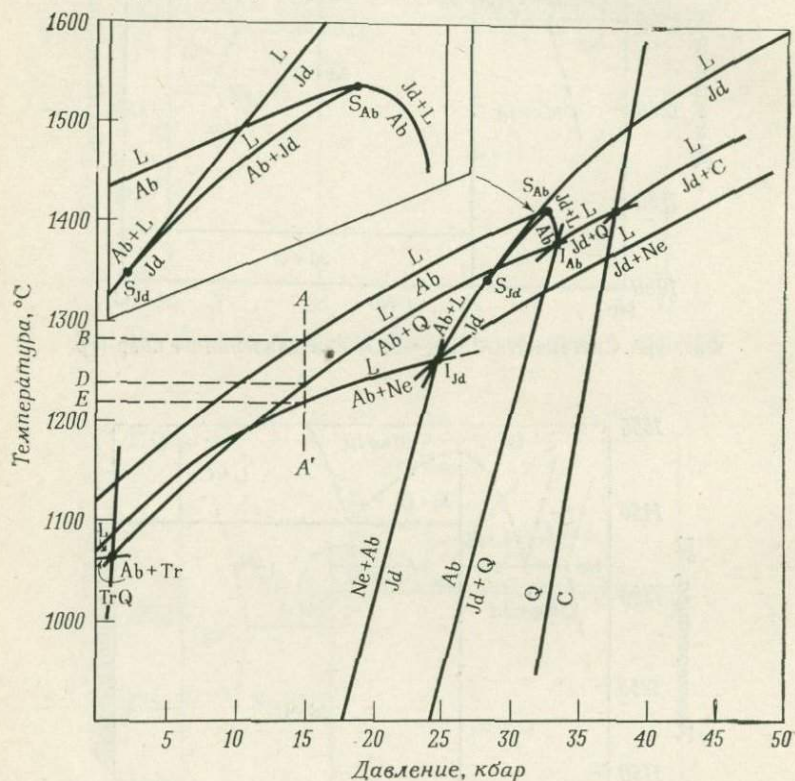
Фиг. 112. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 34 кбар [7].Фиг. 113. Система  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  при давлении 40 кбар [7].

При давлении выше 33 кбар на диаграмме температура — состав (фиг. 111) впервые появляется коусит, полиморфная модификация  $\text{SiO}_2$ , отвечающая высоким давлениям.

По мере увеличения давления область стабильности коусита расширяется за счет уменьшения поля кварца (фиг. 112). При 40 кбар (фиг. 113) кварц полностью исчезает. Значительно

более высокие давления, не показанные на данной серии разрезов, приводят к переходу коусита в еще более плотную модификацию — стишовит.

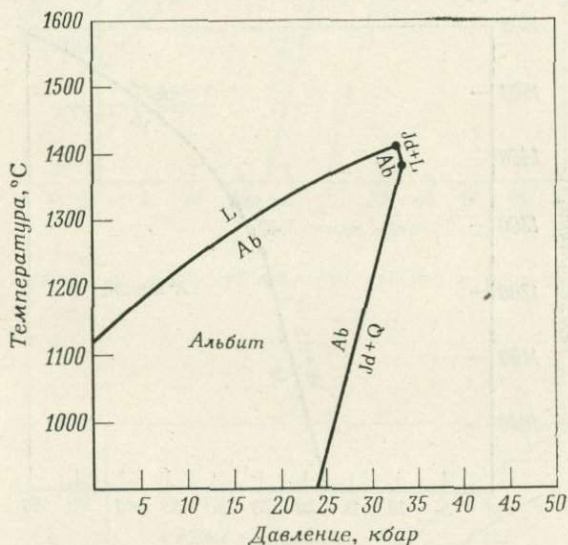
Весь этот ряд изменений можно было бы показать в виде трехмерной диаграммы, однако из-за большого количества линий и поверхностей, отражающих сложные взаимоотношения,



Фиг. 114. Диаграмма системы  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  в координатах температура—давление [7].

она была бы трудно читаемой. Более того, получение точных данных на основании такой диаграммы оказалось бы весьма трудной задачей. Лучшим методом графического изображения рассматриваемых систем является нанесение инвариантных точек и моновариантных линий на плоскость координат температура — давление. Такая диаграмма показана на фиг. 114 [7]; врезка в левом верхнем углу отражает фазовые отношения при давлении  $\sim 33$  кбар и температуре  $1400^\circ\text{C}$ . На диаграмме показаны четыре типа моновариантных кривых. Один из них от-

ражает изменение температуры плавления отдельной фазы, например жадеита или альбита, в зависимости от давления. Второй тип кривых говорит о влиянии условий температуры и давления на полиморфные превращения, такие, как переход кварца в коусит. Кривые третьего типа указывают на изменение температур различных эвтектик в зависимости от давления (например, альбит+кварц  $\rightleftharpoons$  жидкость). К четвертому типу относятся кривые, характеризующие комбинации двух кристаллических фаз, образующих третью: нефелин+альбит  $\rightleftharpoons$  жадеит.



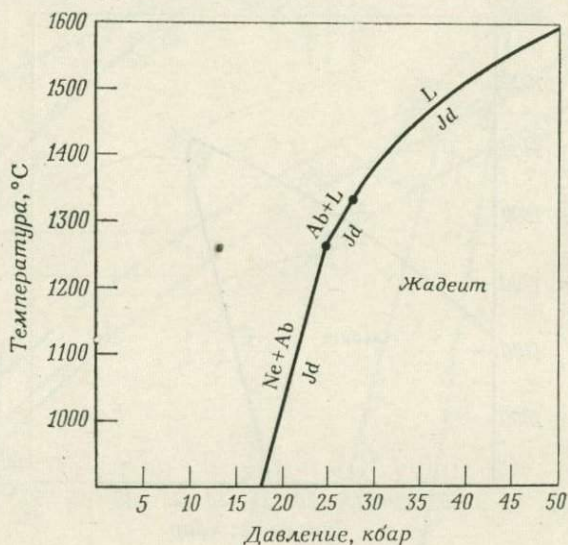
Фиг. 115. Поле стабильности альбита.

Сведения о составах жидкостей в точках эвтектик и перитектик, а также о составах твердых фаз, которые нельзя отразить на такой диаграмме, должны быть получены из другого источника.

Обладая всеми данными для различных реакций, являющихся функцией давления и температуры, можно построить приблизительную диаграмму в координатах температура—состав для любого давления. Пунктирная линия  $AA'$  отвечает давлению 15 кбар. Альбит в этих условиях плавится при температуре  $B$ ; эвтектика альбит—кварц имеет температуру  $D$ , а температура эвтектики нефелин—альбит отвечает точке  $E$ .

Диаграммы, построенные в координатах температура—давление, можно использовать также для того, чтобы показать пределы стабильности различных фаз или фазовых ассоциаций.

На фиг. 115 изображено несколько кривых, заимствованных из фиг. 114, которые отражают пределы устойчивости альбита в зависимости от температуры и давления. Кривая стабильности жадеита (фиг. 116), также заимствованная из фиг. 114, показывает, что жадеит остается стабильным и при более высоких давлениях, выходящих за пределы этой фигуры. И наконец, сведения об уменьшении области стабильности той или иной фазы в зависимости от присутствия какой-либо другой фазы также можно получить из подобных диаграмм; фиг. 117А и 117Б демонстрируют влияние добавления нефелина к альбиту



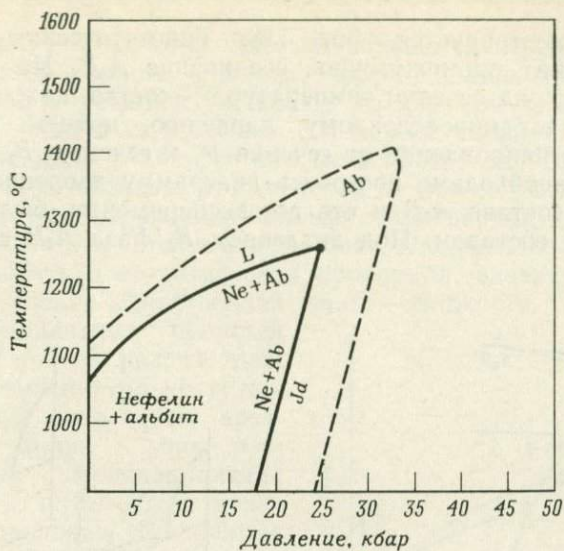
Фиг. 116. Поле стабильности жадеита.

и кремнезема к жадеиту. Детальный анализ диаграмм бинарных систем в координатах температура—давление можно найти в работе Белла и Розебума [7].

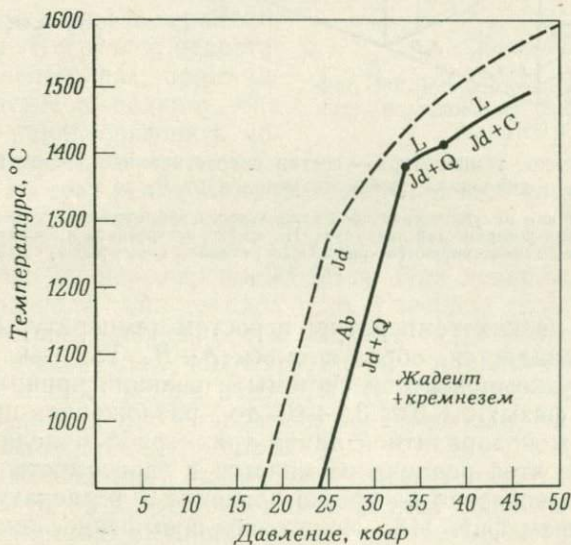
Интересно рассмотреть последовательность построения диаграммы давление—температура на основании экспериментальных данных. Белл и Розебум [7] для составления диаграммы  $\text{NaAlSiO}_4\text{—SiO}_2$  (фиг. 114) экспериментальным путем исследовали только поведение систем, имеющих состав альбита и жадеита в различных условиях температуры и давления. Остальные данные либо были заимствованы из ранних исследований, либо выведены теоретически на основании общих равновесных взаимоотношений.

Использование фиксированных составов при построении диаграмм в координатах температура—давление до некоторой



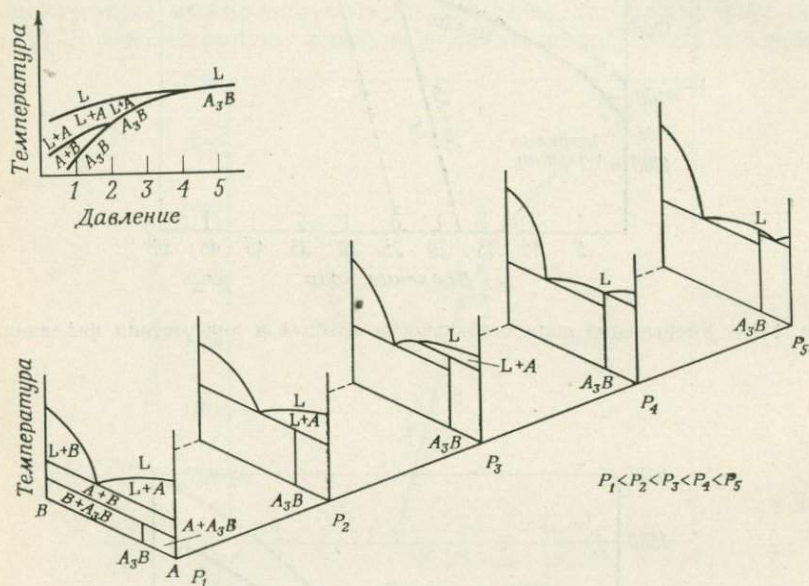


Фиг. 117А. Уменьшение поля стабильности альбита в присутствии нефелина.



Фиг. 117Б. Уменьшение поля стабильности жадеита в присутствии кремнезема.

степени иллюстрируется фиг. 118. Гипотетическая система  $A-B$  содержит промежуточное соединение  $A_3B$ . На этой фигуре показан ряд сечений температура — состав, каждое из которых отвечает определенному давлению, причем давление возрастает в направлении от сечения  $P_1$  к сечению  $P_5$ . Предположим, что необходимо построить диаграмму давление—температура для состава  $A_3B$  и что все эксперименты были проведены с этим составом. Под давлением  $P_1$  фаза  $A_3B$  стабильна



Фиг. 118. Сечения температура — состав гипотетической системы  $A-B$  при давлениях, увеличивающихся от  $P_1$  до  $P_5$ .

Давление влияет как на увеличение поля стабильности промежуточного соединения  $A_3B$ , так и на изменение поверхностей ликвидуса. На врезке, построенной в координатах давление—температура, демонстрируются различные реакции, в которых участвует соединение  $A_3B$ .

в условиях низких температур; с ростом температуры это соединение распадается, образуя смесь  $A+B$ . Так как в данном примере двухкомпонентной системы в реакции принимают участие три фазы:  $A_3B \rightleftharpoons 3A+B$ , то разложение происходит в точке на моновариантной линии трехмерной модели системы. Температура этой реакции изменяется в зависимости от давления, как это показано на врезке давление — температура, помещенной сверху фиг. 118. Некоторое повышение температуры (при том же давлении  $P_1$ ) способствует превращению шихты, которая уже представляет собой смесь фаз  $A$  и  $B$ , в расплав, обозначенный на фигуре буквой  $L$ , и фазу  $A$  в соответствии



фаз. В двухкомпонентной системе с переменными давлением, температурой и (или) составом ассоциация четырех фаз, согласно уравнению  $P+F=C+2$ , отвечает инвариантной точке. На фиг. 119 границы фазовых полей пересекаются в точках *A*, *B* и *C*. Фазовые ассоциации для этих точек можно записать в виде следующей таблицы:

Точка	Фазы
<i>A</i>	L, Ab, Ne, Jd
<i>B</i>	L, Ab, Jd
<i>C</i>	L, Ab, Ne

Из трех пересечений только точка *A* отвечает равновесному существованию четырех фаз и является инвариантной. В точках *B* и *C* равновесно сосуществуют три фазы, следовательно, они являются точками на моновариантных кривых.

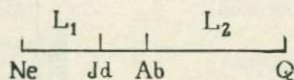
Из определения инвариантной точки следует, что при изменении одного из параметров — давления, температуры или состава одна из четырех фаз должна исчезнуть. Потеря одной из фаз приведет к возникновению моновариантной ситуации (так как  $P+F=C+2$ ;  $3+F=2+2$ ;  $F=1$ ). В трехмерной модели трехфазные моновариантные ассоциации существуют вдоль моновариантных линий. Так как исчезнуть может каждая из четырех фаз, в инвариантной точке должны сходиться четыре моновариантные кривые. Потеря двух фаз приводит к созданию в системе дивариантных условий (так как  $2+F=2+2$ ;  $F=2$ ); дивариантные ассоциации наблюдаются на поверхностях, граничащих друг с другом вдоль моновариантных кривых. И наконец, между различными дивариантными поверхностями существуют объемы единичных фаз ( $F=3$ ).

На фиг. 119 показана инвариантная точка, в которой сосуществуют четыре фазы: жидкость, альбит, нефелин и жадеит. Отсутствие любой из них будет свидетельствовать о том, что остальные три фазы отражают условия, характерные для моновариантной кривой. В таблице показаны возможные моновариантные ассоциации, существующие вблизи точки *A*:

Исчезающие фазы	Фазы, стабильные на моновариантной кривой
(L)	Ab, Ne, Jd
(Ab)	L, Ne, Jd
(Ne)	L, Ab, Jd
(Jd)	L, Ab, Ne

Отметим, что на фиг. 119, построенной по результатам экспериментов, отражены не все эти ассоциации. При дальнейшем изложении исчезающие фазы будут показаны в скобках. Это замечание относится и к фигурам; на конце кривой, характеризующейся исчезновением той или иной фазы, в скобках изображен символ этой фазы.

Если изменение условий вызывает отклонения от моновариантной кривой, происходит потеря одной или двух фаз моновариантной ассоциации. Моновариантную кривую, отражающую равновесные условия при химической реакции, можно представить себе в виде линии в трехмерной диаграмме, вдоль которой сосуществуют и продукты реакции и реагенты. Реакция, происходящая вдоль частной кривой, выводится из химического состава участвующих в ней фаз. На фиг. 120 показано



Фиг. 120. Шкала, демонстрирующая различие в составах фаз, промежуточных между нефелином и кварцем.

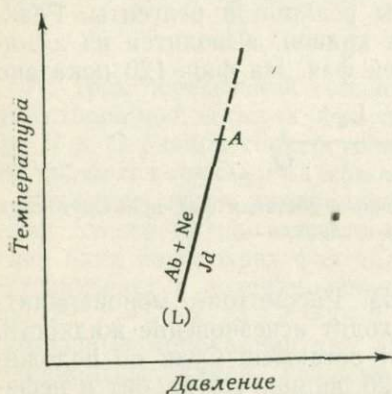
положение фаз на линии составов. Рассмотрим моновариантную кривую, вдоль которой происходит исчезновение жидкости, а фазы альбит, нефелин и жадеит остаются. Судя по положению точек составов фаз на фиг. 120, видно, что альбит и нефелин могут реагировать с образованием жадеита, но другие реакции (типа  $Ne + Jd \rightleftharpoons Ab$  и  $Jd + Ab \rightleftharpoons Ne$ ) здесь невозможны. Допустимая реакция показана на фиг. 119 в виде кривой  $AD$ .

Возвращаясь вновь к инвариантной точке  $A$  на фиг. 119 и рассматривая пределы составов различных фаз, можно вывести реакции, происходящие вдоль каждой из четырех моновариантных кривых<sup>1</sup>. Они показаны ниже:

Моновариантные кривые, показанные на фиг. 119	Исчезающие фазы	Фазы, стабильные на моновариантных кривых	Реакции, происходящие на моновариантных кривых
$AD$ Не показана	(L) (Ab)	Ab, Ne, Jd L, Ne, Jd	$Ne + Ab \rightleftharpoons Jd$ $Ne + Jd \rightleftharpoons L$
$AB$ Не показана	(Ne) (Jd)	L, Ab, Jd L, Ne, Ab	$L + Ab \rightleftharpoons Jd$ $Ne + Ab \rightleftharpoons L$

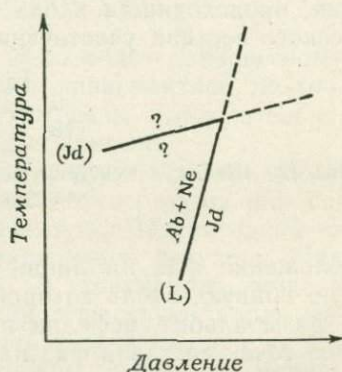
<sup>1</sup> Состав жидкости в этих реакциях отвечает  $L_1$  на фиг. 120, что вытекает из экспериментально установленной реакции  $Ab + L \rightleftharpoons Jd$  (фиг. 119).

Инвариантная точка  $A$  на фиг. 119 должна быть связана с четырьмя перечисленными выше моновариантными кривыми, каждой из которых соответствует определенная реакция. На фиг. 119 показаны три экспериментально определенные кривые, проходящие через точку  $A$ . Кривые  $AB$  и  $AD$  определяют давление и температуру для реакций  $Ab+L \rightleftharpoons Jd$  и  $Ab+Ne \rightleftharpoons Jd$ , которые отражены в таблице. Кривая  $AC$  характеризует переход  $Ab+Ne \rightleftharpoons Ab+L$  и, следовательно, не является одной из четырех обязательных моновариантных кривых. Таким образом, только две из четырех моновариантных кривых опреде-



Фиг. 121. Моновариантная кривая реакции  $Ab+Ne \rightleftharpoons Jd$ .

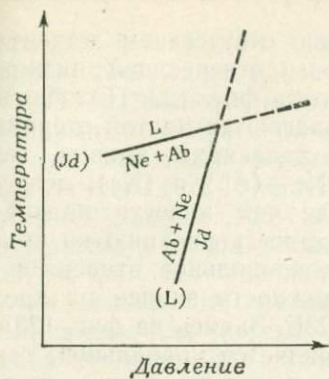
Значок (L) указывает на отсутствие жидкости;  $A$  — инвариантная точка.



Фиг. 122. Возможное положение моновариантной кривой ( $Jd$ ), которая должна располагаться со стороны низкого давления от кривой (L).

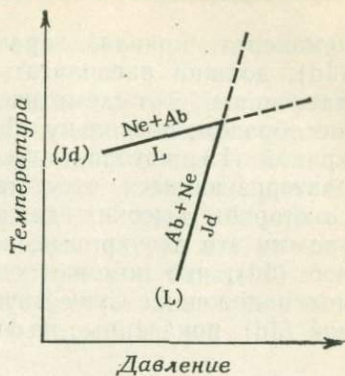
лены экспериментально, однако относительное положение остальных двух кривых можно установить с помощью теоремы совпадения Мори—Скрейнмакенса (обычно известной как *правило Скрейнмакенса*). Это правило устанавливает, что реакция, происходящая на моновариантной кривой, может протекать метастабильно на продолжении кривой за инвариантную точку. Исходя из этого правила и зная положение одной моновариантной кривой и происходящую в ней реакцию, можно установить относительное положение других кривых.

На фиг. 121 приведена одна из экспериментально установленных кривых ( $AD$  из фиг. 119), ее метастабильное продолжение за инвариантную точку  $A$  показано пунктиром. В реакции, протекающей на этой кривой, отсутствует жидкость (L). Жадеит присутствует на той стороне кривой, которая отвечает высоким давлениям. Следовательно, согласно правилу Скрей-



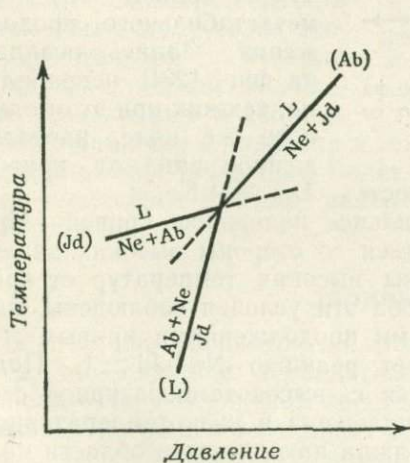
Фиг. 123А. Правильное расположение фаз у кривой (Jd).

Жидкость L должна быть расположена на высокотемпературной стороне этой кривой, так как кривая (L) находится ниже ее.

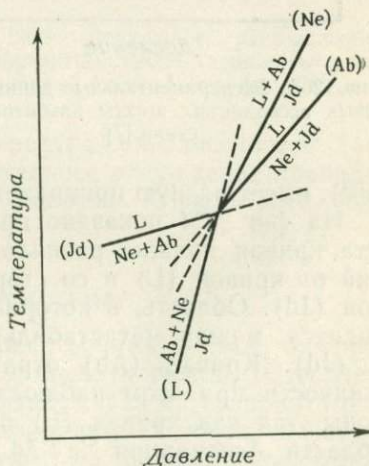


Фиг. 123Б. Неправильное расположение фазовой ассоциации на кривой (Jd).

Поле жидкости L не соответствует положению кривой (L).

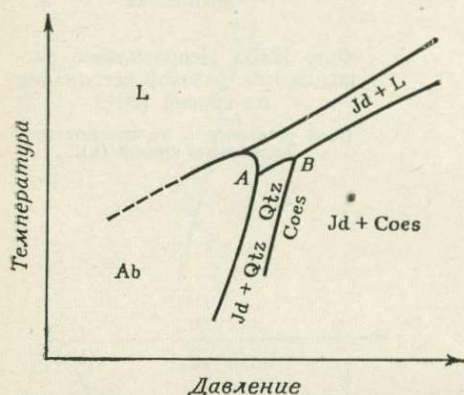


Фиг. 124. Правильное положение кривой (Ab) по отношению к кривым (Jd) и (L).



Фиг. 125. Согласованное расположение четырех моновариантных линий, сходящихся в инвариантной точке.

немакерса, кривая, характеризующаяся отсутствием жадеита (Jd), должна располагаться со стороны, отвечающей низким давлениям. Это схематически показано на фиг. 122. Подобным же образом, поскольку Ab и Ne располагаются на той стороне кривой (L), которая отвечает низким давлениям, кривые, характеризующиеся отсутствием Ab и Ne—(Ab) и (Ne), лежат со стороны высоких давлений. Прежде чем нанести на диаграмму эти две кривые, необходимо записать реакцию на кривой (Jd), что поможет определить их правильное относительное положение. Существуют две возможности записи на кривой (Jd), показанные на фиг. 123А и 123Б. Запись на фиг. 123А



Фиг. 126А. Экспериментальные данные о фазовых ассоциациях шихты альбитового состава [7].

является правильной, так как в этом случае жидкость расположена на высокотемпературной стороне кривой (Jd). Из этого следует, что моновариантная кривая (L), которая определяет реакцию, протекающую без участия жидкости, должна располагаться со стороны низких температур от кривой (Jd) и ее метастабильного продолжения. Запись реакции на фиг. 123Б неправильна, так как при этом одно и то же поле, расположенное вниз от кривой (Jd), имеет разную принадлежность — L и Ab + Ne.

На фиг. 124 показано правильное положение кривой (Ab). Эта кривая должна располагаться со стороны высоких давлений от кривой (L) и со стороны высоких температур от кривой (Jd). Область, в которой оба эти условия соблюдены, находится между метастабильными продолжениями кривых (L) и (Jd). Кривая (Ab) отражает реакцию  $Ne + Jd \rightleftharpoons L$ . Поле жидкости при этом наблюдается с высокотемпературной стороны, так как кривая (L) расположена в низкотемпературной области. Ассоциация Ne + Jd должна находиться в области низких температур, поскольку кривая (Jd) лежит со стороны высоких температур.

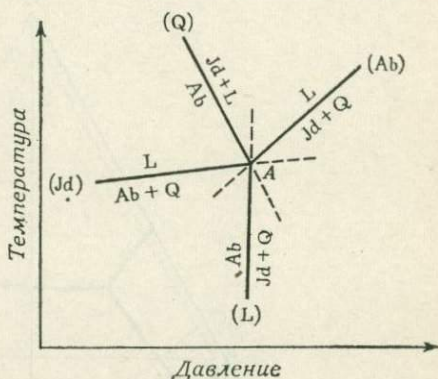
Положение последней моновариантной кривой (Ne) показано на фиг. 125. Оно удовлетворяет требованию находиться в области высоких температур по отношению к кривым (Jd) и (Ab) и высоких давлений по отношению к кривой (L). Запись



реакции  $L + Ab \rightleftharpoons Jd$  соответствует взаимному расположению кривых (Jd), (L) и (Ab).

Из вышеизложенного следует, что для получения полной информации достаточно обладать весьма ограниченным количеством исходных данных. Отметим, что диаграмма, приведенная на фиг. 125, в общем виде соответствует как экспериментальным данным для жадеита (фиг. 119), так и бинарной диаграмме в координатах давление — температура, изображенной на фиг. 114 (на которой соответствующая инвариантная точка обозначена символом  $I_{Jd}$ ). Экспериментально полученные

кривые для системы состава альбита (фиг. 126А) позволяют сделать подобные построения для инвариантных точек  $A$  или  $B$ . На фиг. 126Б показаны относительное расположение моновариантных кривых и реакции, происходящие вблизи точки  $A$  для жидкости, состав которой находится между альбитом и кварцем (см. фиг. 120). Приблизительный состав жидкости может быть получен из экспериментальной реакции  $Ab \rightleftharpoons Jd + L$ . Точное положение этих кривых в соответствии с данными о давлении и температуре показано на фиг. 114 (инвариантная точка  $I_{Ab}$ ). Более детальное обсуждение правила Скрейнмакера можно найти в работах Коржинского [65] и Ниггли [86].

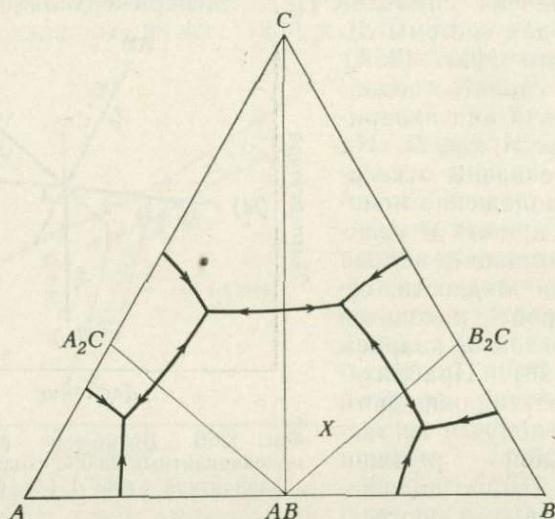


Фиг. 126Б. Возможное расположение моновариантных линий, сходящихся в инвариантной точке  $A$  (см. фиг. 126А).

### ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

Ранее, при рассмотрении сложных тройных систем, отмечалось, что изучение ликвидусных взаимоотношений позволяет выделить поля первичной кристаллизации фаз и установить положение пограничных кривых и инвариантных точек. Основываясь на этих сведениях, можно судить о равновесных соотношениях между различными кристаллическими фазами, которые сосуществуют с жидкостью. Сопряженность фаз устанавливается с помощью линий или треугольников Алькемаде, как это продемонстрировано на примере гипотетической системы  $A-B-C$  (фиг. 127). Конечный продукт кристаллизации расплава состава  $X$  будет представлять собой ассоциацию фаз  $C$ ,

$AB$  и  $B_2C$ , а не  $A$ ,  $A_2C$  и  $B$  или каких-либо иных соединений. Хотя равновесные отношения, которые определяются для температур ликвидуса, могут сохраняться вплоть до комнатных температур, вполне возможно появление новых соотношений, возникающих в процессе реакций в твердом состоянии при понижении температуры. Например, может оказаться, что при пониженных температурах фазы  $A_2C$  и  $B_2C$  более стабильны, чем  $C$  и  $AB$ , что можно представить в виде следующей реакции:  $2AB + 2C \rightleftharpoons A_2C + B_2C$ .



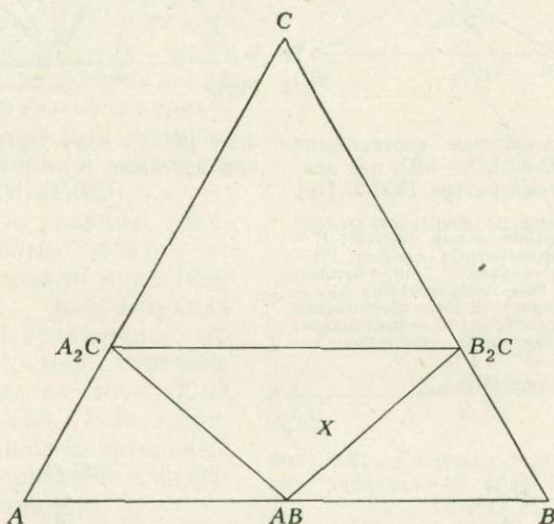
Фиг. 127. Равновесные соотношения в гипотетической системе  $A-B-C$  при температурах ликвидуса.

В этом случае образец состава  $X$ , состоявший при температуре ликвидуса из фаз  $AB$ ,  $C$  и  $B_2C$ , в результате реакции, происходящей в твердом состоянии, должен превратиться в ассоциацию  $AB$ ,  $A_2C$  и  $B_2C$  в соответствующих пропорциях (фиг. 128).

Подобные изменения ассоциаций равновесных фаз также происходят и вследствие изменения давления. Как показано выше на примере системы  $NaAlSiO_4-SiO_2$ , за счет менее плотных соединений образуются более плотные. Такие реакции оказывают влияние на положение линий Алькемаде.

Реакции такого типа для нескольких изобарно-изотермических сечений системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  показаны на фиг. 129—133 [18, 85]. Твердые растворы здесь не имеют такого широкого распространения, как на ранее приведенных диаграммах этой же системы (см. фиг. 77 и 78).

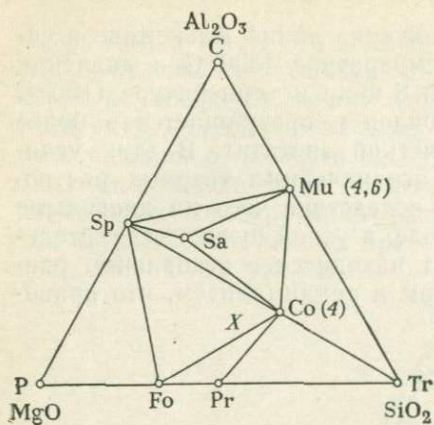
На фиг. 129 показано расположение линий Алькемаде в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при температуре  $1300^\circ C$  и давлении в одну атмосферу. При давлении 8 кбар и температуре  $1100^\circ C$  (фиг. 130) протозэнстатит нестабилен и превращается в более плотную модификацию — ромбический энстатит. В этих условиях наблюдается образование ограниченных твердых растворов между энстатитом и  $Al_2O_3$ , вследствие чего на диаграмме показана не одна линия Алькемаде, а узкий пучок соединительных линий. Кроме того, энстатит находится в стабильном равновесии со шпинелью, сапфирином и силлиманитом, что приво-



Фиг. 128. Субсолидусные равновесные соотношения в гипотетической системе  $A-B-C$ .

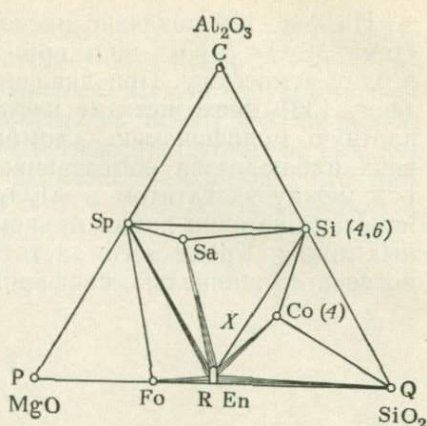
дит к значительному изменению положения соединительных линий.

По Бойду и Ингленду [18] эта система является хорошей иллюстрацией того факта, что при больших давлениях алюминий предпочитает находиться в октаэдрической координации (шесть атомов кислорода вокруг каждого атома алюминия), а не в тетраэдрической (четверное окружение). Это происходит по той причине, что повышение координации приводит к более плотным и устойчивым упаковкам. В кордиерите, типичном метаморфическом минерале высоких температур и низких давлений, весь алюминий находится в тетраэдрической координации; при атмосферном давлении (фиг. 129) кордиерит сосуществует со многими другими минералами. При давлении 8 кбар

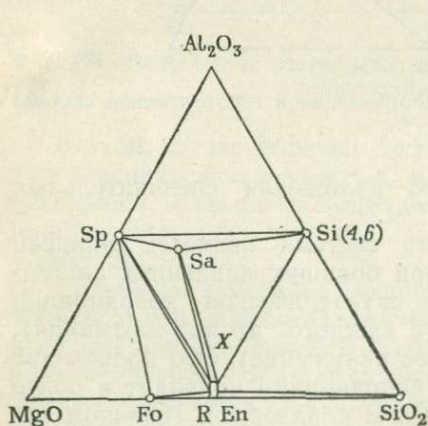


Фиг. 129. Равновесные соотношения в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при давлении 1 атм и температуре  $1300^\circ C$  [18].

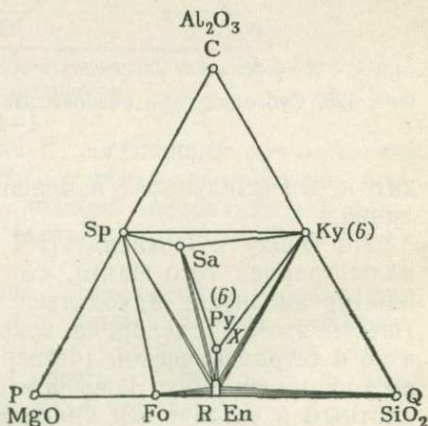
Цифры указывают на координацию алюминия. Обозначения к фиг. 129—133: C — корунд; Co — кордиерит; Cs — коусит; Fo — форстерит; Ку — кианит; Му — муллит; P — периклаз; Pr — протоэнстатит; Py — пироп; Q — кварц; R En — ромбический энстатит; Sa — сапфирин; Si — силлиманит; Sp — шпинель; Tr — тридимит.



Фиг. 130. Система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при давлении 8 кбар и температуре  $1100^\circ C$  [18].



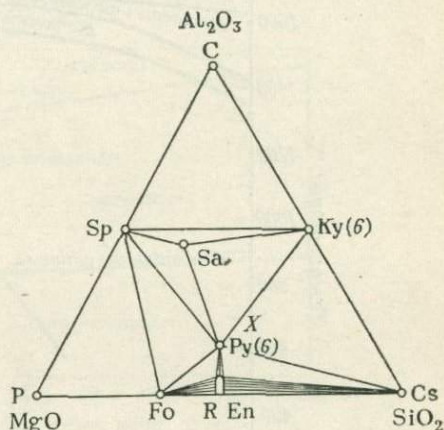
Фиг. 131. Система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при давлении 10 кбар и температуре  $1100^\circ C$  [18].



Фиг. 132. Система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при давлении 21 кбар и температуре  $1400^\circ C$  [18].

(фиг. 130) область стабильности кордиерита уменьшается за счет появления соединительной линии энстатит—силлиманит. Когда давление достигает 10 кбар (фиг. 131), кордиерит полностью исчезает. При давлении 21 кбар (фиг. 132) появляется пироп, в котором весь алюминий имеет октаэдрическую координацию. На этой же диаграмме показано, что силлиманит, в котором ионы алюминия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции, замещается кианитом, содержащим только октаэдрический алюминий. Вопросы координации в фазах системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  более детально изложены Шрейером и Зейфертом [116]. Рингвуд [106] рассматривает стабильность минералов и координацию ионов в связи с фазовыми переходами, вызванными изменением давления в условиях, отвечающих мантии.

Типичные реакции, зависящие главным образом от давления, можно продемонстрировать, рассматривая смесь фиксированного состава, например отвечающую положению точки X на фиг. 129—133. Ниже приводится последовательный ряд характеризующих ее фазовых ассоциаций:



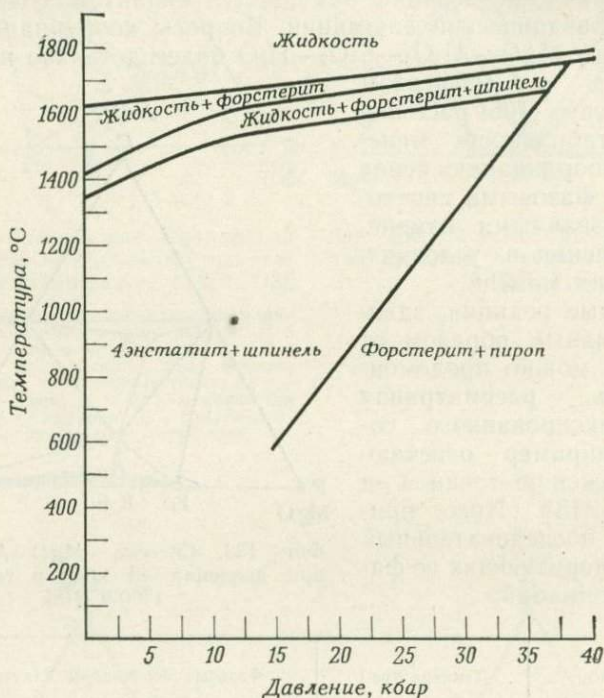
Фиг. 133. Система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при давлении 40 кбар и температуре 1400 °C [18].

Давление	Температура <sup>1</sup>	Фазовые ассоциации для состава X
1 атм	1300	Sp, Co, Fo
8 кбар	1100	En, Sa, Sil
10 кбар	1100	En, Sa, Sil
21 кбар	1400	En, Ky, Py
40 кбар	1400	Cs, Ky, Py

<sup>1</sup> К сожалению, вследствие недостатка экспериментальных данных сечения не являются строго изотермическими, однако колебания температуры невелики и не могут оказать существенного влияния на поведение системы.

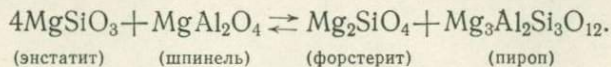
Необходимо заметить, что все перечисленные фазовые ассоциации отвечают условиям субсолидуса и что в присутствии жидкости они могут оказаться неустойчивыми.

На фиг. 129—133 изображены упрощенные диаграммы рассматриваемой системы с моновариантными кривыми, характеризующими переходы из одного равновесного состояния в другое. Например, при давлении 21 кбар и температуре 1400°С (фиг. 132) существует линия Алькемаде между энстатитом и шпинелью, в то время как при давлении 40 кбар и температуре 1400°С (фиг. 133) в той же части диаграммы появляется сое-



Фиг. 134. Реакция 4энстатит + шпинель  $\rightleftharpoons$  форстерит + пироп [20].

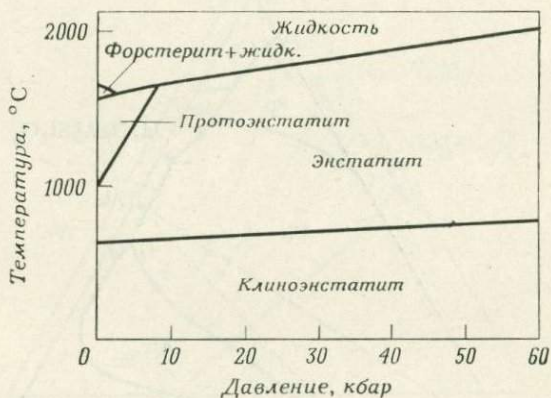
динительная линия между пиропом и форстеритом. В точке пересечения этих двух линий происходит следующая реакция:



Эта реакция является функцией как температуры, так и давления и на диаграмме температура — давление (фиг. 134) ее положение определяется линией [20]. Рассмотренные фазовые взаимоотношения имеют важное значение, так как отражают условия, приближающиеся к условиям мантии Земли, в кото-

рых происходит переход от перидотитов, содержащих шпинель, к перидотитам, содержащим гранат.

На фиг. 135 показан переход с повышением давления протоэнстатита в энстатит. Эта диаграмма также демонстрирует повышенную стабильность клиноэнстатита по сравнению с энстатитом при более низких температурах и высоких давлениях, тогда как ранее предполагались обратные соотношения этих двух полиморфных модификаций. Переход энстатита в клиноэнстатит при высоком давлении рассматривался Смитом [119] как неравновесный процесс, происходящий в результате образования зародышей клиноэнстатита при стрессе.



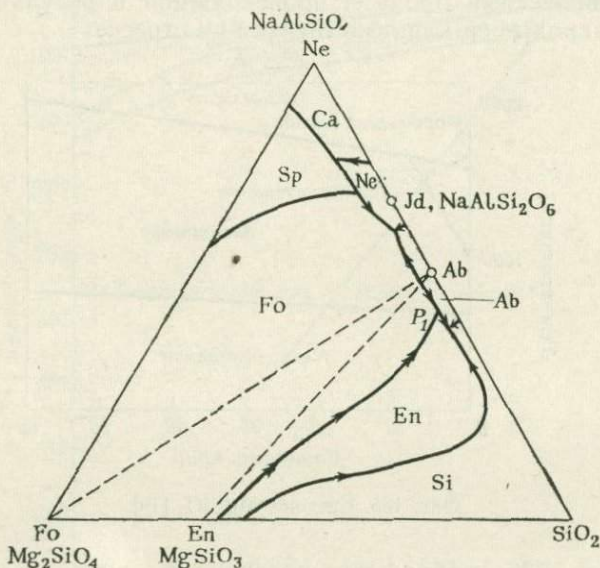
Фиг. 135. Система MgSiO<sub>3</sub> [19].

На фиг. 136 изображена поверхность ликвидуса системы Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub>—NaAlSiO<sub>4</sub> при давлении в одну атмосферу. Здесь важно отметить, что MgSiO<sub>3</sub> плавится инконгруэнтно с образованием Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и жидкости. Именно этим определяется тот факт, что большая часть пограничной кривой форстерит—энстатит носит реакционный характер, а не котектический. Кривая оканчивается в тройной инвариантной точке P<sub>1</sub>, где пересекаются поля первичной кристаллизации форстерита, энстатита и альбита. Эта точка находится за пределами соответствующего треугольника Алькемаде и является вспомогательной реакционной точкой. Любой образец, состав которого находится в пределах треугольника форстерит—энстатит—альбит, будет начинать плавиться в точке P<sub>1</sub>.

Кусиро [69] проанализировал данную систему в связи с рассмотрением возможности частичного плавления перидотитов в мантии Земли как источника базальтового расплава. Кварцевые толеиты им приняты в качестве образований, соответствующим

ющих обогащенной кремнеземом части диаграммы (треугольник  $MgSiO_3-NaAlSi_3O_8-SiO_2$ ); толеиты выбраны для характеристики промежуточной области  $Mg_2SiO_4-MgSiO_3-NaAlSi_3O_8$ , а щелочные базальты — для части диаграммы, обогащенной нефелином ( $Mg_2SiO_4-NaAlSi_3O_8-NaAlSiO_4$ ).

На фиг. 137 область, обозначенная  $X$ , по составу отвечает типичному перидотиту. Инвариантная точка  $P_1$  форстерит—энстатит—альбит определяет состав первой жидкости, образующейся при частичном плавлении образца состава  $X$  в условиях



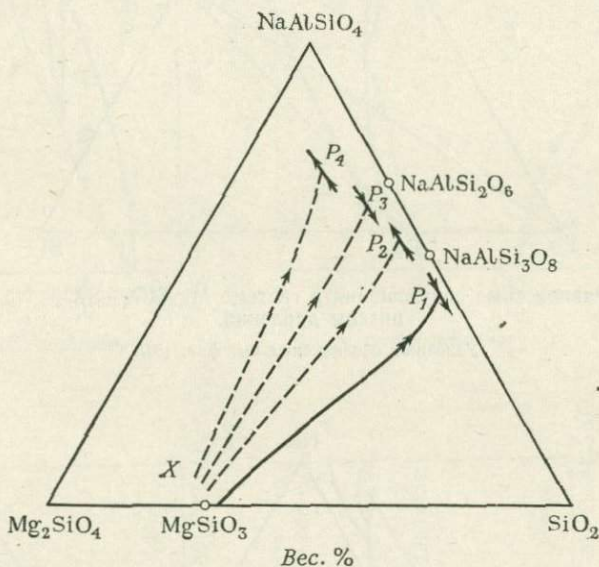
Фиг. 136. Система  $Mg_2SiO_4-SiO_2-NaAlSiO_4$  [114].

Ne — нефелин; Ca — карнегиит; Sp — шпинель; Fo — форстерит; En — энстатит; Jd — жадеит; Si — кремнезем; Ab — альбит.

атмосферного давления. Как уже отмечалось (фиг. 135), с увеличением давления  $MgSiO_3$  плавится конгруэнтно; при этом инвариантная точка перемещается в положения  $P_2$ ,  $P_3$  и  $P_4$ , вызывая соответствующее изменение состава первоначально выплавляющейся жидкости. Таким образом, если перидотит ( $X$ ) начинает плавиться на небольших глубинах в мантии Земли, первая жидкость будет соответствовать кварц-нормативному толеитовому расплаву. На больших глубинах и при более высоких давлениях плавление приведет к образованию толеитового расплава (точка  $P_3$ ). На еще больших глубинах из этого же перидотита может выплавляться недосыщенная кремнеземом жидкость (точка  $P_4$ ). Изменение давления приводит не



только к появлению различных расплавов. Оно может сопровождаться фазовыми превращениями в твердом состоянии. Так, форстерит, энстатит и альбит, отвечающие низким давлениям, при высоких давлениях замещаются ассоциацией форстерит—энстатит—жадеит (фиг. 101 и 138А и Б). Хотя последовательность изменения состава первично выплавляющейся жидкости, предложенная Кусиро [69], справедлива для данной тройной системы, О'Хара [89] обратил внимание на то, что присутствие

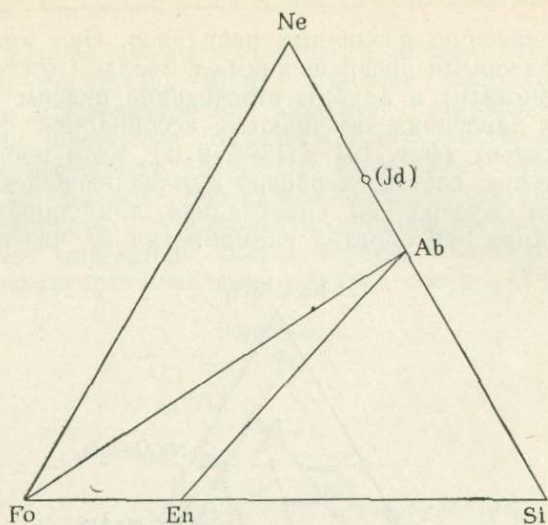


Фиг. 137. Смещение границы ликвидуса форстерит—энстатит при увеличении давления [69].

Инвариантные точки  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  и  $P_4$  соответствуют давлениям в 1 бар и 10, 20 и 30 кбар.

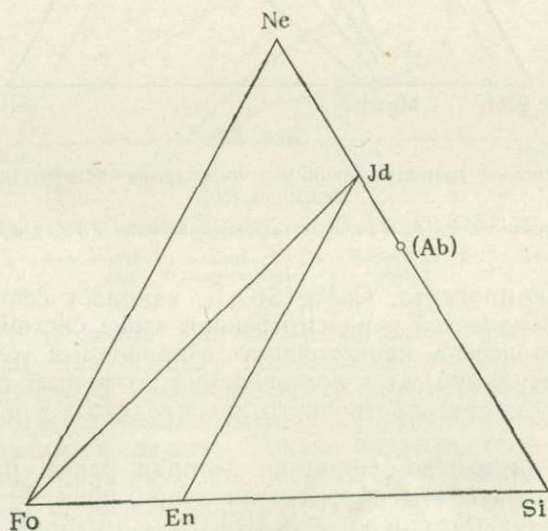
четвертого компонента,  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ , изменяет состав выплавляющихся жидкостей и рассмотренная выше система не может отражать процессов, происходящих в природных условиях. Тем не менее результаты этих исследований позволяют с некоторым приближением интерпретировать происходящие в природе процессы.

Другой интересной системой, которая ранее рассматривалась для условий атмосферного давления (фиг. 69—71), является система  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (диопсид—альбит—анортит). Имеются данные о поведении этой системы при высоких давлениях; они относятся к сечениям  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [72] и  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [28], а также к одному из участков внутри тройной системы [73]. Однако следует



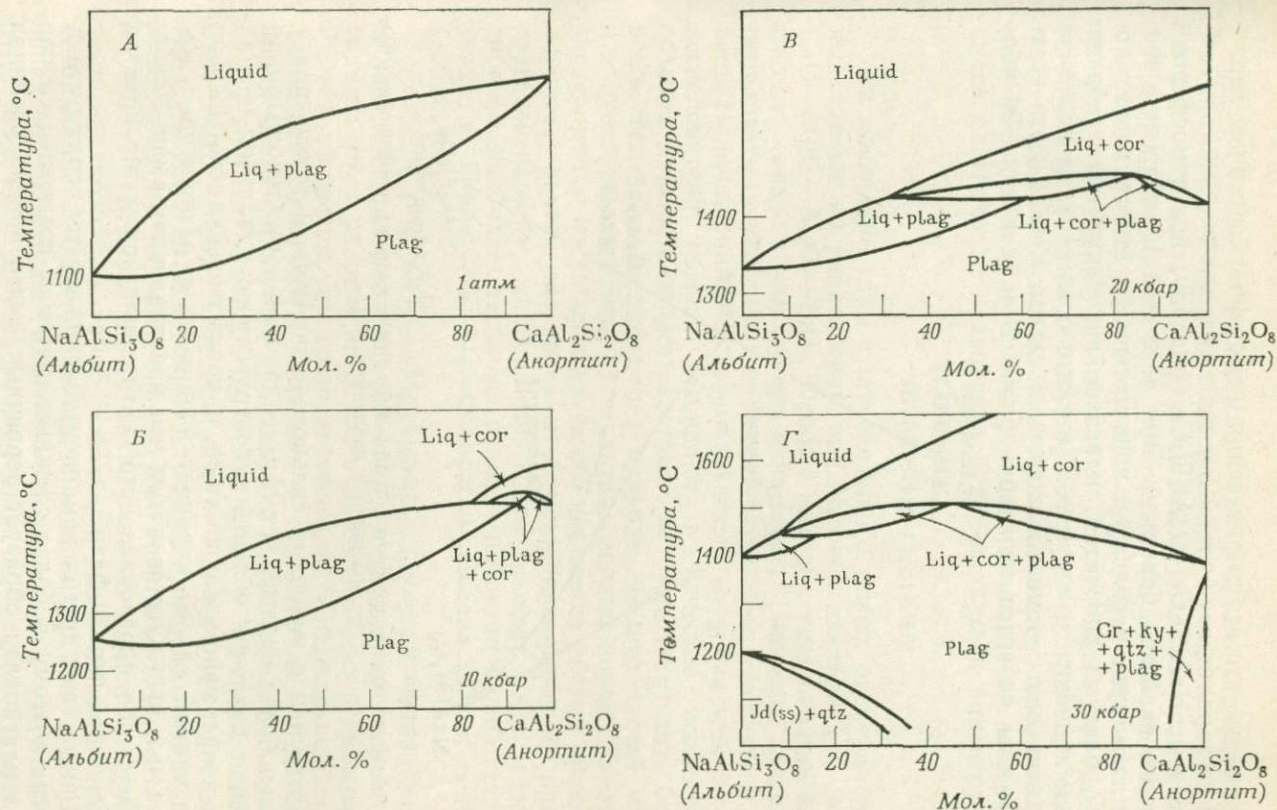
Фиг. 138А. Равновесные соотношения в системе  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—SiO}_2\text{—NaAlSiO}_4$  при низком давлении.

Условные обозначения см. фиг. 136.



Фиг. 138Б. Равновесные соотношения в системе  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—SiO}_2\text{—NaAlSiO}_4$  при высоком давлении [143].

Условные обозначения см. фиг. 136.

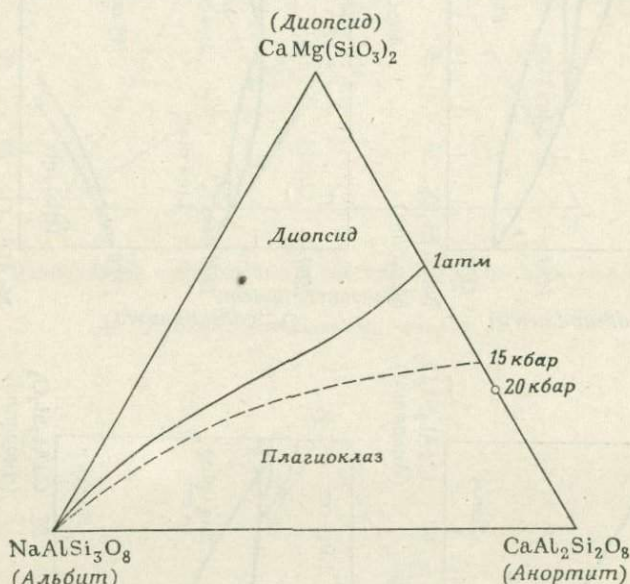


Фиг. 139, А—Г. Сечение альбит—анортит при давлениях 1 бар и 10, 20 и 30 кбар [72].

Liq — жидкость; Plag — плагиоклаз; Cor — корунд;  $\text{Jd}_{\text{ss}}$  — жадеит (твёрдый раствор); Qtz — кварц; Gr — гранат; Ky — кианит.

подчеркнуть, что все эти сведения имеют фрагментарный характер и не характеризуют тройную систему в целом.

Система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (фиг. 139) при атмосферном давлении является бинарной. При давлении 10 кбар температуры ликвидуса и солидуса повышаются; в этих условиях образцы, богатые анортитом, плавятся инконгруэнтно с образованием жидкости и корунда. Так как состав корунда не может быть выражен с помощью конечных членов системы, эта часть диаграммы является псевдобинарной. При давлении 20 кбар



Фиг. 140. Изменение положения пограничной кривой диопсид — плаггиоклаз при различных давлениях [73].

поле корунда и жидкости сильно расширяется, и только плаггиоклазы, более кислые, чем  $\text{An}_{35}$ , плавятся нормально. При повышении давления область инконгруэнтного плавления продолжает непрерывно увеличиваться, и, когда оно достигает 32 кбар, даже чистый альбит начинает плавиться с разложением (см. фиг. 110 и 111). Это означает, что при давлениях выше 32 кбар из расплавов плаггиоклазового состава плаггиоклаз не кристаллизуется как первая фаза.

Присутствие других компонентов снижает температуру ликвидуса; поэтому в более сложных системах возможны случаи, когда плаггиоклаз образует первичные выделения из расплава. На фиг. 140 показана пограничная кривая плаггиоклаз—диопсид системы  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  при давлениях

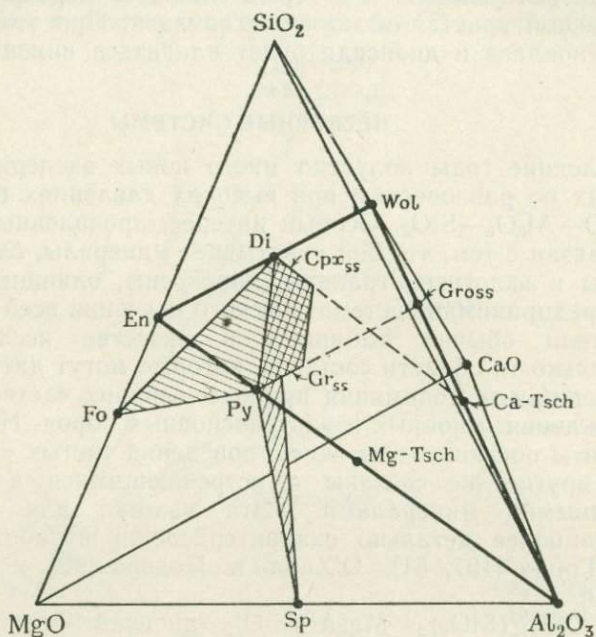
1 атм и 15 кбар. Рост давления вызывает значительное смещение пограничной кривой в направлении к точке состава анортита. Кроме того, не показанные здесь поля корунда и жидкости перекрывают большую часть поля первичной кристаллизации плагиноклаза; поскольку при повышении давления первое из этих двух полей увеличивается (фиг. 139), а альбит начинает плавиться инконгруэнтно, в пределах тройной системы могут создаваться условия, в которых окажется перекрытым все поле первичной кристаллизации плагиноклаза. При этом всякая смесь плагиноклаза и диопсида будет плавиться инконгруэнтно.

#### ЧЕТВЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

За последние годы получено много новых экспериментальных данных по равновесиям при высоких давлениях в системе  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . Особый интерес, проявленный к этой системе, связан с тем, что она охватывает минералы, слагающие перидотиты и эклогиты: гранаты, пироксены, оливины и шпинель. Не предпринимая систематического изучения всей системы, исследователи обычно выбирают в качестве исследуемого объекта только те области составов, которые могут дать больше всего сведений для понимания природы верхних частей мантии и происхождения основных и ультраосновных пород. Некоторые эксперименты посвящены изучению поведения чистых «конечных членов», другие же связаны с встречающимися в природе «загрязненными» минералами. Эта важная для геологии система наиболее детально охарактеризована в работах Рингвуда и Грина [107, 51], О'Хара и Йодера [90] и особенно О'Хара [89].

Разрез  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (диопсид—пироп) изучен О'Хара [88] при давлении 30 кбар, а детальный анализ диаграммы этого разреза приведен в работе О'Хара и Йодера [90]. Разрез иллюстрирует взаимоотношения, наблюдающиеся при плавлении эклогитов, состоящих в основном из диопсидового пироксена и пиропового граната. Он представляет собою плоскость энстатит—волластонит—корунд в пределах системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (фиг. 141). На фиг. 142 изображена эта плоскость, вынесенная из тетраэдра; разрез диопсид—пироп показан на ней точечной линией. Результаты эксперимента, проведенного при давлении 30 кбар, сведены на фиг. 143. Сложность заключается в том, что большая часть системы является не бинарной, а псевдобинарной. Большинство фаз может быть показано только на плоскости волластонит—энстатит—корунд (фиг. 142), а не на разрезе диопсид—пироп. На фиг. 144 представлены три изотермические диаграммы части этой плоскости [88].

Диаграмма разделена на одно-, двух- и трехфазные области. Однофазные области, обозначенные CPX и OPX, показывают, что состав клинопироксенов (CPX) может меняться в широких пределах, в то время как такая возможность для ромбических пироксенов (OPX) более ограничена. Пироп образует твердые растворы с гроссуляром (GR), что показано засечками на верхней границе диаграммы. Изображено несколько двухфазных



Фиг. 141. Фазы в системе CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> [90].

Основные минералы эггитов диопсид и пироп лежат в плоскости энстатит — волластонит — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обозначения к фиг. 141—144: En — энстатит; Di — диопсид; Ca—Tsch — кальцийсодержащая молекула Чермака; Mg—Tsch — магнийсодержащая молекула Чермака; Py — пироп; Gross — гроссуляр; Wol — волластонит; Fo — форстерит; Sp — шпинель; Gr<sub>ss</sub> — гранат (твердый раствор); Cpx<sub>ss</sub> — клинопироксен (твердый раствор); OpX — ортопироксен; Liq — жидкость.

областей (CPX+OPX, CPX+liq, GR+OPX, GR+liq и GR++CPX); эти области говорят о сосуществовании двух смежных фаз. Хотя специальных определений сделано не было, эти области можно было бы пересечь пучками двухфазных соединительных линий, указывающих на точные составы сосуществующих фаз. Так, на фиг. 144, A в точке A сосуществуют клинопироксен состава B и ромбический пироксен состава C; или в точке D одновременно присутствуют фазы составов E и F. Трехфазные

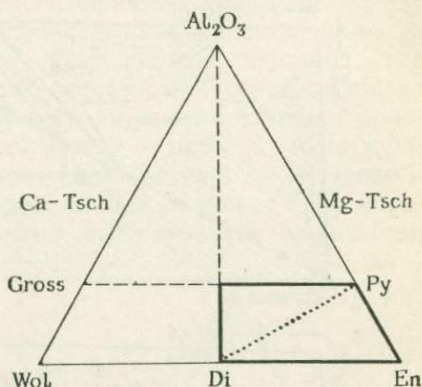
области представляют собой треугольники, составы трех сосуществующих фаз определяются положением вершин треугольника. Так, в точке *G* сосуществуют пироп состава *H*, клинопироксен состава *I* и ромбический пироксен состава *J*. Относительное количество каждой из этих фаз зависит от положения точки *G* внутри трехфазного треугольника.

При температуре 1600 °С (фиг. 143) на разрезе диопсид—пироп можно отметить существование следующих фазовых ассоциаций:

Клинопироксен;  
гранат и клинопироксен;  
гранат, клинопироксен и ромбический пироксен;

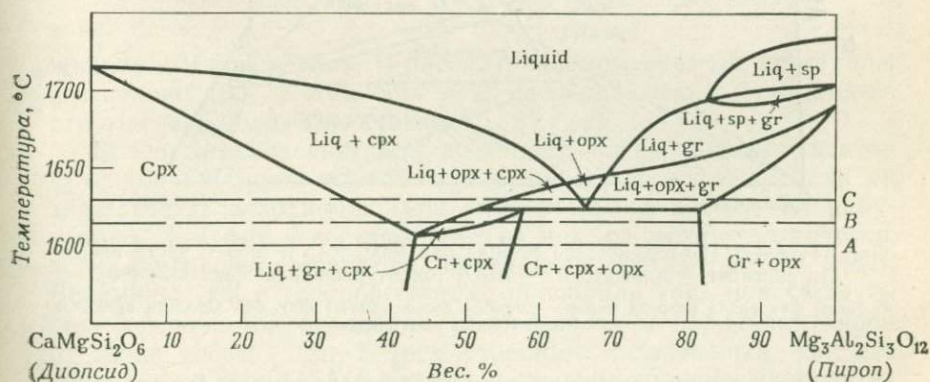
Гранат и ромбический пироксен.

Эти же ассоциации показаны на изотермическом (1600 °С) сечении фиг. 144, А. Разрез диопсид—пироп пересекает диаграмму по диагонали, от нижнего левого до верхнего правого угла (линия, отмеченная жирными точками). Преимущество изотермического сечения в том, что на нем могут быть показаны поля различных по составу фаз.



Фиг. 142. Плоскость энстатит—волластонит— $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изолированная из тетраэдра  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  [90].

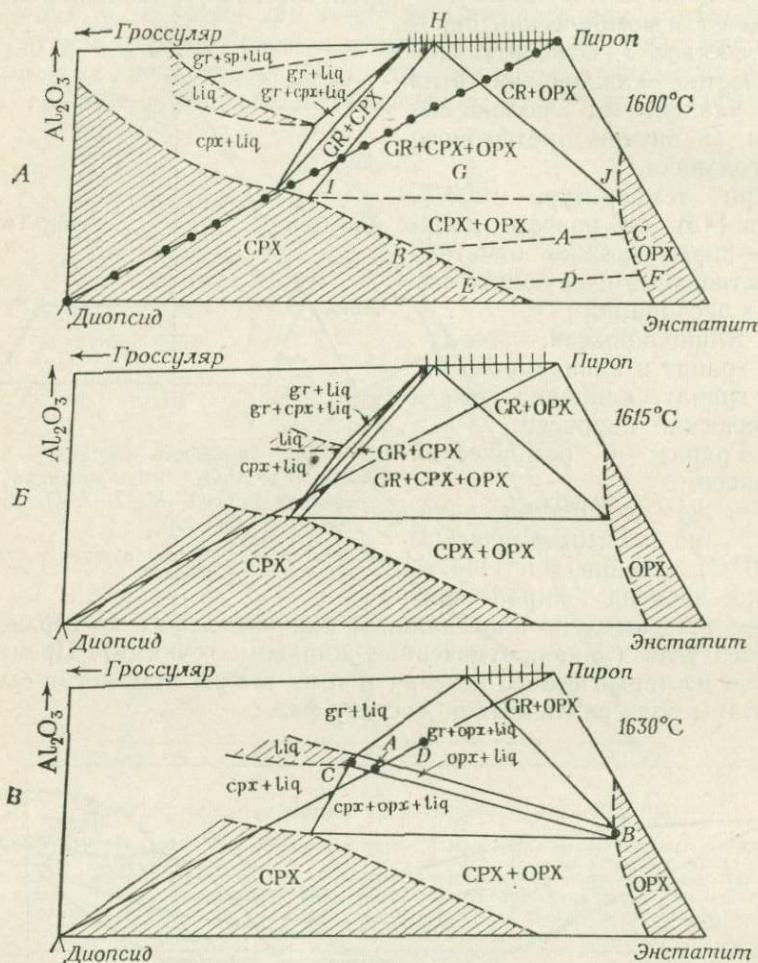
Разрез диопсид—пироп показан точечной линией.



Фиг. 143. Сечение диопсид—пироп при давлении 30 кбар [90].

Температурные уровни 1600, 1615 и 1630 °С обозначены линиями А, В и С. Здесь гранат обозначен Gr и Cr.

Разрез диопсид—пироп не пересекает других однофазных полей, кроме поля клинопироксена; это говорит о том, что



Фиг. 144, А—В. Изотермические сечения при 1600, 1615 и 1630 °С части плоскости сечения — диопсид — воластонит —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (окоптуренной на фиг. 142) [90].

Составы фаз вдоль разреза пироп — диопсид соответствуют фиг. 143. Области существования одной фазы заштрихованы.

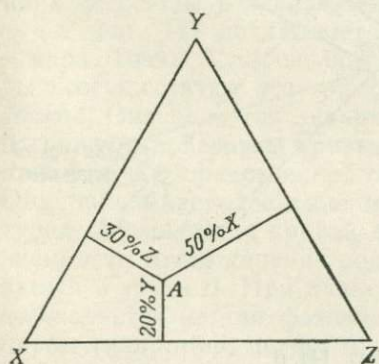
большая его часть носит псевдобинарный характер. Взаимосвязь фиг. 143 и 144, А, Б и В следует рассмотреть более детально.

Рассмотрим, каким образом экспериментатор может определить приблизительный состав жидкости, сосуществующей с раз-

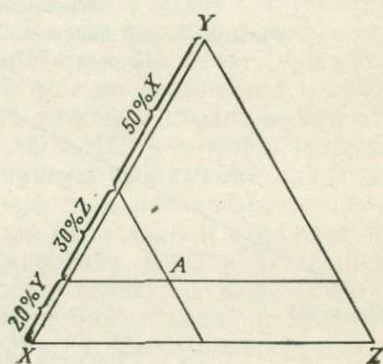


личными твердыми фазами. Если жидкость не попадает на изотермический разрез, важно знать, с какой стороны от него она расположена. В некоторых случаях это позволяет сделать выводы о тенденции магматического фракционирования.

Как видно на фиг. 144, В, удобнее всего в качестве примера использовать узкое двухфазное поле вблизи точки А, где из смеси диоксида и пирропа образуются ромбический пироксен и жидкость. Если состав ромбического пироксена отвечает положению точки В, а валовой состав шихты — точке А, то по правилу рычага точка состава жидкости должна лежать на продолжении линии АВ за точку А. Состав жидкости может быть определен весьма точно, если известно относительное количество



Фиг. 145А. Определение состава в точке А методом проведения перпендикуляров к сторонам треугольника состава.



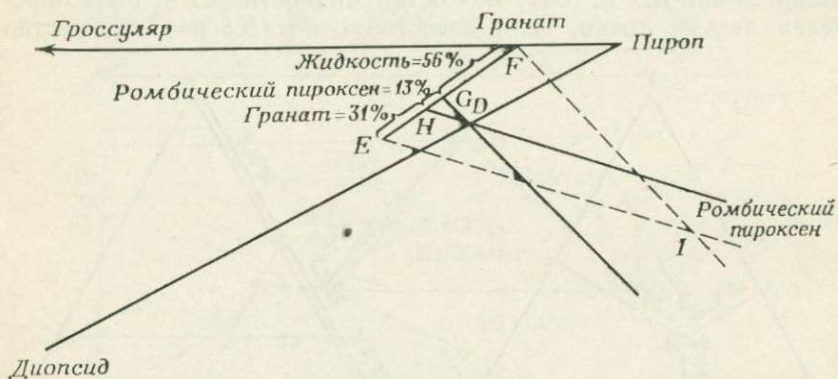
Фиг. 145Б. Определение состава в точке А методом проведения линий, параллельных двум сторонам треугольника состава.

жидкости и кристаллов. В рассматриваемом примере кристаллы составляют 10%, а жидкость 90%, следовательно, состав жидкости отвечает положению точки С.

Более сложная ситуация возникает, когда экспериментатор в одном из своих опытов обнаруживает три фазы. Если он знает состав исходной шихты, относительные количества полученных трех фаз и составы двух из них, он может *графически*, хотя с меньшей точностью, определить состав третьей фазы. Вспомним, что в тройной системе пропорции трех присутствующих компонентов определяются проведением перпендикуляров от точки состава (А) к трем сторонам треугольника, как это показано на фиг. 145А; длины трех перпендикуляров пропорциональны содержаниям трех компонентов. Другой метод определения состава точки А показан на фиг. 145Б. Через точку А проводятся линии, параллельные каким-либо двум сторонам тре-

угольника. При этом третья его сторона, пересекаемая этими линиями (здесь сторона  $XU$ ), делится на три части, относительные длины которых пропорциональны содержаниям трех компонентов. Более детально этот вопрос освещен в работе Коржинского [65].

Используя эту методику, можно определить состав неизвестной фазы (в данном случае ромбического пироксена). Предположим, что шихта валового состава  $D$  (на фиг. 144,  $B$ ) реагирует с образованием жидкости, граната и ромбического пироксена. Эти взаимоотношения показаны на фиг. 146. Со-



Фиг. 146. Деталь фиг. 144,  $B$ .

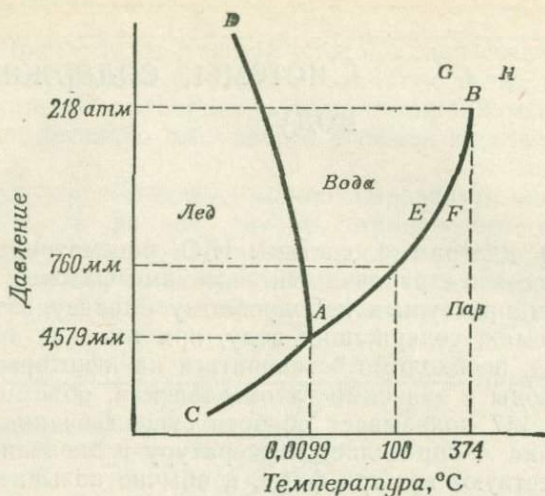
Зная валовой состав массы в точке  $D$ , состав двух из трех образующихся фаз (гранат  $F$  и жидкость  $E$ ) и процентные количества каждой фазы (гранат  $EH$ , жидкость  $GF$  и ортопироксен  $GN$ ), с помощью метода, показанного на фиг. 145Б, можно определить состав третьей фазы.

составы граната и жидкости определены и на диаграмме отвечают концам линии  $EF$ . Относительные пропорции трех синтезированных фаз (56% жидкости, 13% ромбического пироксена и 31% граната) отложены на линии  $EF$  (в соответствии с методикой, показанной на фиг. 145Б). Далее проведем прямые линии через точки  $G$  и  $H$ , расположенные на линии  $EF$ , и точку состава шихты  $D$ . Эти линии ( $GD$  и  $HD$ ) параллельны сторонам треугольника составов. Параллельно линиям  $GD$  и  $HD$  от вершин  $E$  и  $F$  проводятся стороны треугольника составов. Точка, в которой эти две линии пересекаются ( $I$ ), и отвечает составу ромбического пироксена.

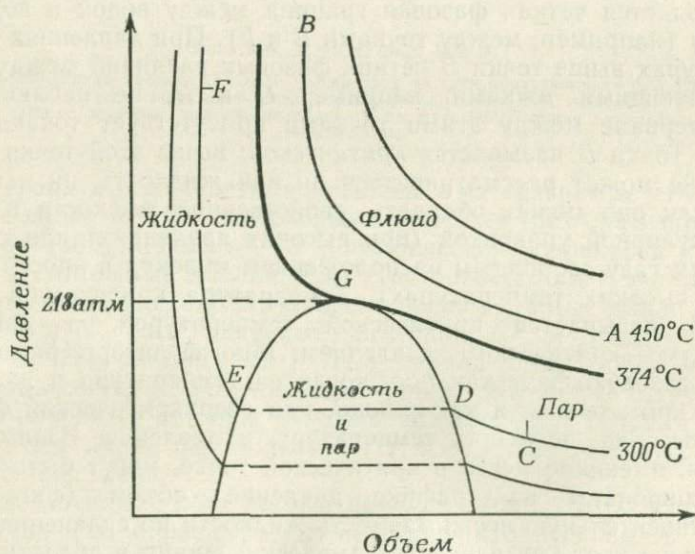
К сожалению, такие методы не всегда могут быть использованы, так как образцы, с которыми приходится иметь дело, обычно очень малы, мелкозернисты и неоднородны по составу, что не позволяет с достаточной точностью определить состав фаз и их пропорции.

## Системы, содержащие воду

Фазовая диаграмма системы  $H_2O$  рассматривалась ранее (фиг. 95) в связи с различными аспектами фазовых равновесий. Прежде чем приступить к подробному анализу взаимоотношений в системах, содержащих воду, при высоких температурах и давлениях, необходимо остановиться на некоторых соотношениях фаз воды в зависимости от давления, объема и температуры. Фиг. 147 показывает области существования льда, воды и пара. Точка  $A$  определяет температуру и давление, при которых сосуществуют все три фазы, и обычно называется *тройной точкой*. Она является инвариантной точкой, а сходящиеся в ней пограничные фазовые кривые  $AB$ ,  $AD$  и  $AC$  — моновариантными линиями.  $AC$  представляет собой кривую сублимации для льда. Она показывает давление пара льда при различных температурах.  $AB$  является кривой давления пара воды и отражает зависимость точки кипения воды от давления. Кривая  $AB$  оканчивается в точке  $B$ . При давлениях и температурах ниже точки  $B$  наблюдается четкая фазовая граница между водой и водяным паром (например, между точками  $E$  и  $F$ ). При давлениях и температурах выше точки  $B$  четких фазовых различий между соответствующими точками, например  $G$  и  $H$ , не наблюдается. В интервале между этими точками присутствует только одна фаза. Точка  $B$  называется *критической*; выше этой точки вещество не может рассматриваться ни как жидкость, ни как пар, так как оно может обладать свойственной жидкости плотной молекулярной упаковкой (при высоких давлениях) или свойственным газу свободным расположением молекул в пространстве (при высоких температурах). Температура критической точки  $374^\circ C$  называется критической температурой, а давление  $218$  атм — критическим давлением. Многие авторы рассматривают газовую фазу как *пар*, когда ее температура и давление ниже критических, и как *флюид*, или сверхкритический флюид, при высоких значениях температуры и давления. Взаимоотношения, имеющие место в критической точке, могут быть продемонстрированы на графике давление — объем (фиг. 148). На относительную несжимаемость жидкости по сравнению с паром указывает крутизна изотермических линий в области существования жидкости. Критическая точка  $G$  расположена на вершине двухфазной области. При температуре выше критической, например вдоль изотермической кривой  $AB$ , рост давления



Фиг. 147. Схематическая диаграмма, демонстрирующая взаимоотношения между льдом, водой и паром в зависимости от давления и температуры.



Фиг. 148. Схематическая диаграмма  $H_2O$  в координатах давление — объем, иллюстрирующая природу критической точки (G).

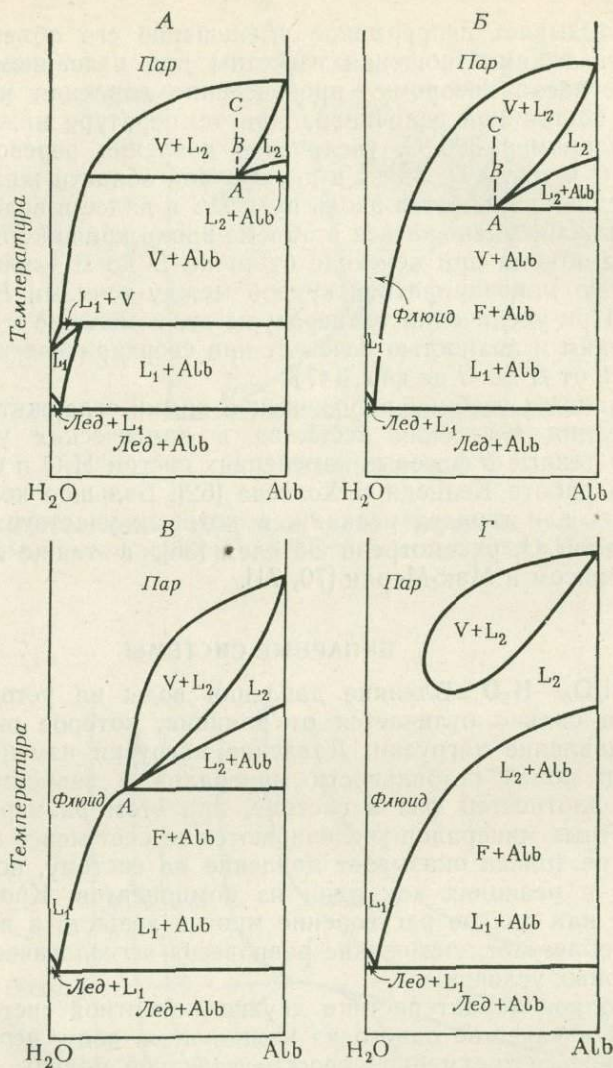
флюида вызывает непрерывное уменьшение его объема от  $A$  до  $B$ . Эти взаимоотношения известны под названием закона Бойля, согласно которому произведение давления на объем является постоянной величиной. При температуре ниже критической, например  $300^\circ\text{C}$ , увеличение давления переводит пар из точки  $C$  в точку  $D$ . Здесь в двухфазной области жидкость — пар последний сжимается вдоль пути  $DE$  и далее в виде жидкости продолжает уменьшаться в объеме вдоль кривой  $EF$ . Резкое изменение объема при переходе от точки  $D$  до  $E$  эквивалентно пересечению моновариантной кривой между точками  $F$  и  $E$  на фиг. 147. При увеличении температуры это изменение становится менее резким и полностью исчезает при сверхкритических условиях (путь от  $H$  до  $G$  на фиг. 147).

Большинство учебников физической химии содержит подробные описания поведения вещества в критических условиях. Полезные данные о фазовых изменениях систем  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  приводятся в работе Кеннеди и Холсера [62]. Большое количество интересных для геолога реакций, в которых участвует в виде компонента  $\text{H}_2\text{O}$ , рассмотрено Эйтелем [35], а также Левинсом, Роббинсом и Мак-Мерди [70, 71].

#### БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$ . Влияние давления воды на устойчивость минералов сильно отличается от влияния, которое оказывает простое давление нагрузки. Давление нагрузки изменяет конфигурации полей стабильности минералов в зависимости от различия плотностей фаз в системе, при этом размеры полей более плотных минералов увеличиваются за счет менее плотных. Вода же не только оказывает давление на систему, но и сама участвует в реакциях как один из компонентов. Кроме того, частичное или полное растворение многих веществ в воде значительно облегчает достижение равновесия в геологических или лабораторных условиях.

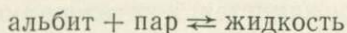
Для полной характеристики двухкомпонентной системы, содержащей в качестве одного из компонентов воду, необходимо воспользоваться трехмерной пространственной моделью в координатах давление — температура — состав. Показанные на ней интервалы изменения температуры и давления должны быть достаточно широкими, чтобы охватить все возможные комбинации фаз. Отвечающее этим требованиям описание системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$  (альбит — вода) было опубликовано в 1960 г. Уилли и Таттлом [137], которые использовали все имевшиеся к тому времени данные. На фиг. 149 показаны четыре изобарических сечения этой системы. Следует отметить, что позже была установлена неточность этих схематических диаграмм: Бётхер



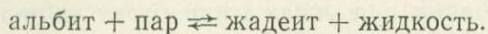
Фиг. 149, А—Г. Система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$  при давлении  $\text{H}_2\text{O}$ , увеличивающемся от А до Г [137].

После опубликования была установлена неточность этих диаграмм.  $L_1$  — жидкость, обогащенная кремнеземом;  $L_2$  — жидкость, обогащенная водой; V — пар; F — флюид.

и Уилли [10, 11] показали, что при давлении воды выше  $\sim 16$  кбар система теряет свою бинарность, так как реакция



меняется реакцией



Эта тройная система, детально описанная Бётхером и Уилли [11], здесь не приводится. Для наших целей мы будем пользоваться диаграммами, показанными на фиг. 149.

На первой диаграмме (фиг. 149, А) давление  $P_A$  ниже критической точки  $\text{H}_2\text{O}$ ; при нагревании лед сначала превращается в воду, а затем в пар. Чистый  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  также находится ниже своей критической точки и с увеличением температуры переходит из твердого состояния в жидкость, а затем в пар. При некоторых еще не известных параметрах давления и температуры расплав альбита также должен иметь свою критическую точку.

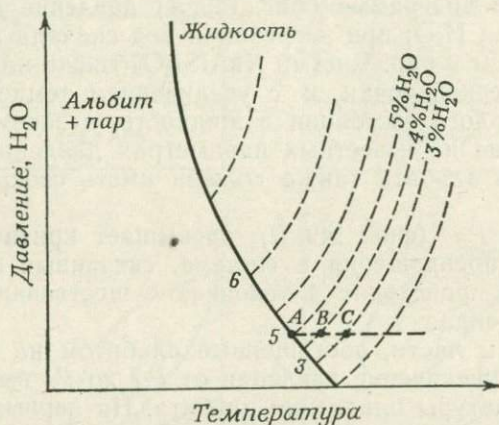
Давление  $P_B$  (фиг. 149, Б) превышает критическую точку воды, и все превращения в системе, связанные с изменением температуры, происходят в условиях существования сверхкритического флюида.

Рассмотрим части, обогащенные альбитом на всех четырех диаграммах; увеличение давления от  $P_A$  до  $P_G$  вызывает повышение температуры плавления альбита. На первых стадиях это повышение происходит быстро, однако при более высоких давлениях оно замедляется, так как разница между плотностями жидкой и твердой фаз становится менее заметной. Аналогичным образом точка кипения расплава  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  с давлением повышается, как и следовало ожидать, в связи с различием плотностей пара и жидкости. Необходимо иметь в виду, что  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  не содержит в своем составе  $\text{H}_2\text{O}$ , и увеличение давления должно рассматриваться как увеличение давления нагрузки.

Присутствие поля  $L_2$  на фиг. 149, А говорит о том, что в альбитовом расплаве растворится лишь небольшое количество воды. Наличие этого второго компонента в расплаве вызывает естественное уменьшение температуры плавления; поверхность ликвидуса альбита снижается до точки А, в которой количество растворенной воды достигает максимума. При более высоких давлениях (фиг. 149, Б) поле жидкости  $L_2$  расширяется в направлении компонента  $\text{H}_2\text{O}$  и минимальная температура плавления становится ниже, указывая на дальнейшее уменьшение стабильности альбита в присутствии водонасыщенного силикатного расплава. Если количество присутствующей воды превышает предел ее растворимости в расплаве, избыток  $\text{H}_2\text{O}$  будет существовать в виде пара, что приводит к образованию

смежной двухфазной области жидкость — пар. При еще более высоких давлениях (фиг. 149, *B*, *Г*) основание двухфазного поля жидкость — пар пережимается, что говорит о полной растворимости между альбитовым расплавом и водяным паром. Выше давления, указанного на фиг. 149, *B*, смесь  $H_2O$  и  $NaAlSi_3O_8$  в любой пропорции при охлаждении будет кристаллизоваться с образованием бинарной эвтектики из фаз льда и альбита.

На фиг. 150 показано понижение точки плавления альбита в присутствии водонасыщенного расплава как функция увеличивающегося давления воды. Оно выражается в изменении



Фиг. 150. Диаграмма зависимости точки плавления альбита от давления воды и температуры.

Сплошная линия соответствует перемещению точки *A* фиг. 149. Пунктирные линии (линии равных содержаний воды) указывают на максимальное количество воды, которое может раствориться в силикатном расплаве при различных значениях температуры и давления воды.

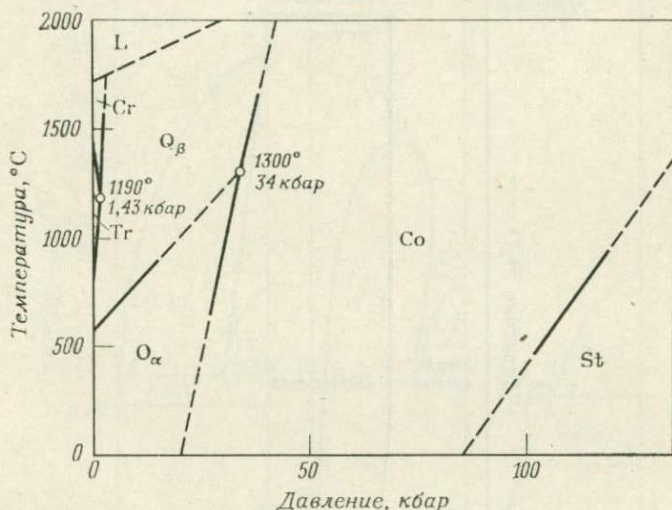
положения точки *A* на изобарических сечениях (фиг. 149). Кривая изменения точки плавления может быть продолжена до давления, при котором область жидкость — пар выклинивается в основании (фиг. 149, *B*). При давлениях выше этой точки поля жидкости и пара становятся неразличимыми, следовательно, кривая здесь должна заканчиваться. Вновь заметим, что эти диаграммы схематичны и что в действительности кривая не заканчивается так, как это показано [10].

На фиг. 149, *A*, *B* и *B* видно, что при увеличении давления воды точка *A* перемещается влево, указывая на все более и более высокую насыщенность водой силикатного расплава.

На фиг. 150 показано увеличение содержания воды для перехода альбит + пар  $\rightleftharpoons$  жидкость. Возвращаясь к фиг. 149, *A* и *B*, отметим, что если температура становится выше точки *A*, это приводит систему в поле жидкость + пар (точки *B* и *C*), при



этом способность расплава растворять воду уменьшается. Таким образом, содержание воды в расплаве, судя по фиг. 150, уменьшается с увеличением температуры (точки А, В и С). Максимальное количество растворенной в расплаве воды может быть показано на такой диаграмме линиями равных содержаний воды, которые говорят о способности расплава насыщаться водой. Эти линии заканчиваются там, где температура превышает критическую.



Фиг. 151. Диаграмма системы SiO<sub>2</sub>, показывающая стабильность различных фаз в зависимости от температуры и давления нагрузки [99].

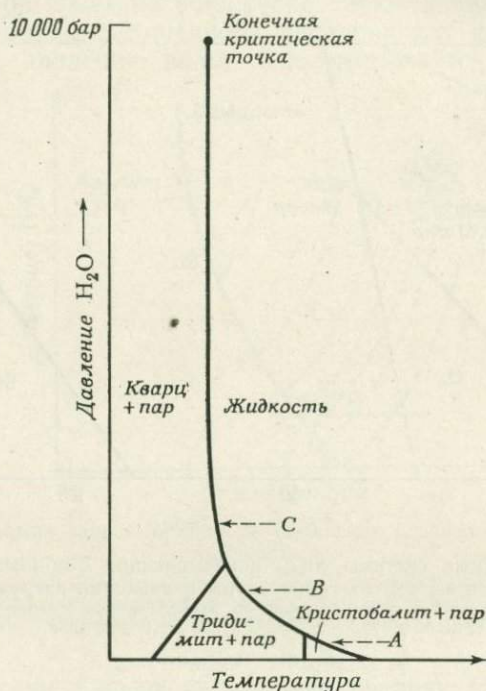
Положение линии коусит — стишовит смещено влево (личное сообщение Островского). L — жидкость; Cr — кристобалит; Tg — тридимит; Q<sub>β</sub> — β-кварц; Q<sub>α</sub> — α-кварц; Co — коусит; St — стишовит.

Наблюдение за последовательностью изобарической кристаллизации вдоль линий постоянного состава (изоплет) в пределах этой системы проводилось по той же методике, как это делалось при изучении последовательности кристаллизации в бинарных системах, не содержащих воды.

В работе Йодера [141] рассматриваются некоторые особенности поведения систем этого типа в условиях эксплозивного вулканизма, в частности системы CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>—H<sub>2</sub>O (диопсид—анортит—вода).

SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. Хорошо исследованной двухкомпонентной системой является система SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. Кривые стабильности различных полиморфных модификаций SiO<sub>2</sub> как функции температуры и давления нагрузки приводятся на фиг. 151. Стабильность этих фаз связана с плотностями типичных полиморфных

модификаций; фазы, обладающие меньшими плотностями, тридимит и кристобалит при увеличении давления исчезают, переходя в более плотный кварц. Кроме того, с ростом давления несколько повышаются температуры плавления, что также благоприятствует стабильности более плотных фаз. В случае когда давление на систему оказывает вода, наблюдается присутствие пара (фиг. 152); часть пара может растворяться в силикатном



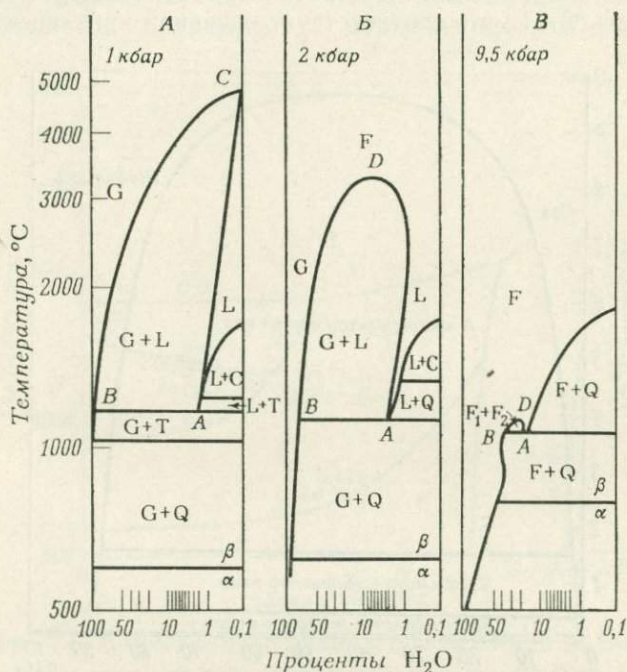
Фиг. 152. Максимальное понижение точки плавления кремнеземистой жидкости в зависимости от давления воды [63].

Положение кривых переходов между различными твердыми полиморфными модификациями не зависит от типа давления и соответствует кривым, показанным на фиг. 151.

расплаве и тем самым снижать температуры плавления полиморфных модификаций кварца. Благодаря тому что вода не вступает в реакцию ни с одной из фаз  $\text{SiO}_2$ , кривые инверсии между различными полиморфными модификациями идентичны и для давления воды, и для давления нагрузки, так как вода здесь выступает только в роли агента давления.

Как показано на фиг. 152, давление воды оказывает заметное влияние на температуры плавления. При увеличении давления температура плавления вначале опускается ниже границы

поля стабильности кристобалита, а затем и тридимита. Из этого следует, что при низких давлениях воды (А) непосредственно из расплава может кристаллизоваться кристобалит; при более высоких давлениях (В) первым будет выделяться тридимит, а в условиях еще более высоких давлений (С) будет кристаллизоваться кварц.



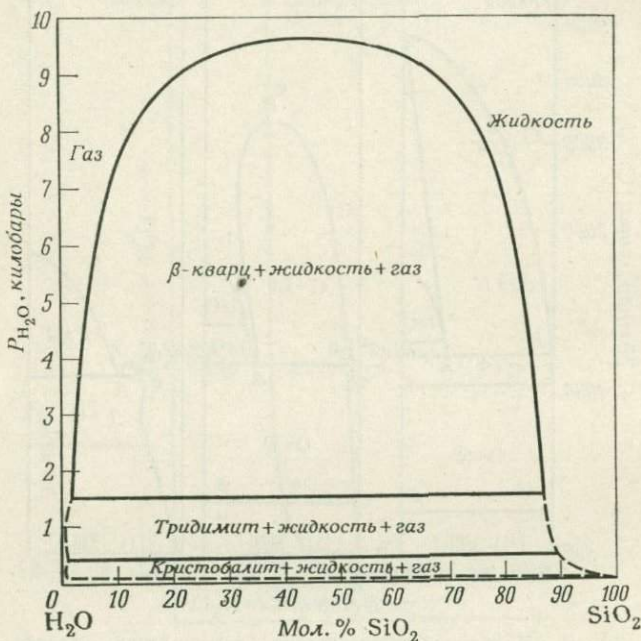
Фиг. 153, А—В. Изобарические сечения температура — состав системы  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  [98].

Линия  $\beta\text{—}\alpha$  обозначает переход высокотемпературной модификации кварца в низкотемпературную. G — газ; L — жидкость; F — флюид; C — кристобалит; T — тридимит; Q — кварц.

Пограничная кривая, отделяющая однофазную область существования жидкости от двухфазной области твердая фаза + пар, продолжается приблизительно до 9,7 кбар, где она достигает конечной критической точки [63]. Выше этой точки исчезает граница между жидкостью и паром, и в равновесии с кварцем находится единая флюидная фаза. Состав флюидной фазы может меняться от почти чистой воды до почти чистого расплавленного  $\text{SiO}_2$ .

Все эти взаимоотношения можно продемонстрировать с помощью изобарических сечений температура — состав (фиг. 153).

Сечения характеризуют систему при трех различных давлениях: 1, 2 и 9,5 кбар. Поскольку давление воды возрастает, минимальная температура водонасыщенного силикатного расплава ( $A$ ) уменьшается. Состав пара, сосуществующего с жидкостью  $A$ , показан на фиг. 153,  $A$ ,  $B$  и  $B$  точкой  $B$ . Точки  $A$  и  $B$  с увеличением давления изменяют свое положение. При давлении воды, равном 9,7 кбар, точки  $A$  и  $B$  совмещаются. Исчезает двухфазная область  $G+L$ ; это соответствует конечной критической точке

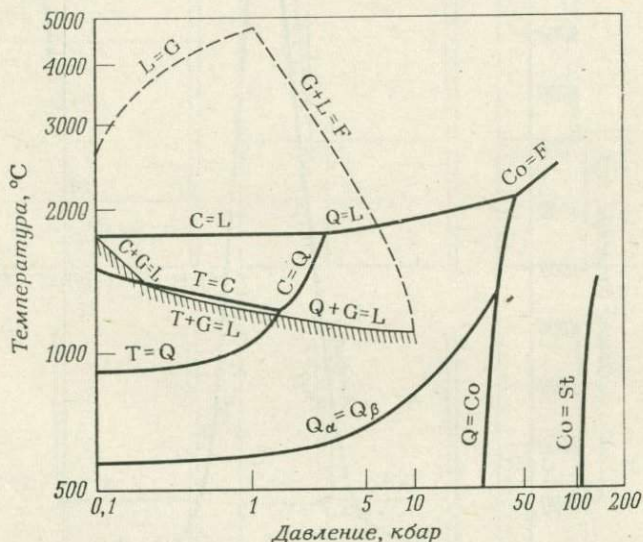


Фиг. 154. Изменение составов жидкости и газа вдоль верхней трехфазной границы в системе  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  [63].

на фиг. 152. Изменение составов газа и жидкости с увеличением давления воды показано также на фиг. 154.

Идеальный способ изображения подобной системы состоит в использовании трехмерной пространственной диаграммы в координатах давление — температура — состав. Обычно же применяется упрощенный метод нанесения на единую плоскость координат температура — давление важнейших моновариантных реакционных кривых (фиг. 155). Сплошные и пунктирные моновариантные кривые на фиг. 155 являются вероятными кривыми переходов безводных силикатов при увеличении давления *нагрузки*. При низких давлениях первым плавится кристобалит

с образованием кремнеземистой жидкости; с повышением давления начинает плавиться кварц; при дальнейшем повышении давления, вероятно, будет плавиться более плотный коусит, превращаясь непосредственно во флюид. Еще более плотная фаза, стишовит, по-видимому, плавится также с образованием флюида. Кривые, помеченные засечками, соответствуют кривым плавления, показанным на фиг. 152, и иллюстрируют снижение точек плавления полиморфных модификаций  $\text{SiO}_2$  в водной

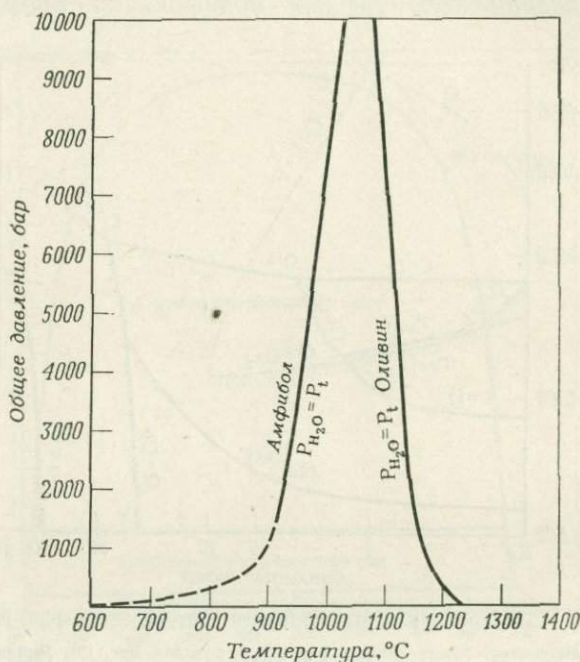


Фиг. 155. Моновариантные кривые в системе  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  [98].

Сплошные линии соответствуют линиям фазовых переходов фиг. 151. Линии, помеченные засечками, отвечают кривой плавления фиг. 152. Положение границы коусит—стишовит откорректировано в соответствии с новыми данными (личное сообщение Островского). G—газ; L—жидкость; F—флюид; C—кристобалит; T—тридимит; Q—кварц; Co—коусит; St—стишовит.

среде. Другие низкотемпературные моновариантные кривые характеризуют различные полиморфные превращения в твердом состоянии в зависимости от температуры и давления. Кривая  $L \rightleftharpoons G$  отражает предполагаемое изменение точки кипения кремнеземистой жидкости и представляет собой перемещение точки C на фиг. 153, A в зависимости от изменения давления. Так как давление около 1 кбар соответствует положению системы выше критической точки кремнеземистой жидкости, вместо перехода газ—жидкость здесь происходит переход флюида в ассоциацию жидкость—газ. Кривая, изображающая этот переход, соответствует точке D на фиг. 153, B и B.

**CaO—H<sub>2</sub>O.** Действие давления воды на гидратные соединения отличается от его влияния на безводные фазы. На фиг. 156 сопоставляются кривые плавления амфибола и оливина в природной системе оливиновый толеит—вода; общее давление в системе равно давлению воды. Как в случае других гидратных фаз, кривая плавления амфибола с увеличением давления воды первоначально поднимается вверх, тогда как кривые плавления



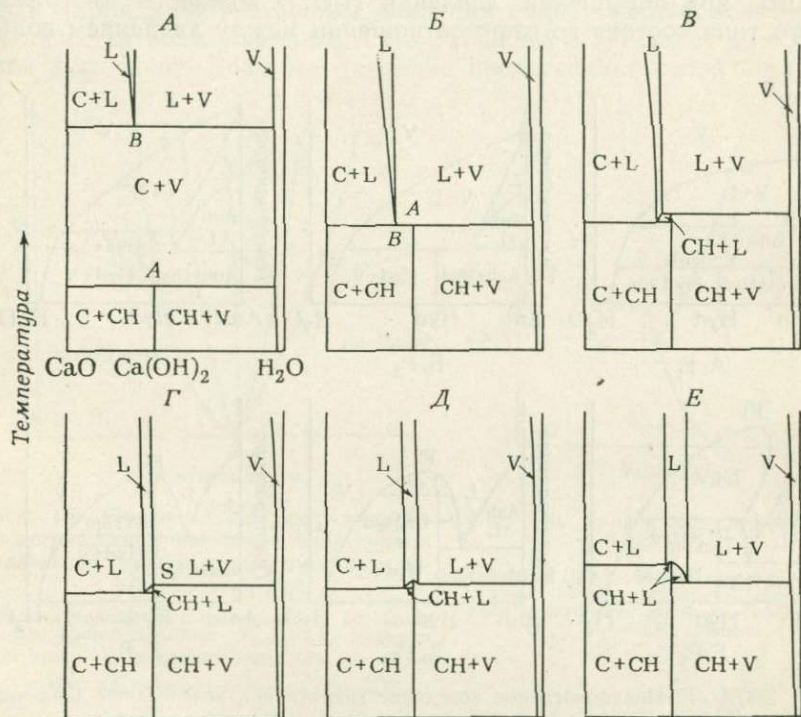
Фиг. 156. Кривые плавления безводной (оливин) и водосодержащей (амфибол) фаз в зависимости от давления воды ( $P_{H_2O}$ ) [143].

$P_t$  — общее давление в системе.

безводных соединений при повышении давления воды опускаются вниз (см. фиг. 150 и 152).

Это обстоятельство наглядно демонстрируют схематические изобарические сечения системы CaO—H<sub>2</sub>O (фиг. 157). Давление H<sub>2</sub>O растет от сечения А к сечению Е. На фиг. 157, А видно, что Ca(OH)<sub>2</sub> — портландит может сосуществовать либо с CaO, либо с чистым водяным паром. Повышение температуры приводит в точке А к диссоциации Ca(OH)<sub>2</sub> на CaO и пар. Температура плавления безводного CaO в присутствии воды должна понижаться до точки В; добавление воды сверх того количества,

которое может раствориться в расплаве, приводит к появлению двухфазной области жидкости и пара. Природа высокотемпературных областей этой бинарной системы не отражена на диаграммах. Увеличение давления  $\text{H}_2\text{O}$  вызывает снижение минимальной температуры плавления  $\text{CaO}$  (точка  $B$ ) и рост температуры разложения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (точка  $A$ ). При давлении,



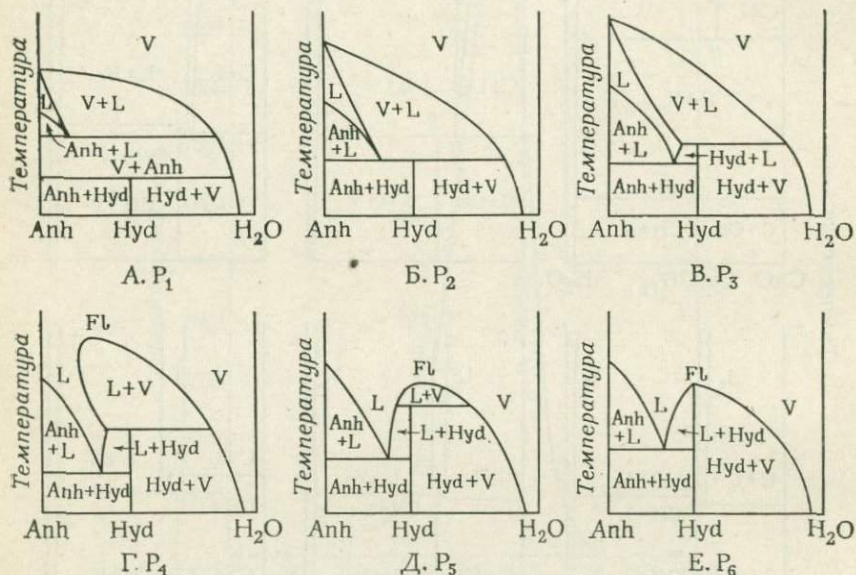
Фиг. 157, А—Е. Схематические изобарические сечения системы  $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$  [138].

По мере увеличения давления воды от сечения А к сечению Е гидроксид кальция вначале подвергается диссоциации, затем плавится инконгруэнтно, а на последней стадии — конгруэнтно. L — жидкость; V — пар; C —  $\text{CaO}$ ; CH —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

соответствующем фиг. 157, Б, точки А и В отвечают одной и той же температуре, указывая на сосуществование четырех фаз в инвариантной точке. При большем давлении (фиг. 157, В)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  плавится инконгруэнтно с образованием жидкой фазы и пара. Дальнейшее повышение давления вызывает небольшое смещение положения поля жидкости и пара (фиг. 157, Д и Е), и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  начинает плавиться конгруэнтно. Изменение характера плавления от инконгруэнтного к конгруэнтному отмечено появлением сингулярной точки S при давлении, отвечающем

фиг. 157, Г. Увеличение давления  $H_2O$  приводит к повышению верхнего предела стабильности гидратной фазы  $Ca(OH)_2$ .

Можно ожидать, что при достаточно высоком давлении поле жидкость+пар исчезнет. Серия гипотетических изобарических сечений, показанных на фиг. 158, иллюстрирует другой возможный ряд последовательных изменений, которые могут происходить при повышении давления  $H_2O$ . Сложность диаграмм этого типа состоит во взаимоотношении между давлением воды



Фиг. 158, А—Е. Предполагаемое поведение гидрата при возрастании давления воды ( $P$ ) от сечения А к Е.

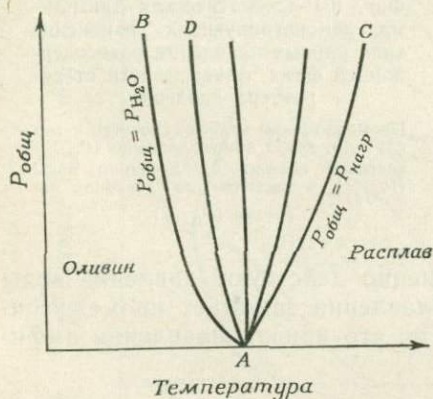
L — жидкость; V — пар; Anh — безводная твердая фаза; Hyd — водосодержащая твердая фаза; Fl — флюид.

и давлением нагрузки. Рассмотрим типичное сечение, например показанное на фиг. 158, А. Диаграмма дана для частного давления воды. Однако если сечение представляет собой истинно бинарную систему, компонентами которой являются  $H_2O$  и безводное соединение, то вода не должна присутствовать на безводной стороне диаграммы. Противоречие исчезнет только в том случае, если безводная часть будет подвергаться лишь давлению нагрузки (создать которое можно с помощью инертного газа). Таким образом, изменения равновесных условий в безводной части диаграммы должны рассматриваться как результат действия «сухого» давления; с увеличением концентрации компо-



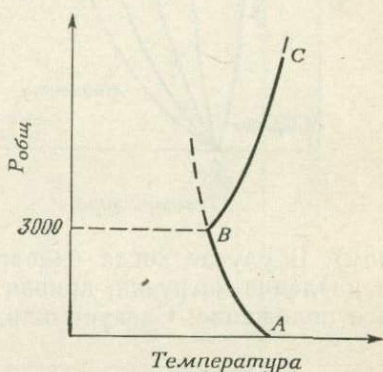
нента  $H_2O$  парциальное давление воды возрастает до тех пор, пока оно не станет равным общему давлению в системе.

Взаимоотношения между давлением воды и давлением нагрузки детально обсуждались в работах Йодера [140], Гринвуда [52] и Йодера и Тилли [143]. Рассмотрим плавление безводного оливина (фиг. 159). Температура плавления оливина уменьшается (кривая  $AB$ ) с ростом давления воды, так как некоторое количество воды растворяется в расплаве и действует как второй компонент. Если же давление представляет собой «сухое»



Фиг. 159. Схематическая диаграмма, демонстрирующая изменение типа кривых плавления оливина в зависимости от характера давления.

Промежуточные кривые относятся к условиям, когда общее давление ( $P_{общ}$ ) складывается частично из давления воды ( $P_{H_2O}$ ), а частично из давления нагрузки ( $P_{нагр}$ ).



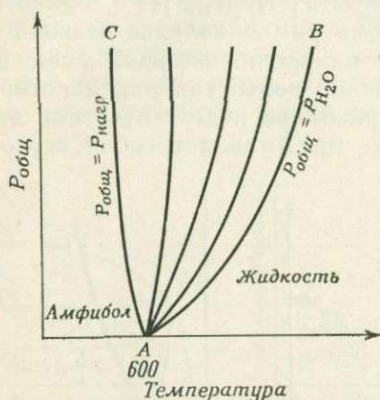
Фиг. 160. Кривая плавления безводной фазы.

Давление  $H_2O$  в точке  $B$  достигает максимума, затем система подвергается дополнительному давлению нагрузки.  $P_{общ}$  — общее давление.

давление нагрузки, то температура плавления по мере его роста увеличивается (кривая  $AC$ ), так как в основном является функцией разности между плотностями оливина и расплава. Между этими двумя предельными кривыми лежит пучок промежуточных кривых плавления (таких, как  $AD$ ), положение которых зависит от соотношения обоих типов давления. Иные ситуации возникают, когда давление  $H_2O$  возрастает до максимальной величины (3000 бар, на фиг. 160), а затем на систему воздействует дополнительное давление нагрузки. В процессе роста давления  $H_2O$  до максимума температура плавления падает от  $A$  до  $B$ ; затем по мере увеличения давления нагрузки она поднимается от  $B$  до  $C$ .

Для водных минералов характерна обратная картина (фиг. 161). Увеличение давления  $H_2O$  вызывает повышение

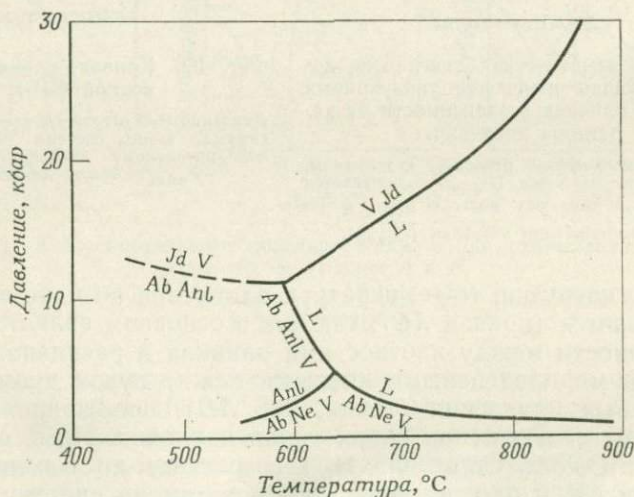
температуры плавления, а с ростом давления нагрузки происходит небольшое падение температуры плавления (благодаря более низкой плотности гидратной фазы по сравнению с распла-



Фиг. 161. Схематическая диаграмма, демонстрирующая изменение типа кривых плавления водосодержащей фазы в зависимости от характера давления.

Промежуточные кривые относятся к тем случаям, когда общее давление ( $P_{общ}$ ) частично состоит из давления воды ( $P_{H_2O}$ ), а частично из давления нагрузки ( $P_{нагр}$ ).

вом). В случае когда одновременно действуют давление воды и давление нагрузки, кривая плавления занимает промежуточное положение. Следует ожидать, что кривая плавления амфи-

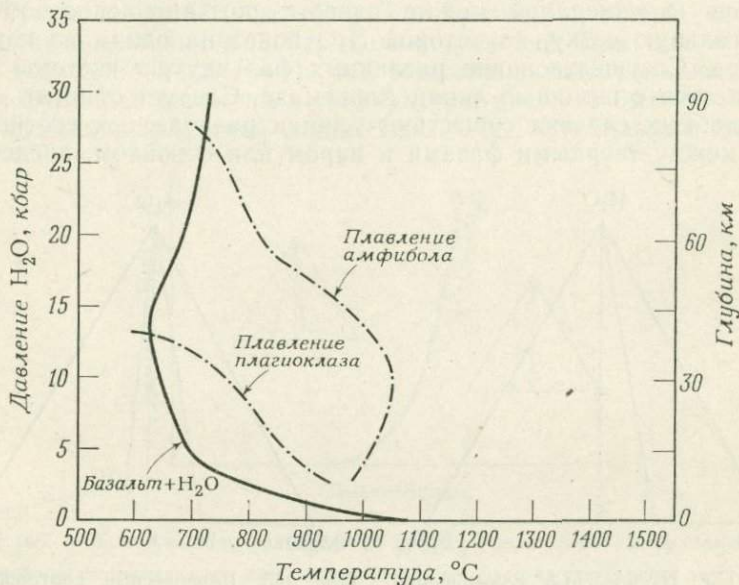


Фиг. 162. Моновариантные кривые в системе жадеит —  $H_2O$  [11].

L — жидкость; V — пар; Ab — альбит; Anl — анальцит; Ne — нефелин; Jd — жадеит.

бола будет иметь сходство с показанной на фиг. 160, если вначале давление нагрузки достигает максимума, а затем создается дополнительное давление воды.

Изменения температуры плавления, подобные только что описанным, типичны для низких и умеренных давлений; при очень высоких давлениях воды, как установлено последними экспериментальными работами, может возникнуть противоположная ситуация. Бётхером и Уилли был исследован [11] разрез  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{—H}_2\text{O}$  (жадеит—вода) при чрезвычайно высоких



Фиг. 163. Верхние пределы стабильности амфибола и плагиоклаза в базальтовом расплаве [60].

Кривая базальт+H<sub>2</sub>O показывает минимальную температуру, при которой появляется жидкость.

давлениях воды (фиг. 162). В области низких и средних давлений воды температуры плавления

альбит + нефелин + пар  $\rightleftharpoons$  жидкость

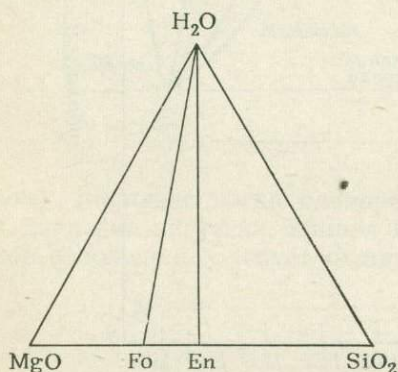
и

альбит + анальцим + пар жидкость

снижаются с возрастанием давления воды. При давлении воды около 11 кбар стабильной фазой становится безводный очень плотный жадеит, и кривая плавления имеет положительный наклон. Иную, противоположную тенденцию отражает кривая плавления амфибола при высоких давлениях воды. При умеренных давлениях воды его температура плавления повышается, а затем, при более высоком давлении, понижается. На фиг. 163 присутствуют также кривые плавления других минералов, кристаллизующихся из базальтового расплава.

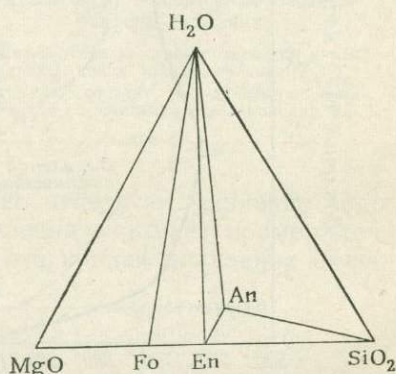
## ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

$MgO-SiO_2-H_2O$ . Построение диаграмм содержащих воду тройных систем требует особого подхода, так как наряду с отражением изменения температуры и состава возникает необходимость показать изменение давления воды. Составы компонентов и минералов можно нанести обычным способом на треугольную сетку, на которой  $H_2O$  показана одним из компонентов. Сосуществование различных фаз внутри системы изображается с помощью линий Алькемаде. Следует отметить, что в подобных случаях существуют линии равновесных соотношений между твердыми фазами и паром или флюидом, представ-



Фиг. 164. Равновесные соотношения в системе  $MgO-SiO_2-H_2O$  при температуре выше  $800^\circ C$  [53].

Fo — форстерит; En — энстатит.



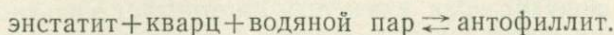
Фиг. 165. Равновесные соотношения в системе  $MgO-SiO_2-H_2O$  при более низких температурах и/или более высоких давлениях  $H_2O$ , чем на фиг. 164 [53].

Соответствуют реакции энстатит+кварц+ $H_2O \rightarrow$  антофиллит. Fo — форстерит; En — энстатит; An — антофиллит.

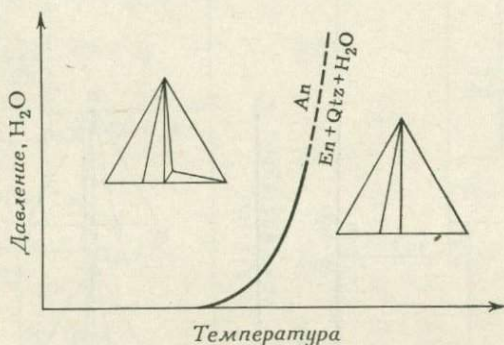
ляющим собой почти чистую  $H_2O$ . Равновесные отношения могут охватывать как узкую, так и широкую область температур и давлений. Поэтому на практике обычно на треугольной диаграмме составов показывают расположение равновесных фаз, а параметры температуры и давления, к которым оно приложимо, либо даются в виде графика давление — температура, либо просто обозначаются цифрами.

На фиг. 164 стабильные взаимоотношения в системе  $MgO-SiO_2-H_2O$  при низком давлении  $H_2O$  и температурах, превышающих  $800^\circ C$ , показаны в виде треугольников сопряженных фаз. Присутствующие здесь четыре твердые фазы — периклаз, форстерит, энстатит и кварц — нанесены на основание  $MgO-SiO_2$  треугольника составов. Соединительные линии показы-

вают, что каждая из этих фаз может существовать в присутствии водяного пара, не образуя с ним гидратного соединения. При понижении температуры смесь энстатита и кварца будет реагировать с водяным паром, образуя антофиллит<sup>1</sup> (фиг. 165):



Существование четырех фаз в трехкомпонентной системе говорит о наличии моновариантных условий (так как  $P + F = C + 2$ ,  $4 + F = 3 + 2$ ,  $F = 1$ ). Эта моновариантная реакция является функцией давления и температуры и может быть показана в виде моновариантной линии (фиг. 166). Стабильные соотно-

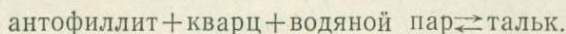


Фиг. 166. Моновариантная реакционная кривая разложения антофиллита [53].

Равновесные соотношения для обеих сторон кривой показаны на треугольных диаграммах. An — антофиллит; En — энстатит; Qtz — кварц.

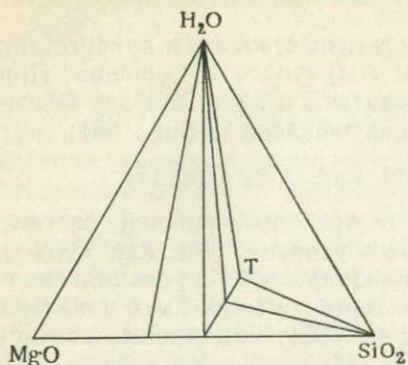
шения фаз с каждой стороны от линии изображаются графически в виде соответствующих равновесных треугольников.

При дальнейшем понижении температуры устойчивым становится тальк (фиг. 167), что приводит к иным ассоциациям равновесных фаз. Имеет место следующая реакция:



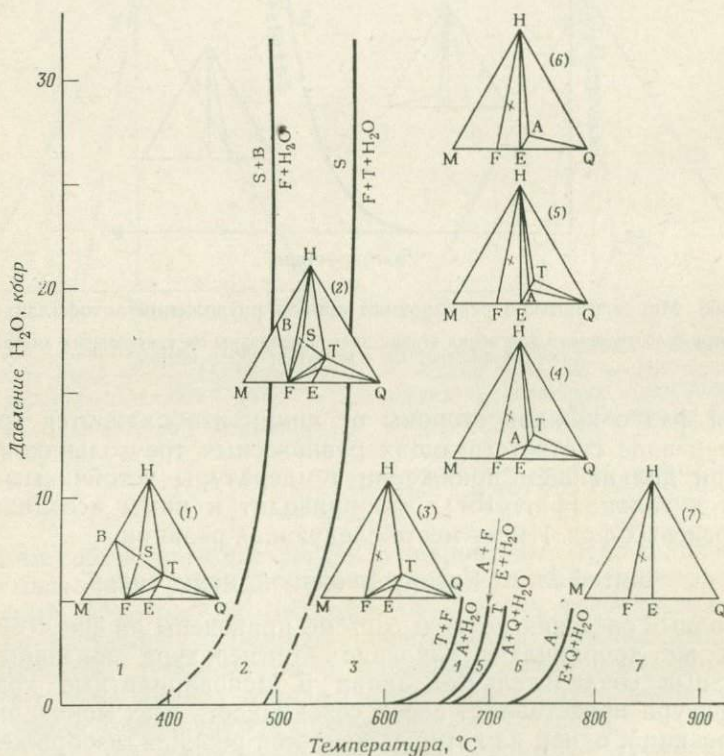
Полные сведения об этой системе приведены на фиг. 168, где в тех же координатах давление — температура показаны все известные соединительные линии и моновариантные кривые. Эта фигура представляет собой совокупность всех моновариантных реакций, одной из которых является реакция, изображенная на фиг. 166. Области между моновариантными кривыми

<sup>1</sup> Синтезировать антофиллит чрезвычайно трудно из-за возникновения зародышей, что приводит к росту метастабильных фаз. Для синтеза используется комплексная методика, изложенная Гринвудом [53], которая основана на применении принципа Скрейнемакера.



Фиг. 167. Равновесные соотношения в системе  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при более низких температурах, чем на фиг. 165 [53].

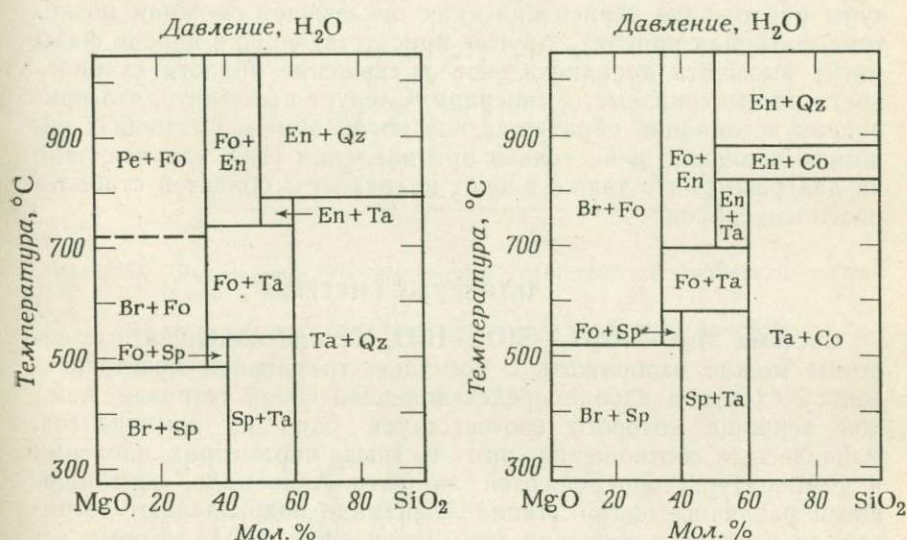
Соответствуют реакции антофиллит + кварц +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  тальк. Т — тальк.



Фиг. 168. Общая диаграмма реакций в системе  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  [53, 17, 64].

Треугольники характеризуют фазовые взаимоотношения в каждой области. Точка состава серпентина обозначена X. H— $\text{H}_2\text{O}$ ; M— $\text{MgO}$ ; Q— $\text{SiO}_2$ ; A—антофиллит; B—брусит; E—энстатит; F—форстерит; S—серпентин; T—тальк.

характеризуются определенными равновесными ассоциациями, показанными небольшими треугольниками сопряженных фаз. По этой фигуре можно определить фазовую ассоциацию для шихты любого состава в широких пределах изменения температуры и давления. Рассмотрим изменения, происходящие в шихте, состоящей из серпентина. Серпентин стабилен при низких температурах. Нагревание системы приводит к образованию ассоциации форстерита, талька и  $H_2O$  (точка  $x$ ). При дальнейшем



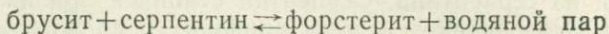
Фиг. 169. Минеральные ассоциации в системе  $MgO-SiO_2-H_2O$  при давлениях воды 5 кбар (слева) и 30 кбар (справа) [64].

Br — брусит; Co — коусит; En — энстатит; Fo — форстерит; Pe — периклаз; Qz — кварц; Sp — серпентин; Ta — тальк.

нагревании появляется ассоциация форстерит — антофиллит —  $H_2O$ ; для еще более высоких температур характерно присутствие форстерита, энстатита и  $H_2O$ . Другой способ изображения стабильных фазовых ассоциаций в данной системе показан на фиг. 169; он необычен, но очень информативен, хотя и имеет недостатки, состоящие в ограничении величины давления  $H_2O$  и возможности нанесения на диаграмму только фаз, стабильных в присутствии избытка  $H_2O$ .

Несмотря на то что моновариантные кривые определяют максимальные пределы стабильности различных минералов или минеральных групп, к решению проблемы полей стабильности в целом их следует привлекать очень осторожно; в этих случаях необходимо принимать во внимание всю минеральную ассоциацию.

На фиг. 168 кривая, начинающаяся около 500 °С, определяет верхний предел стабильности серпентина. Кривая показывает максимальную устойчивость серпентина в чистом виде и в условиях давления воды. В присутствии брусита стабильность серпентина сильно снижается. Моновариантная реакция



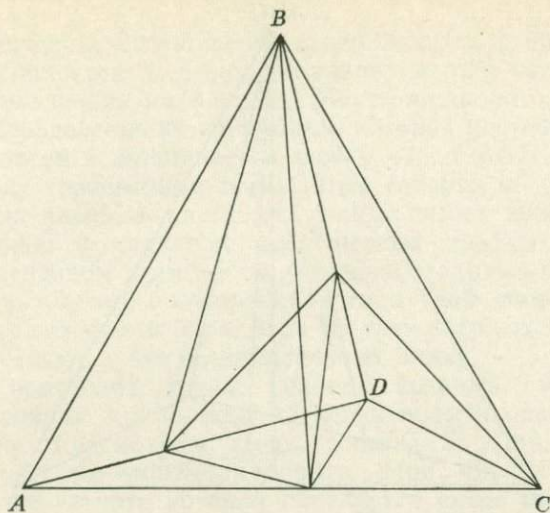
происходит при температурах, значительно меньших температуры разложения серпентина (как показывает смежная низкотемпературная кривая). Другие присутствующие в породе фазы могут вызывать дополнительное уменьшение области стабильности рассматриваемого минерала. Следует напомнить, что природная ассоциация образуется под воздействием различных режимов давления, а не только при давлении  $\text{H}_2\text{O}$ , как показано на диаграмме; это также влияет на размеры областей стабильности минералов.

#### • ЧЕТВЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

**Система  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .** Четырехкомпонентные системы можно изображать с помощью трехмерной пространственной схемы, в идеале представляющей собой тетраэдр, каждой вершине которого соответствует один из компонентов. Равновесные соотношения при частных параметрах давления и температуры определяются линиями Алькемаде, соединяющими различные фазы. Линии Алькемаде подразделяют тетраэдр на несколько меньших тетраэдров (фиг. 170А). Кроме использования единого тетраэдра, разделенного внутренними плоскостями, может быть применена «разорванная» диаграмма (фиг. 170Б). Этот метод изображения, хотя иногда оказывается и весьма полезным, труден для восприятия и поэтому обычно не употребляется.

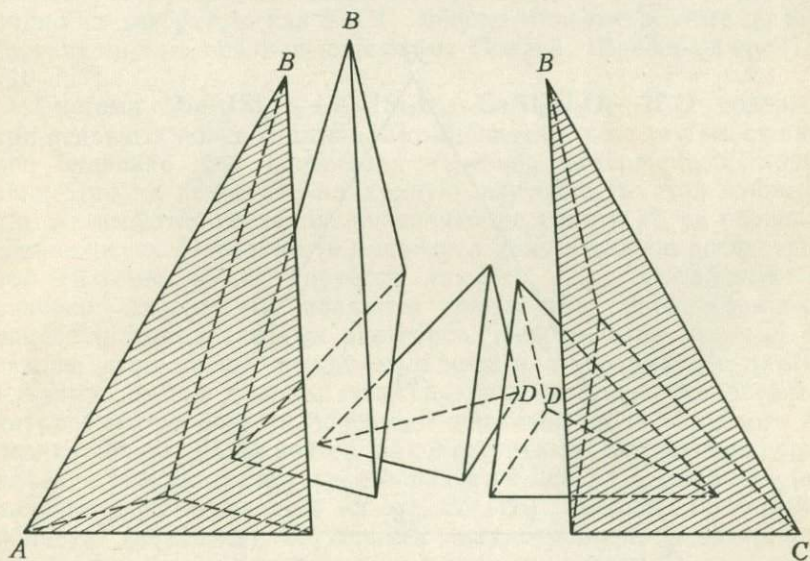
Проблема изображения, однако, не настолько сложна, как это можно было ожидать, поскольку большинство экспериментальных работ, относящихся к гидротермальным процессам, проводится над системами, содержащими избыток воды. Следовательно, на диаграмме следует показывать только фазы, стабильные в присутствии избытка воды. Кроме того, возможно некоторое упрощение, так как эти фазы (в действительности находящиеся на разных расстояниях от вершины  $\text{H}_2\text{O}$ ) могут быть спроецированы на одно безводное основание диаграммы (фиг. 171А). Основание диаграммы используется обычным способом (фиг. 171Б); при этом содержание воды не принимается во внимание. Так как центром проекции является вершина тетраэдра  $\text{H}_2\text{O}$ , положение составов фаз на его основании



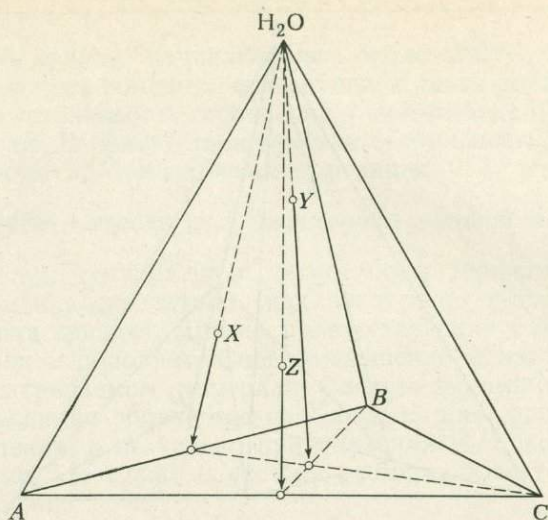


Фиг. 170А. Равновесные соотношения в гипотетической четверной системе  $A-B-C-D$ .

На диаграмме показаны линии, треугольники и пирамиды Алькемаде.

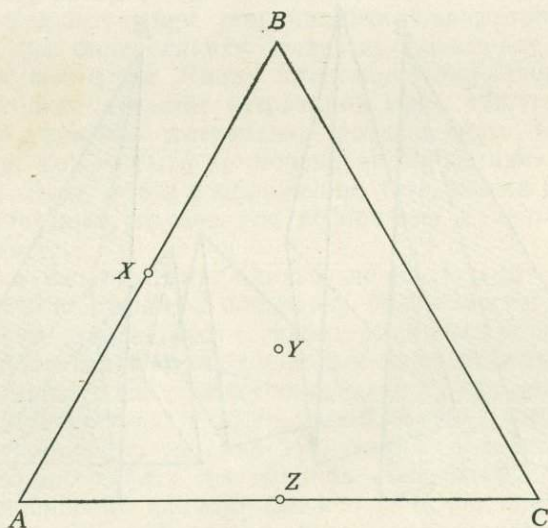


Фиг. 170Б. Та же система, что и на фиг. 170А, но с разобщенными пирамидами Алькемаде.



Фиг. 171А. Гипотетическая система  $A-B-C-H_2O$ .

Соединения  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  спроецированы из вершины  $H_2O$  на плоскость безводного основания; при этом сохраняется их правильное геометрическое расположение относительно компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ .



Фиг. 171Б. Положение водосодержащих соединений  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  на безводном основании  $A-B-C$ .

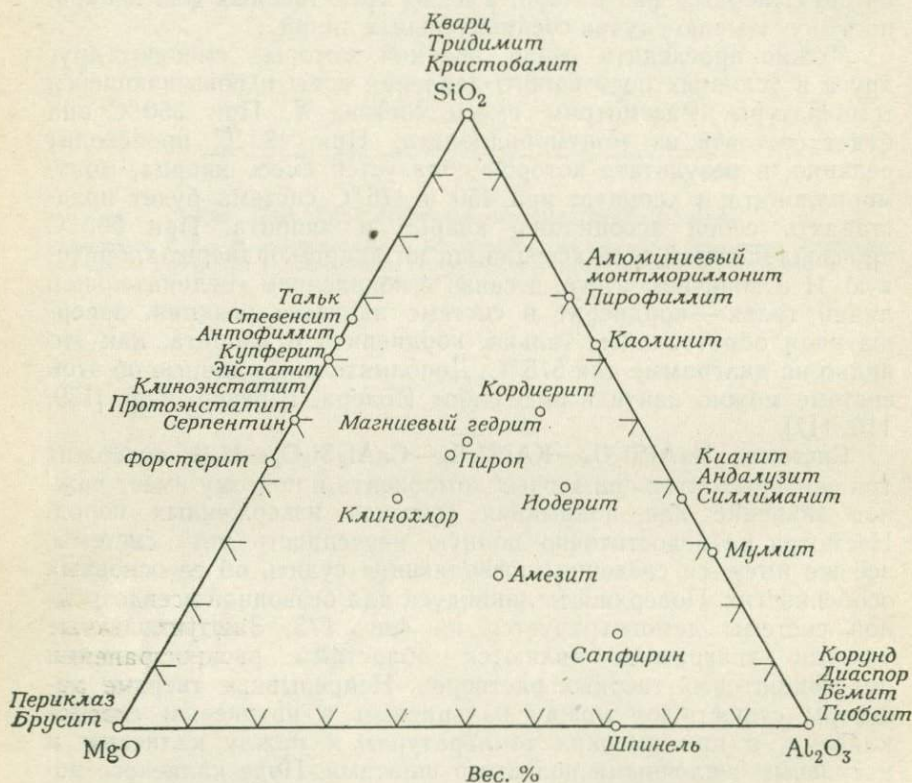
отражает истинное соотношение содержащихся в них трех безводных компонентов. С помощью такого метода составлена диаграмма, показанная на фиг. 172. Монтмориллонит образует область с неопределенными границами, которая постепенно уменьшается и совсем выклинивается между 475 и 565 °С. Сплошная линия между серпентином и амезитом говорит об образовании непрерывных твердых растворов между этими конечными фазами. В связи с наличием непрерывных твердых растворов между серпентином и амезитом (а также ограниченных твердых растворов в тальке) большие области в этой системе состоят из двух твердых фаз и пара, а не из трех твердых фаз и пара, на что указывают пучки соединительных линий.

Можно проследить серии реакций, которые сменяют друг друга в условиях постоянного давления воды и повышающейся температуры. Рассмотрим смесь состава X. При 350 °С она будет состоять из монтмориллонита. При 425 °С происходит реакция, в результате которой образуется смесь кварца, монтмориллонита и хлорита; при 450 и 475 °С система будет представлять собой ассоциацию кварца и хлорита. При 565 °С произойдет смена этой ассоциации на кварц-кордиерит-хлоритовую. И в конечном итоге, в связи с появлением соединительной линии тальк—кордиерит в системе начнется реакция, завершающаяся образованием талька, кордиерита и хлорита, как это видно на диаграмме для 575 °С. Дополнительные данные об этой системе можно найти в ряде работ Йодера, Шрейера и др. [139, 110, 117].

**Система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{H}_2\text{O}$**  содержит три основных полевошпатовых компонента и поэтому имеет важное значение для понимания генезиса изверженных пород. Несмотря на недостаточную полную изученность этой системы, все же имеются сведения, позволяющие судить об ее основных особенностях. Поверхность ликвидуса для безводной псевдотройной системы демонстрируется на фиг. 173. Заштрихованные участки диаграммы являются областями распространения полевошпатовых твердых растворов. Непрерывные твердые растворы существуют между кальциевым и натриевым плагиоклазами, а при высоких температурах и между калиевым и натриевым щелочными полевыми шпатами. Поле калиевого полевого шпата осложняется инконгруэнтным плавлением ортоклаза, в результате которого образуется лейцит и жидкость (это явление рассматривалось на стр. 25—26); именно присутствием лейцита ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) обусловлен псевдотройной, а не тройной характер системы при давлении в одну атмосферу.

Процессы кристаллизации в пределах этой системы в присутствии воды легче понять, принимая во внимание изложенные ранее сведения о влиянии давления воды на частные

разрезы системы. Согласно Йодеру, Стюарту и Смит [142], в поле твердых растворов плагиоклаза наблюдается понижение температур ликвидуса с повышением давления  $\text{H}_2\text{O}$  (фиг. 174). Более того, на разрезе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (фиг. 175А и 175Б) показано непрерывное падение температур ликвидуса и постепенное изменение инконгруэнтного характера плавления ортоклаза при высоком давлении воды. При давлении около 5 кбар на участке пересечения сольвуса<sup>1</sup> существование непрерывных твердых растворов между натриевым и калиевым полевыми шпатами становится невозможным и непосредственно из

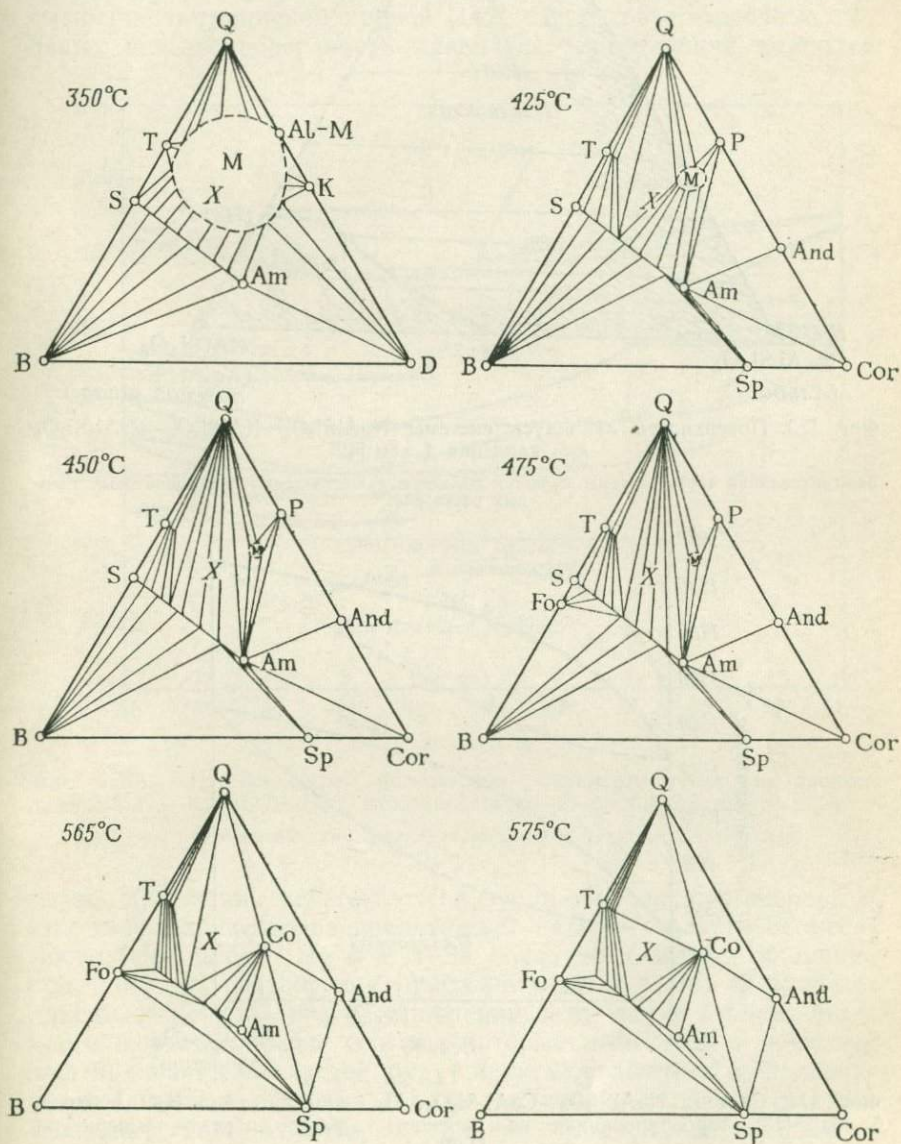


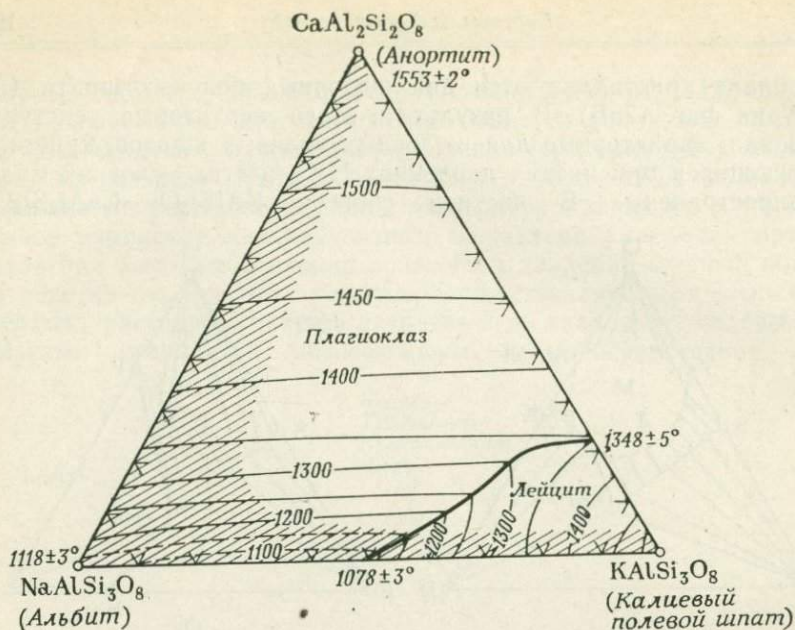
Фиг. 172. Система  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при давлении  $\text{H}_2\text{O}$  2 кбар.

На большом треугольнике показаны все возможные в системе фазы. Шесть меньших треугольников являются серией изобарно-изотермических сечений [41]. Q — кварц; В — брусит; D — диаспор; Сог — корунд; М — монтмориллонит; S — серпентин; Ам — аметит; And — андалузит; Т — тальк; S — серпентин; Al-M — аллюминиевый монтмориллонит; К — кианит; P — пирофиллит; Sp — шпинель; Fo — форстерит; Co — кордиерит.

<sup>1</sup> Сольвус — кривая на диаграмме фазовых равновесий, ограничивающая область распада твердых растворов, т. е. область совместного существования двух полевых шпатов.— *Прим. ред.*

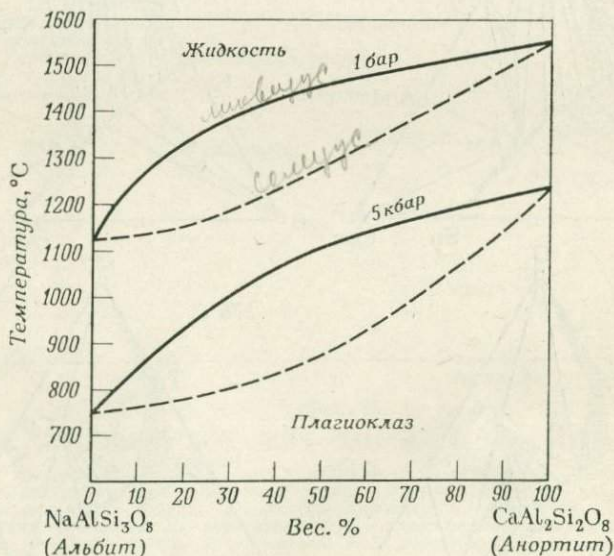
расплава кристаллизуются два щелочных полевых шпата ( $M$  и  $N$  на фиг. 175Б). В результате этого пертитовые текстуры распада, характерные для щелочных полевых шпатов, кристаллизующихся при низких давлениях  $H_2O$ , в этих условиях мало распространены. В частной системе  $KAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8$





Фиг. 173. Поверхность ликвидуса системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  при давлении 1 атм [42].

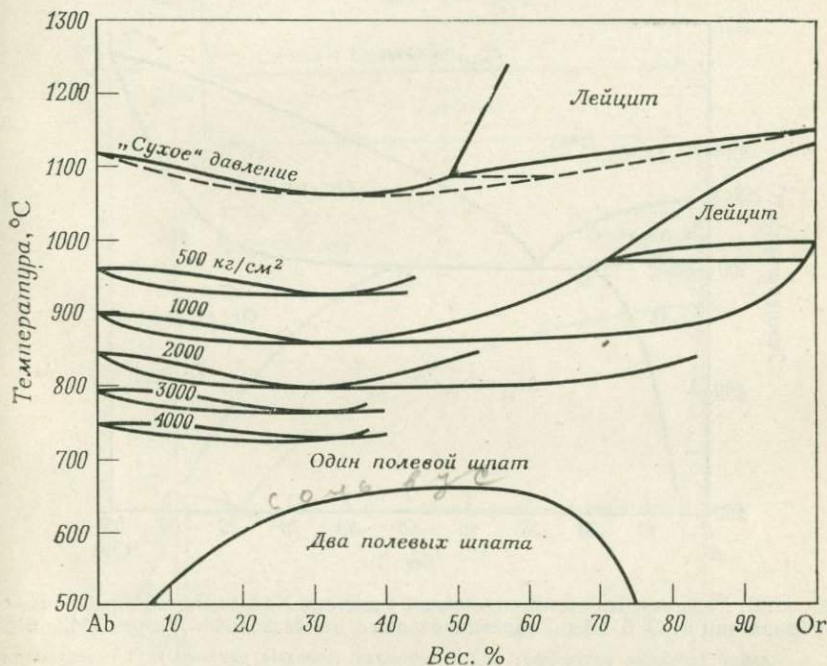
Заштрихованная часть системы является областью существования полевошпатовых твердых растворов.



Фиг. 174. Система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{H}_2\text{O}$  при давлении  $\text{H}_2\text{O}$  1 бар и 5 кбар [13], спроецированная на плоскость альбит—анортит—температура [142].

давление воды вызывает понижение температур ликвидуса и исчезновение поля лейцитита (фиг. 176А, Б). При этом трехполюшчатая система становится тройной, а не псевдотройной.

При давлении около 5 кбар в тройной системе (фиг. 177) наблюдается значительное понижение температур ликвидуса и смещение пограничной кривой [142]. На разрезе щелочных полевых шпатов поверхность ликвидуса, занимающая наиболее



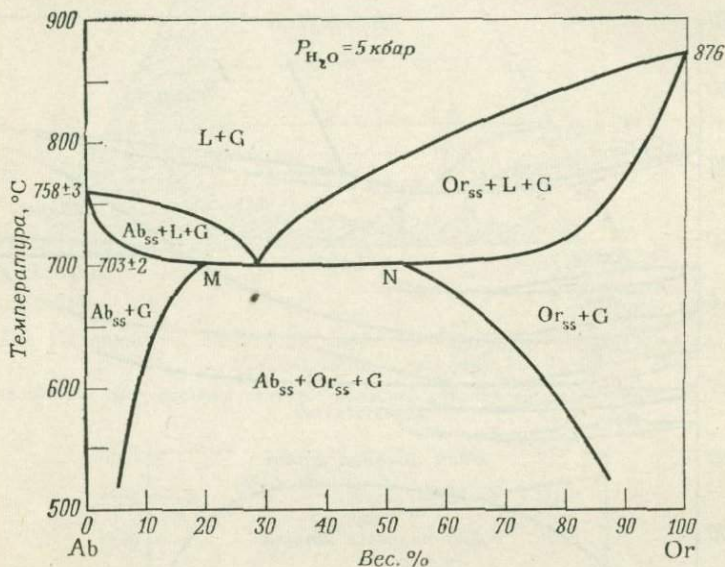
Фиг. 175А. Изобарические равновесные взаимоотношения в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$ , спроецированные на безводный разрез [127].

Цифры над поверхностями ликвидуса обозначают давление  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{кг/см}^2$ .

низкое положение, пересекает сольвус, и образованию непрерывных твердых растворов препятствует наличие области несмеси-мости (фиг. 175Б). На фиг. 178А показано довольно обширное поле твердых растворов и приблизительный состав фаз, выделяющихся из расплава при давлении воды около 5 кбар. Жидкости, первоначальные составы которых находятся в пределах заштрихованных областей, будут кристаллизоваться с образованием единственной фазы — полевого шпата того же состава. Жидкости, составы которых попадают в двухфазную область (например, в точку А), кристаллизуются с образованием

плаггиоклаза (состава *B*) и обогащенного калием щелочного полевого шпата (состава *C*). Положение двухфазных соединительных линий (например, *BC*) изменяется в зависимости от давления  $H_2O$  и от температуры (фиг. 178Б), поэтому Барт предложил использовать их в качестве геотермометра [2, 3]<sup>1</sup>.

Особенности кристаллизации рассматриваемой системы отображает схематическая диаграмма (фиг. 179). Единственная



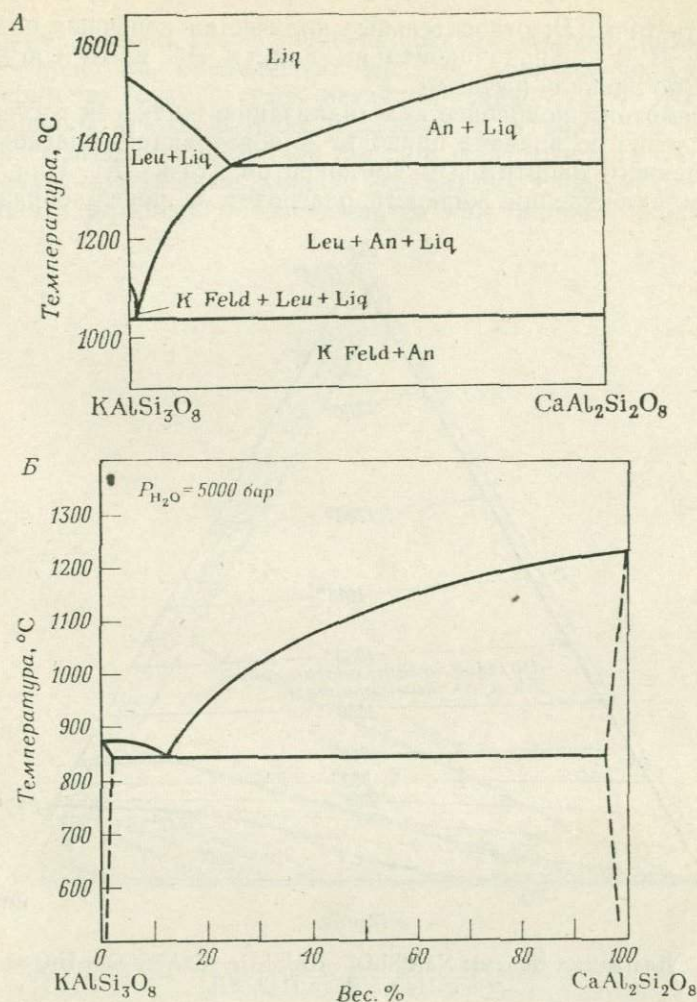
Фиг. 175Б. Равновесные взаимоотношения в системе  $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-H_2O$  при давлении  $H_2O$  5 кбар, спроецированные на безводный разрез [142, 81].

Ab<sub>ss</sub> — альбит (твердые растворы); Or<sub>ss</sub> — ортоклаз (твердые растворы); L — жидкость; G — газ.

пограничная кривая *OL* является четырехфазной; жидкости, лежащие на ней, сосуществуют с паром, плаггиоклазом и обогащенным калием щелочным полевым шпатом. Составы сосуществующих полевых шпатов и жидкостей определяются экспериментально. Такие данные наносятся на диаграмму в виде двухфазных (жидкость — кристалл) соединительных линий. Например, жидкость *D* сосуществует с полевыми шпатами *B* и *C*, тогда как жидкость *G* сосуществует с полевыми шпатами *F* и *H*. Треугольник типа *B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>*, вершины которого определяют составы сосуществующих фаз, можно использовать для установления

<sup>1</sup> См. также работу И. Д. Рябчикова.





Фиг. 176, А, Б. Равновесные взаимоотношения в системе  $KAlSi_3O_8$ - $CaAl_2Si_2O_8$  при давлении 1 атм [113] и давлении  $H_2O$  5 кбар [142].

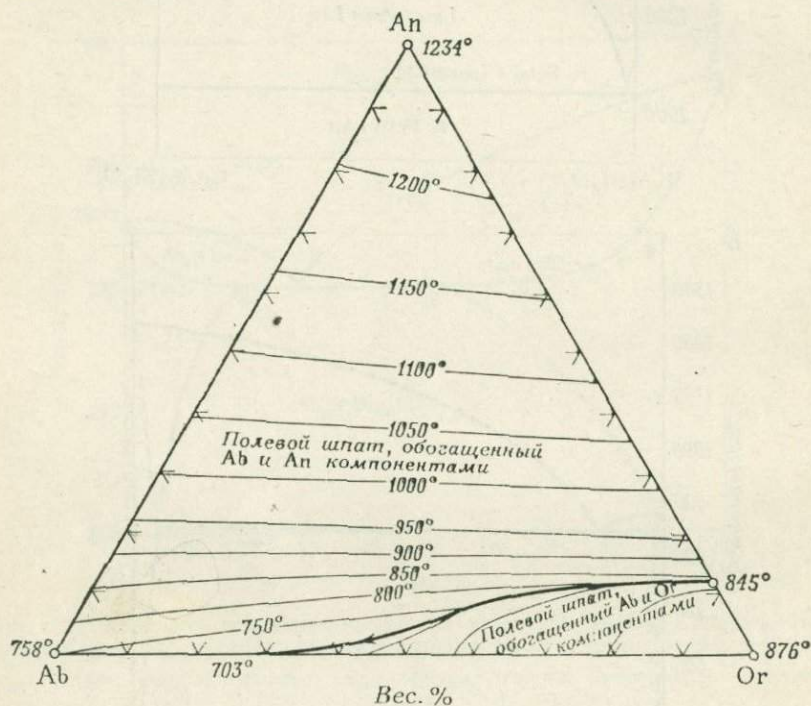
Liq — жидкость; Leu — лейцит; An — анортит; K Feld — калиевый полевой шпат.

взаимоотношений при плавлении или кристаллизации<sup>1</sup>. Если состав исходной жидкости *A* находится на линии *BCD* треугольника *BCD*, то конечные полевые шпаты должны иметь составы *B* и *C*, а состав последней порции охлажденной жидкости будет

<sup>1</sup> Применяемая при этом методика излагалась на стр. 101 для системы диопсид—альбит—анортит.

отвечать точке  $D$ ; относительные количества конечных полевых шпатов  $B$  и  $C$  пропорциональны длинам  $AC$  и  $AB$  соответственно (по правилу рычага).

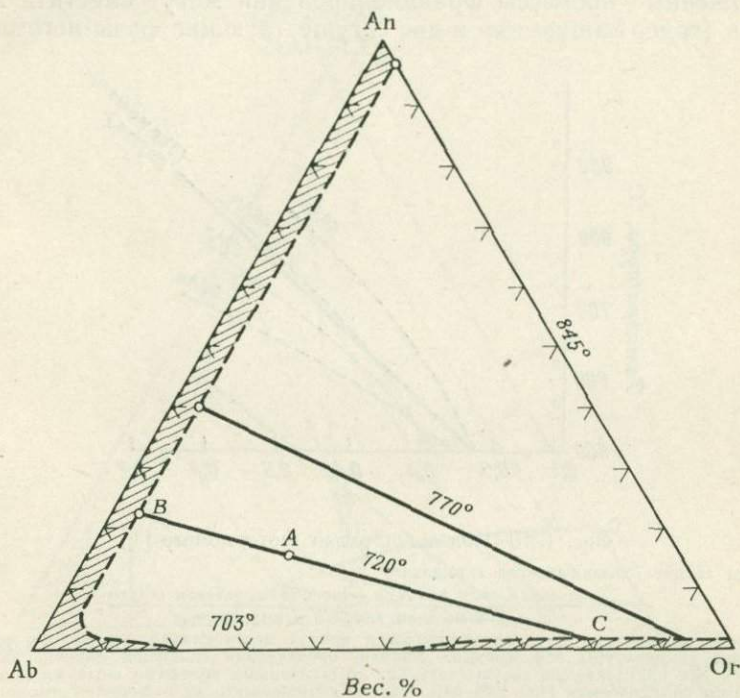
Рассмотрим подробнее кристаллизацию жидкости состава  $A$ . Охлаждение ее вначале приводит к образованию плагиоклаза, обогащенного анортитовым компонентом (точка  $E$ ). При дальнейшем охлаждении жидкость реагирует с ранее образовав-



Фиг. 177. Диаграмма системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$  при давлении  $\text{H}_2\text{O}$  5 кбар [142, 81].

шимися кристаллами, и состав их изменяется, смещаясь к точке  $F$ ; одновременно из расплава непрерывно выделяются новые кристаллы, состав которых также постепенно приближается к точке  $F$ . Совокупность двух процессов — реакции и кристаллизации — заставляет жидкость при движении к пограничной кривой изменять состав не по прямой линии, а вдоль искривленного пути. Кривая изменения состава жидкости пересекает пограничную кривую в точке  $G$ ; состав кристаллов плагиоклаза к этому моменту отвечает положению точки  $F$ . Точки  $F$ ,  $A$  и  $G$  должны лежать на прямой линии, которая представляет собой

экспериментально установленную соединительную линию жидкость—кристалл, проходящую через условно выбранную нами для примера точку состава исходной жидкости *A*. Достигнув пограничной кривой в точке *G*, жидкость, помимо плагиоклаза, начинает выделять щелочной полевой шпат (состава *H*). Одновременная кристаллизация двух фаз полевых шпатов, сопровождающаяся реакцией образовавшихся кристаллов с жидкостью,



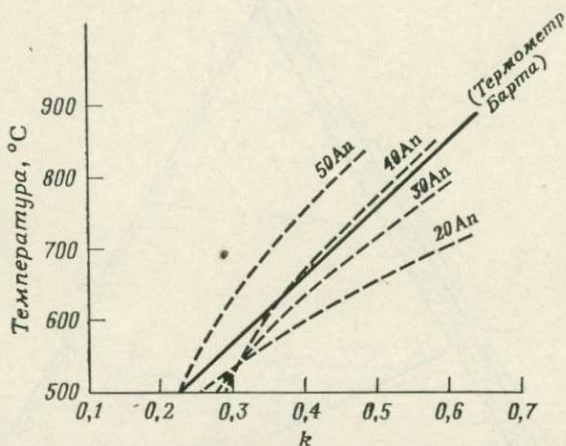
Фиг. 178А. Экспериментально определенные соединительные линии (при давлении  $\text{H}_2\text{O}$  5 кбар), связывающие полевые шпаты с жидкостью и газом [142, 81].

вызывает постепенное изменение состава жидкости от точки *G* до точки *D*; полевые шпаты изменяют свой состав соответственно от *F* до *B* и от *H* до *C*. При кристаллизации в равновесных условиях последняя порция жидкости будет израсходована в точке *D*, а составы конечных полевых шпатов отвечают точкам *B* и *C*<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Дальнейшее медленное охлаждение ниже поверхности ликвидуса приведет к распаду щелочного полевого шпата *C* с образованием некоторого количества обогащенного натрием плагиоклаза.

Не дошедшая до конца (неравновесная) реакция жидкости с твердыми фазами может заставить состав расплава смещаться далее за точку *D* и вызвать образование негомогенных полевых шпатов, средние составы которых соответствуют положению точек *B* и *C*.

Четырехфазная пограничная кривая *OL* заканчивается в точке *L* на частном разрезе альбит—ортоклаз. Крайне выраженные процессы фракционирования могут сместить жидкость (содержащую пар и две сосуществующие фазы негомоген-



Фиг. 178Б. Полевошпатовый геотермометр [3].

По оси абсцисс откладывается отношение

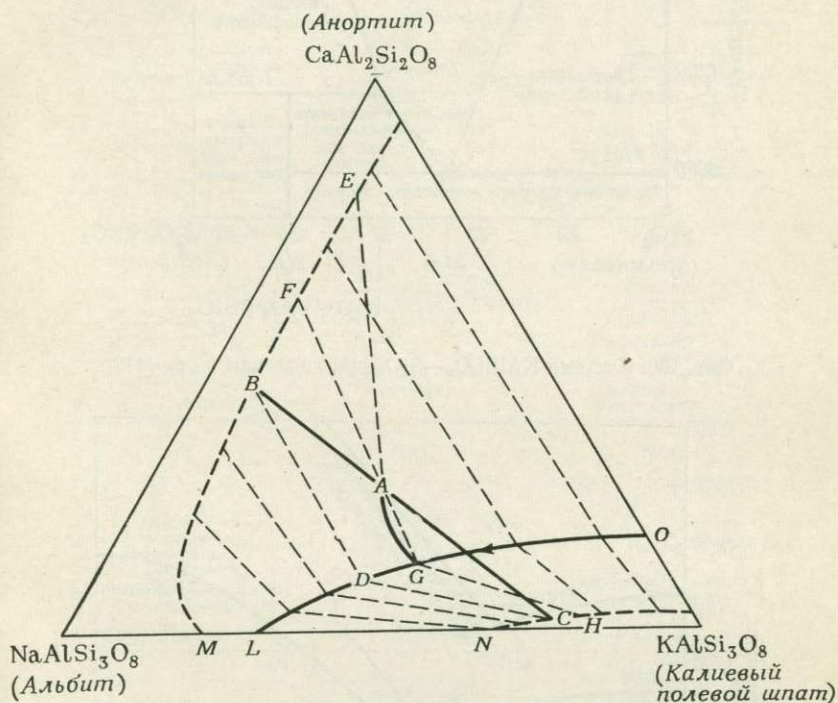
$$k = \frac{\text{мольная доля альбита в щелочном полевошпате}}{\text{мольная доля альбита в плагиоклазе}}$$

Пересечение значения *k* с соответствующей кривой плагиоклаза дает на оси ординат значение температуры образования. Кривая, проведенная сплошной линией, является средней для плагиоклазов, сосуществующих со щелочными полевыми шпатами и образовавшихся при давлении  $\text{H}_2\text{O}$  1000 бар. Однако геотермометр не отличается высокой точностью, так как для этого недостаточно данных.

ных полевых шпатов) к этой точке, в которой конечные полевые шпаты имеют составы, отвечающие точкам *M* и *N* (см. также фиг. 175Б).

Система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ , изученная Таттлом и Боуэном, особенно важна для понимания многих сторон генезиса изверженных пород [127]. Эта система охватывает все главные компоненты гранитов, за исключением богатых кальцием полевых шпатов и второстепенных железомagneзиальных минералов. Помимо описания последовательности кристаллизации, Таттл и Боуэн в своей работе дают превосходную сводку по методике эксперимента и равновесным взаимоотношениям, что делает ее особенно ценной для будущих исследований.

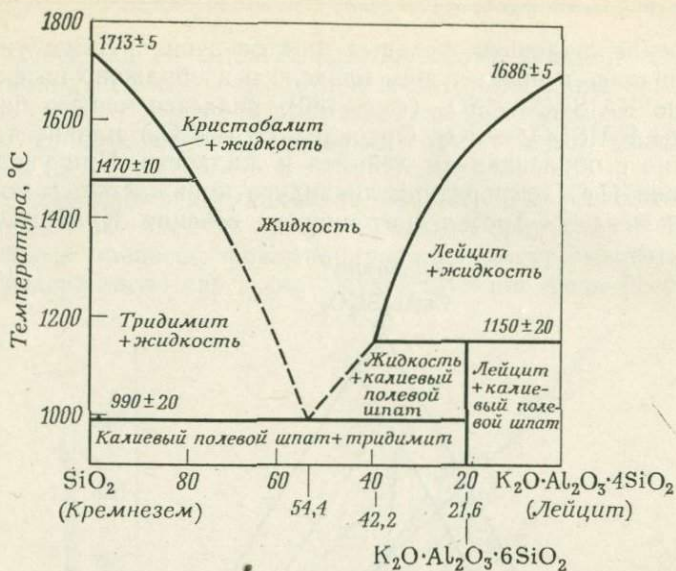
Сечение щелочных полевых шпатов этой системы уже рассматривалось в предыдущем разделе и изображено на фиг. 175. Сечение  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$  (фиг. 180) является частью бинарной системы  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2$ . Ортоклаз ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) плавится инконгруэнтно с образованием лейцита и жидкости. При увеличении давления  $\text{H}_2\text{O}$  температура ликвидуса понижается, и поле лейцита исчезает. Третье пограничное сечение  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$



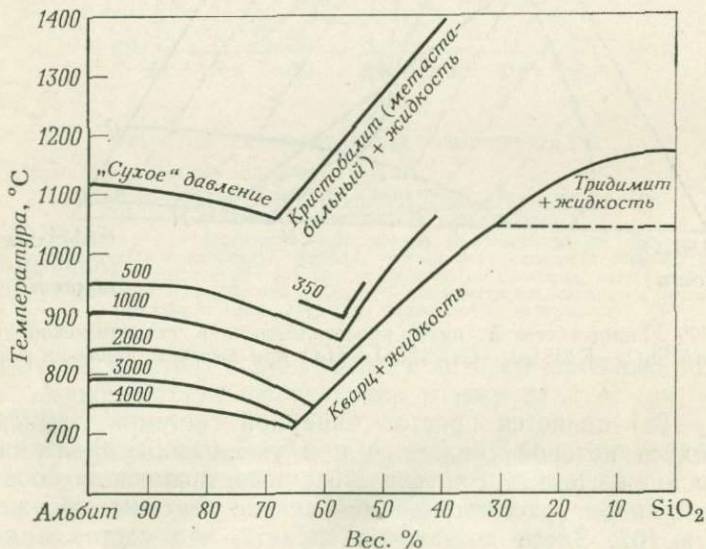
Фиг. 179. Гипотетический путь кристаллизации в схематической системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$  при высоком давлении воды.

(фиг. 181) является простой бинарной системой, температура ликвидуса которой снижается при увеличении давления  $\text{H}_2\text{O}$ .

Тройная система (см. фиг. 73), представляющая собой безводный аналог рассматриваемой сейчас системы, обсуждалась на стр. 107. Здесь достаточно сказать, что состав жидкостей в этой системе при кристаллизации смещается в направлении к пограничной кривой с образованием щелочного полевого шпата и полиморфных модификаций кремнезема. Хотя жидкость имеет тенденцию перемещаться в точку минимума на пограничной кривой, ее конечный состав определяется исходным



Фиг. 180. Система  $KAlSi_2O_6-SiO_2$  при давлении 1 атм [113].

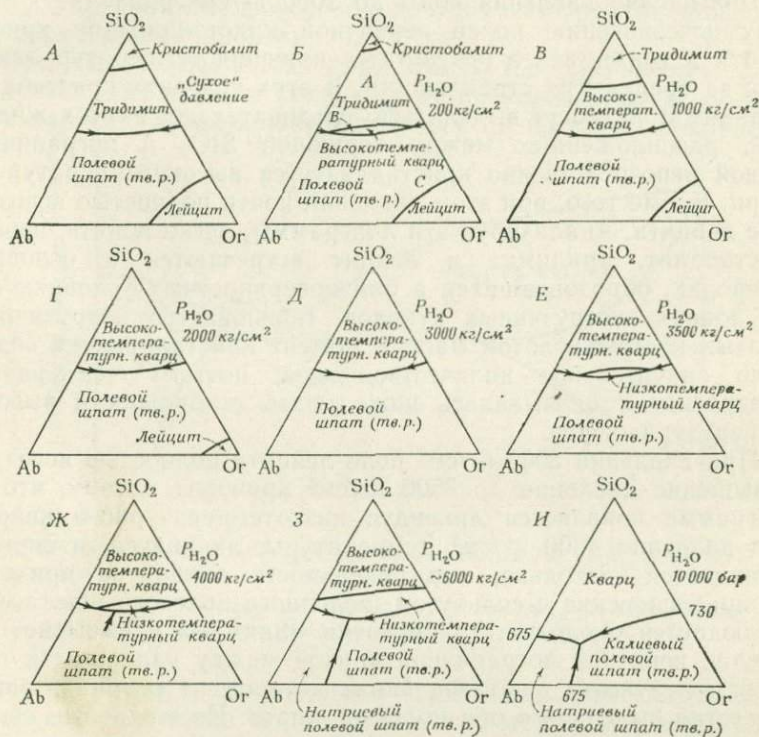


Фиг. 181. Изобарические ликвидусные взаимоотношения в системе  $NaAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O$ , спроецированные на плоскость альбит—кварц—температура призматической диаграммы [127].

Цифры обозначают давление  $H_2O$  в  $kg/cm^2$ .

составом. В неравновесных условиях конечная жидкость должна быть более близка к точке минимума, чем в равновесных условиях.

На фиг. 182 видно, что кристаллизация при возрастании давления воды приводит к непрерывному понижению температуры ликвидуса. При давлении  $200 \text{ кг/см}^2$  на ликвидусе выделя-



Фиг. 182. Поверхности ликвидуса в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  при различных давлениях воды [127, 75].

ются поля кристобалита, тридимита и высокотемпературной модификации кварца. При охлаждении расплава, состоящего из чистого кремнезема, первоначально кристаллизуется кристобалит; затем (в равновесных условиях) происходит его переход в твердом состоянии в тридимит, высокотемпературный кварц и, наконец, в низкотемпературный кварц. Добавление к системе компонентов полевого шпата вызывает снижение температур ликвидуса; жидкость состава А, обогащенная кремнеземом (фиг. 182, В), начинает кристаллизоваться при температуре ниже области стабильности кристобалита, и поэтому из нее

непосредственно будет выделяться тридимит. Расплав состава *B*, попадающий в поле первичной кристаллизации высокотемпературного кварца, лежит ниже поля стабильности тридимита, и при его охлаждении первым будет выделяться высокотемпературный кварц. По этой же причине из расплава состава *C* должен сразу кристаллизоваться богатый калием полевой шпат, а не лейцит.

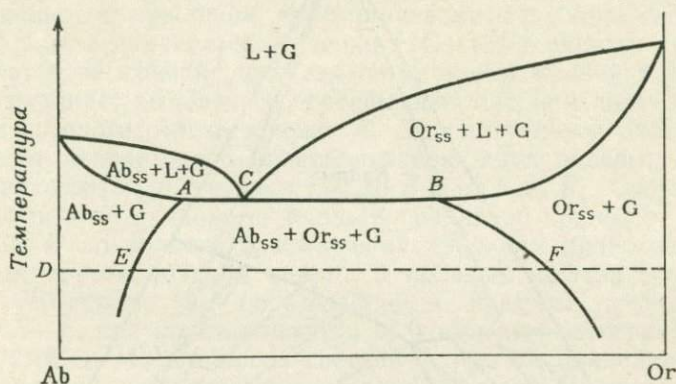
Повышение давления воды до  $2000 \text{ кг/см}^2$  приводит к полному исчезновению полей первичной кристаллизации кристобалита и тридимита в результате снижения температур ликвидуса за пределы их стабильности. В этих условиях кристобалит и тридимит не могут выделяться; следовательно, из всех жидкостей, расположенных между вершиной  $\text{SiO}_2$  и пограничной кривой непосредственно кристаллизуется высокотемпературный кварц. Кроме того, при этом давлении почти полностью исчезает поле лейцита. Анализируя эти диаграммы, легко понять, почему кристобалит, тридимит и лейцит встречаются в основном в породах, образовавшихся в близповерхностных условиях или в условиях экструзивных куполов. Большинство интрузивных, богатых кремнекислотой магм в момент кристаллизации содержало значительное количество воды, поэтому температура затвердевания оказывалась ниже полей стабильности высокотемпературных фаз.

При давлении  $3000 \text{ кг/см}^2$  поле лейцита полностью исчезает. Повышение давления до  $3500 \text{ кг/см}^2$  приводит к тому, что на диаграмме появляется ликвидус низкотемпературного кварца. При давлении  $4000 \text{ кг/см}^2$  температуры ликвидуса в системе понижаются настолько, что поверхность ликвидуса приходит в соприкосновение с сольвусом щелочного полевого шпата. Это наблюдается около четверной точки минимума и вызывает появление короткой пограничной кривой между калиевым и натриевым полевыми шпатами, вдоль которой из расплава могут совместно выделяться оба полевых шпата. Из жидкости, обогащенной полевошпатовыми компонентами, кристаллизуется единственный полевой шпат, так как пограничная кривая простирается только на небольшое расстояние в виде низкотемпературного трога. При давлении свыше  $5000 \text{ кг/см}^2$  в части диаграммы, обедненной кремнеземом, полевошпатовый сольвус наблюдается для всех составов и котектическая кривая между щелочными полевыми шпатами продолжается до бинарного сечения  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Область непрерывных твердых растворов щелочных полевых шпатов исчезает, и из расплава кристаллизуются две полевошпатовые фазы. При охлаждении в этих полевых шпатах обнаруживается некоторая несмешиваемость компонентов, что видно по наклону линии сольвуса (фиг. 175А и 175Б). Однако область несмесимости не столь велика, чтобы образовывались большие количества пертита, которые часто



встречаются в условиях низких давлений воды. Эти особенности поведения полевых шпатов, а также другие свойства привели Таттла и Боуэна [127] к выводу о возможности подразделять граниты в зависимости от условий кристаллизации на *надсольвусные* (единный полевой шпат кристаллизуется выше линии сольвуса) и *подсольвусные* (в результате пересечения поверхности ликвидуса с сольвусом происходит одновременное выделение двух полевых шпатов).

При высоких давлениях (фиг. 182, 3, И) два полевых шпата разделяет пограничная кривая, а не низкотемпературный трог. Хотя данный случай кажется похожим на простую тройную си-



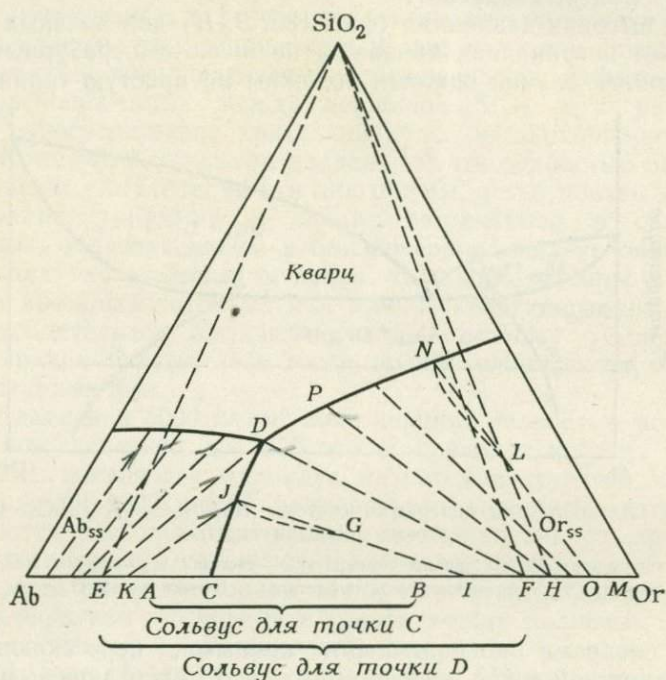
Фиг. 183. Схематическая диаграмма системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$  при высоком давлении воды.

Проекция на сторону Ab—Or призмы температура — состав.  $\text{Ab}_{ss}$  — альбит (твердые растворы);  $\text{Or}_{ss}$  — ортоклаз (твердые растворы); L — жидкость; G — газ.

стему с тремя пограничными кривыми, пересекающимися в эвтектической точке, надо помнить, что между полевыми шпатами все еще существуют твердые растворы. Таким образом, расплав, находящийся выше поверхности ликвидуса любого полевого шпата, не будет выделять «чистый» полевошпатовый конечный член, изменяясь в составе по направлению от соответствующей вершины треугольника и попадая в эвтектическую точку обычным путем. Кроме того, важно отметить, что остаточная жидкость не всегда достигает четверной точки минимума, несмотря на простоту поверхности ликвидуса.

Последовательность процессов, происходящих в этой системе при охлаждении, легче понять, пользуясь схематическими диаграммами, изображенными на фиг. 183 и 184. На пограничном разрезе щелочных полевых шпатов (фиг. 183) точками A и B обозначены пределы полевошпатовых твердых растворов. Любая жидкость, состав которой находится между этими

точками, в процессе кристаллизации будет достигать минимума на котектике в точке *C*. При этом будет происходить одновременное образование двух полевых шпатов, составы которых отвечают точкам *A* и *B*. Жидкости, располагающиеся левее точки *A* или правее точки *B*, при равновесной кристаллизации не достигнут минимума на котектике. В этом случае будет образовываться единый полевой шпат (который может распадаться или



Фиг. 184. Пути кристаллизации и соединительные линии жидкость — кристалл на схематически изображенной поверхности ликвидуса системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  при высоком давлении воды.

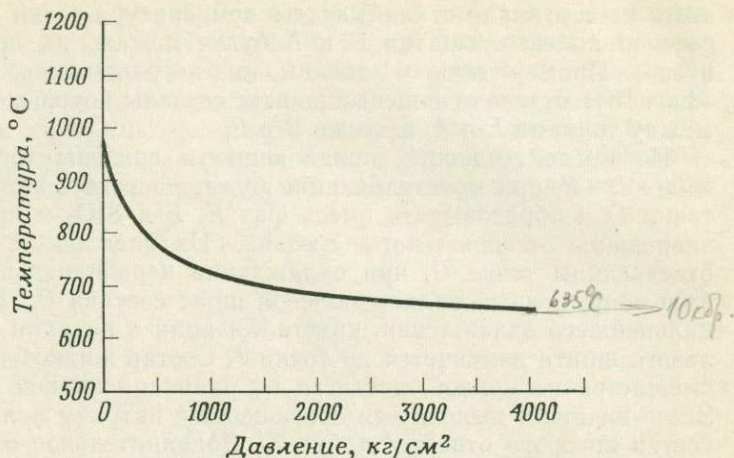
не распадаться в твердой фазе в зависимости от скорости его охлаждения). Точки *A* и *B* нанесены на пограничный разрез  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  схематической диаграммы системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  (фиг. 184). Из жидкости состава *C* при охлаждении будут одновременно образовываться полевые шпаты, составы которых отвечают положению точек *A* и *B*. В четверной точке минимума *D*, температура которой значительно ниже, чем в точке *C*, из жидкости кристаллизуются полевые шпаты с составами, отвечающими точкам *E* и *F*. Составы полевых шпатов можно определить и на фиг. 183; для

этого по вертикали откладывается температура точки  $D$ , а точки состава полевых шпатов  $E$  и  $F$  будут лежать на линии сольвуса<sup>1</sup>. Промежуточным точкам на пограничной кривой  $CD$  (фиг. 184) отвечают полевые шпаты, составы которых находятся между точками  $E$  и  $A$ , а также  $B$  и  $F$ .

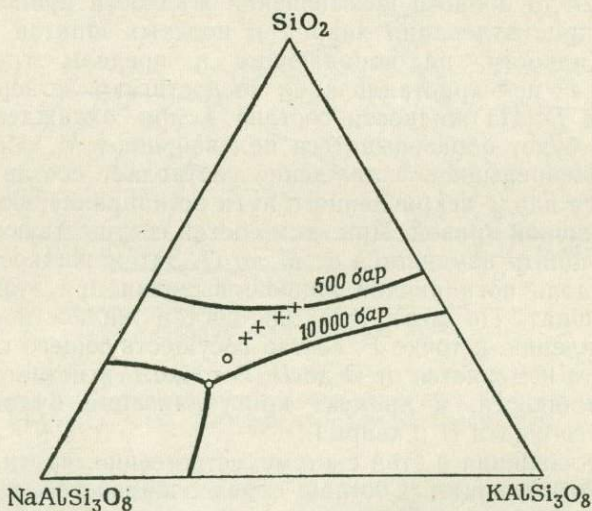
Исходные жидкости, попадающие в пределы треугольника  $\text{SiO}_2$ — $E$ — $F$ , при кристаллизации будут достигать эвтектической точки  $D$  и образовывать смесь фаз  $E$ ,  $F$  и  $\text{SiO}_2$  в пропорциях, зависящих от начального состава. Из расплава с составом, отвечающим точке  $G$ , при охлаждении первоначально осаждается обогащенный калием полевой шпат состава  $H$ . В процессе дальнейшего охлаждения, кристаллизации и реакции состав полевого шпата изменяется до точки  $I$ . Состав жидкости при этом смещается по кривой, достигая пограничной кривой в точке  $J$ . Здесь начинает выделяться обогащенный натрием полевой шпат, состав которого отвечает точке  $K$ . Дополнительное охлаждение вызывает непрерывную кристаллизацию двух полевых шпатов (изменяющихся по составу от  $K$  до  $E$  и от  $I$  до  $F$ ). Состав жидкости при этом изменяется вдоль пограничной кривой от  $J$  до  $D$ . В точке  $D$  до полного исчезновения жидкости происходит совместная кристаллизация кварца и полевых шпатов состава  $E$  и  $F$ . Жидкости, не попадающие в пределы треугольника  $\text{SiO}_2$ — $E$ — $F$ , при кристаллизации не достигают четверной точки минимума  $D$ . Из жидкости состава  $L$  при охлаждении первоначально будет образовываться полевой шпат  $M$ , обогащенный калием. Непрерывное охлаждение заставляет состав жидкости изменяться вдоль искривленного пути по направлению к точке  $N$  на пограничной кривой. При этом состав сосуществующего с ней полевого шпата изменяется от  $M$  до  $O$ . Затем жидкость перемещается вдоль пограничной кривой, выделяя при этом кварц и полевой шпат. По мере того как состав жидкости смещается по направлению к точке  $P$ , состав сосуществующего с ней полевого шпата изменяется от  $O$  до  $H$ . В точке  $P$  исчезнет последняя порция жидкости, а продукт кристаллизации будет состоять из полевого шпата  $H$  и кварца.

Путь плавления в этой системе, естественно, противоположен пути кристаллизации. Составы первых жидкостей, в зависимости от отношения натрия к калию при низком давлении  $\text{H}_2\text{O}$ , будут соответствовать либо точке минимума котектики, либо какой-нибудь точке на линии котектики. Они также являются функцией давления воды, которое смещает положение линии

<sup>1</sup> Этот метод используется только в тех случаях, когда фазы на линии сольвуса (щелочные полевые шпаты) не образуют твердых растворов с другими компонентами системы. Такие твердые растворы влияют на положение сольвуса.



Фиг. 185. Кривая минимальной температуры плавления «гранита», отвечающая точке четверного минимума в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  [127].



Фиг. 186. Смещение точки четверного минимума в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  [75].

Крестиками обозначены изобарические минимумы, кружочками — изобарические эвтектики.

котектики и точку минимума на ней. При более высоких давлениях воды первый расплав будет появляться либо в тройной эвтектике, либо на пограничных кривых кварц — полевые шпаты.

На фиг. 185 показана кривая зависимости температуры точки четверного минимума от давления  $H_2O$  по Таттлу и Боуэну [127]. Кривая указывает на минимальную температуру, при которой в этой системе может существовать жидкость, и в современной литературе используется в качестве кривой плавления гранитов. Подобные кривые построены для большинства распространенных типов пород.

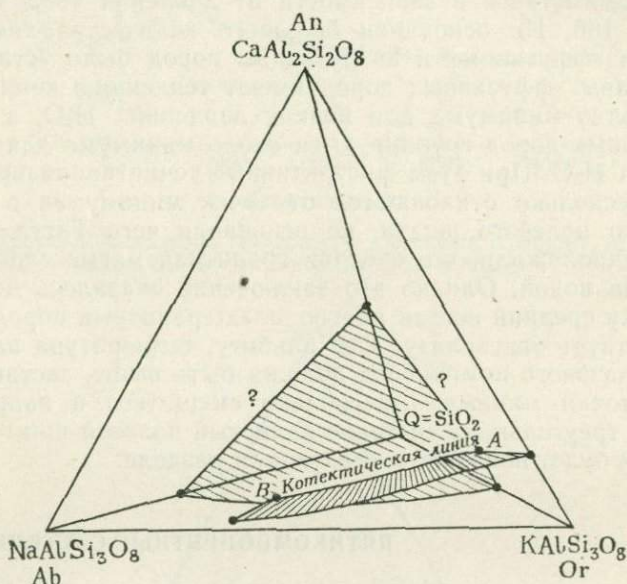
Смещение положения минимальной точки плавления на треугольнике составов в зависимости от давления воды показано на фиг. 186. На основании большого количества химических анализов эффузивных и интрузивных пород было установлено, что составы эффузивных пород имеют тенденцию концентрироваться близ минимума для низких давлений  $H_2O$ , а составы интрузивных пород группируются около минимума для высоких давлений  $H_2O$ . При этом фигуративные точки анализированных пород несколько отклоняются от точек минимумов в сторону калиевого полевого шпата, на основании чего Таттл и Боуэн [127] предположили, что средняя гранитная магла слегка недо-насыщена водой. Однако это заключение оказалось неточным: поскольку средний состав плагиоклаза гранитных пород обычно соответствует олигоклазу, а не альбиту, температура плавления плагиоклазового компонента должна быть выше, заставляя тем самым точки минимума несколько смещаться в направлении стороны треугольника составов калиевый полевой шпат — кварц [118], как будет показано в следующем разделе.

#### ПЯТИКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

**Система  $SiO_2-NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8-H_2O$ .** Хотя принято считать, что ранее рассмотренная четырехкомпонентная система отвечает типичному гранитному расплаву, она не содержит компонент  $CaAl_2Si_2O_8$  (анортит). Влияние этого дополнительного компонента на характер плавления был изучен фон Платеном [129] и Винклером [132] в связи с решением проблемы анатексиса.

Обобщенная диаграмма системы при давлении воды 2000 бар (предполагается избыток воды), составленная Винклером по данным ряда работ [129, 127, 120, 142], позволяет установить общие взаимоотношения в ней (фиг. 187). Тетраэдр подразделяется на три объема первичной кристаллизации фаз кварца, твердых растворов обогащенных калием полевых шпатов и твердых растворов плагиоклазов. Основание тетраэдра соответствует «гранитной» системе, показанной на фиг. 182, а фронтальная плоскость отвечает тройной полевошпатовой системе, изображенной на фиг. 177. Расплавы, составы которых

находятся в одном из трех объемов первичной кристаллизации фаз, будут охлаждаться с образованием плагиоклаза, обогащенного калием полевого шпата или кварца. Каждый из этих объемов содержит три фазы: твердую, жидкую и водяной пар. При непрерывной кристаллизации состав расплава изменяется вдоль прямого или искривленного пути (в зависимости от наличия или отсутствия твердых растворов). Изменение состава жидкости обычно приводит к тому, что последняя достигает четырех-



Фиг. 187. Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  при давлении воды около 2 кбар [132].

Ab — альбит; An — анортит; Or — ортоклаз; Q — кварц.

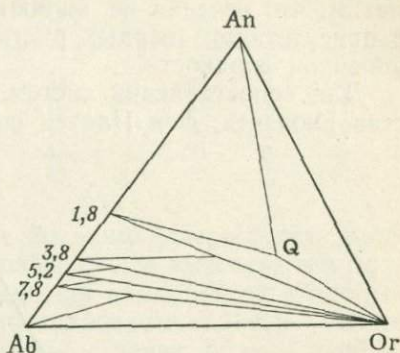
фазной поверхности (две твердые фазы, жидкость и газ). Далее кристаллизация продолжается с образованием двух твердых фаз; жидкость при этом смещается по направлению от грани тетраэдра, на которой изображены составы кристаллизующихся фаз, пока не достигнет линии котектики AB. Вдоль этой линии наблюдается одновременная кристаллизация кварца, плагиоклаза и ортоклаза, а состав жидкости смещается в направлении к треугольнику альбит — ортоклаз — кварц. Исчезновение жидкости происходит на котектической кривой в точке, обусловленной исходным составом расплава. Жидкость, обогащенная анортитовым компонентом  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , будет застывать при более высокой температуре (и ближе к точке A), чем жидкость,

богатая альбитовым компонентом. Небольшие изменения в отношении  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8/\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  оказывают значительное влияние на состав конечного расплава.

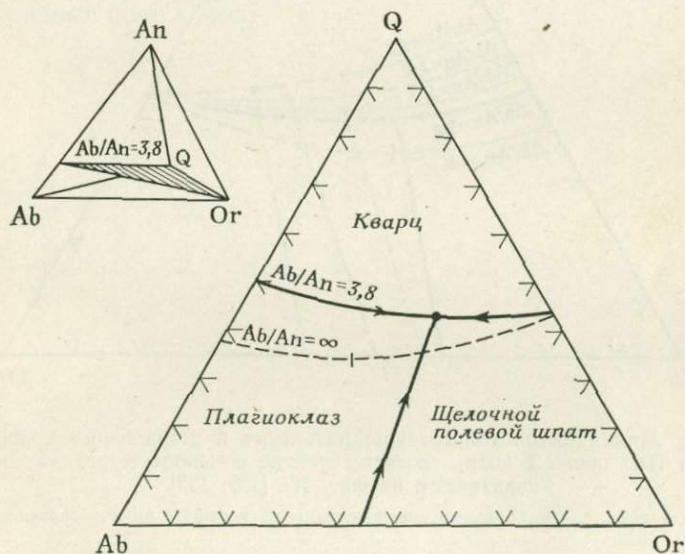
Фон Платен определил [129] минимальные температуры плавления и составы для ряда сечений этой системы при постоянном давлении 2000 бар (фиг. 188). Исследованные про-

Фиг. 188. Сечения тетраэдра составов  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{SiO}_2$  [129].

Цифры показывают отношение альбита к анортиту (в вес.%).



бы представляли собой обсидиан-анортитовые смеси, по составу эквивалентные смесям кварца, калиевого полевого шпата и



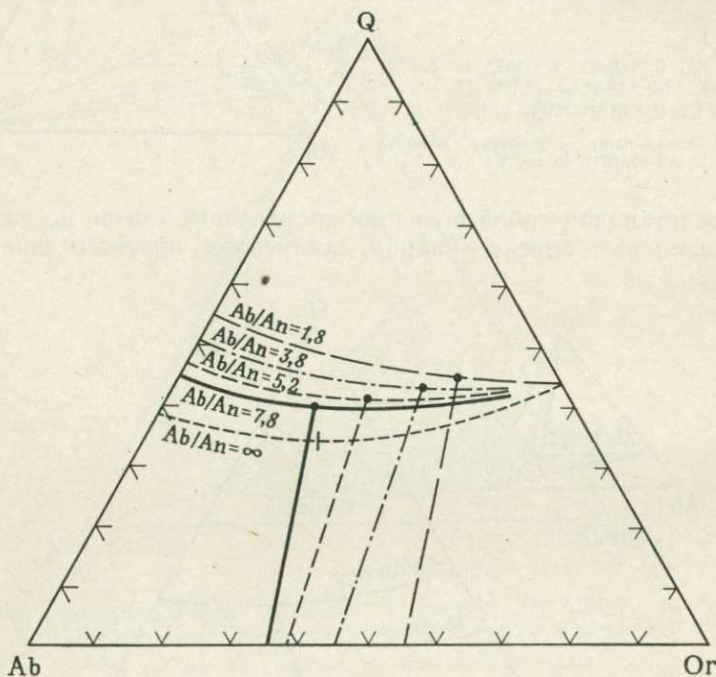
Фиг. 189. Сечение  $\text{Ab}/\text{An}=3,8$ , спроецированное из вершины An на основание  $\text{Ab—Or—Q}$  при давлении воды 2 кбар [127, 129, 132].

Пунктирная линия является безанортитовой котектической линией, на которой показана точка минимума.

плагиоклаза с фиксированными отношениями  $\text{Ab}/\text{An}$ . При пересечении трех четырехфазных поверхностей и пятифазной линии

*AB* тетраэдра составов на каждом из этих сечений образуются три пограничные кривые и минимальная точка плавления. Отметим, что сечения не являются истинно «тройными» в связи с присутствием твердых растворов, которые влияют на состав конечной жидкости.

Для сопоставления систем, содержащих различные количества анортита, фон Платен спроецировал пограничные кривые



Фиг. 190. Минимальные температуры плавления и пограничные кривые при давлении  $H_2O$  около 2 кбар, соответствующие сечениям тетраэдра составов, показанным на фиг. 188 [129, 132].

Все данные для наглядности спроецированы из вершины  $A_1$  на основание.

изученных сечений из вершины анортита на основание альбит — ортоклаз — кварц (как показано на фиг. 189). Проекция всех сечений для давления воды 2000 бар совмещены на фиг. 190. Ниже в таблице приводятся минимальные температуры плавления и составы первых жидкостей для различных сечений (без учета анортита):



Отношение Ab/An	Минимальная температура плавления	Соотношение компонентов в составе жидкостей, вес. %		
		Q	Ab	Or
$\infty$ <sup>1 PR</sup>	670	34	40	26
7,8 <sup>12</sup>	675	40	38	22
5,2 <sup>16</sup>	685	41	30	29
3,8 <sup>21</sup>	695	43	21	36
1,8 <sup>36</sup>	705	45	15	40

Расплавы, характеризующиеся высоким содержанием анортитового компонента, имеют не только более высокую температуру плавления, но и иные соотношения компонентов в плоскости Ab—Or—Q, на которую спроецированы данные. Чисто анортитовое (не содержащее альбита) сечение, будучи изображенным на плоскости Ab—Or—Q, должно лежать вдоль края Q—Or (точка A на фиг. 187). Эта система изучена только для одного значения давления воды. При различных же величинах давления воды пограничные кривые и точки минимумов занимают разные положения.

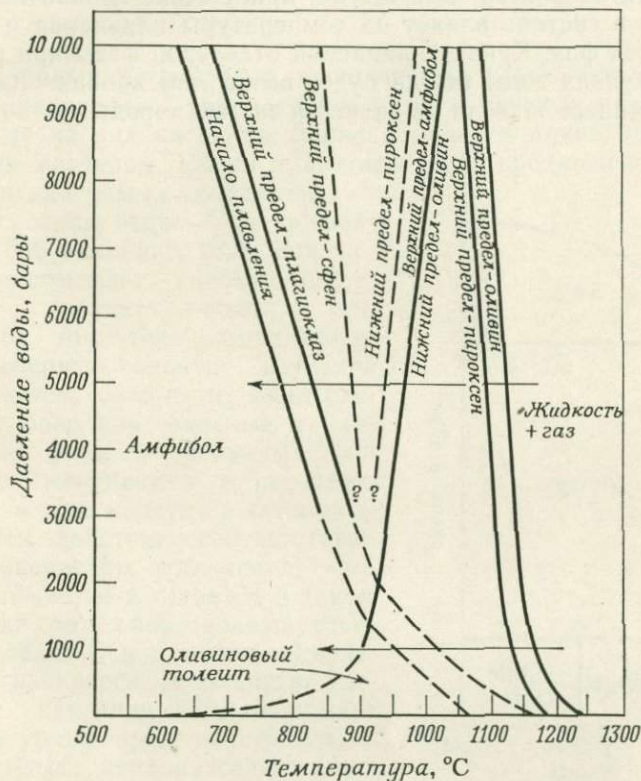
## Плавление пород в гидротермальных условиях

По изучению плавления пород в условиях давления воды проведено большое количество экспериментов. Одно из наиболее значительных исследований, относящихся к стабильным взаимоотношениям в базальтах, выполнено Йодером и Тилли [143].

На фиг. 191 показаны взаимоотношения при плавлении оливиновых толеитов под давлением воды. Кривые, с обозначением «верхний предел», определяют максимальные температуры, при которых соответствующие фазы стабильны. Так как все эти фазы безводные, то предел их стабильности снижается при увеличении давления воды. Однако для амфибола, являющегося водосодержащей фазой, по мере повышения давления воды он растет.

Расплав породы при давлении воды 5000 бар вначале процесса охлаждения будет состоять из магнетита (не показанного на диаграмме), жидкости и газа. Когда его температура снизится приблизительно до 1120 °С, начнет кристаллизоваться оливин. При 1090 °С к нему присоединится пироксен. Кристаллизация этих фаз продолжается вплоть до 965 °С — температуры, отвечающей появлению кривой стабильности амфибола. Выделение амфибола из расплава сопровождается одновременным его образованием за счет реакции расплава с ранее образовавшимися кристаллами оливина и пироксена. Оливин вскоре оказывается израсходованным, а при температуре приблизительно на 25 °С ниже температуры его исчезновения оказывается израсходованным и пироксен. Таким образом, области стабильности оливина и пироксена имеют верхнюю и нижнюю температурные границы, которые на фигуре показаны параллельными наклонными линиями. После исчезновения оливина и пироксена вся масса представляет собой смесь расплава, пара, магнетита и амфибола. В процессе дальнейшего снижения температуры продолжает выделяться амфибол. При 890 °С в расплаве появляются первые кристаллы сфена, а при 825 °С к нему присоединяется плагиоклаз. При 780 °С расплав полностью закристаллизуется и система будет представлять собой смесь амфибола, плагиоклаза, сфена, магнетита и пара. При нагревании этой ассоциации под тем же давлением наблюдается обратная последовательность процессов. Для базальтовых расплавов, охлаждающихся в приповерхностных условиях, где давление  $H_2O$  ниже давления нагрузки, характерны иные особенности.

Кристаллизация под давлением 1000 бар сопровождается другими реакциями. Из смеси расплава, газа и магнетита при 1175 °С начинает кристаллизоваться оливин, а при 1150 °С — пироксен. Кристаллизация этих минералов продолжается вплоть до температуры 1000 °С, затем к ним присоединяется плагиоклаз.



Фиг. 191. Изменения температур плавления минералов, входящих в состав оливинового толеита, в зависимости от давления воды [143].

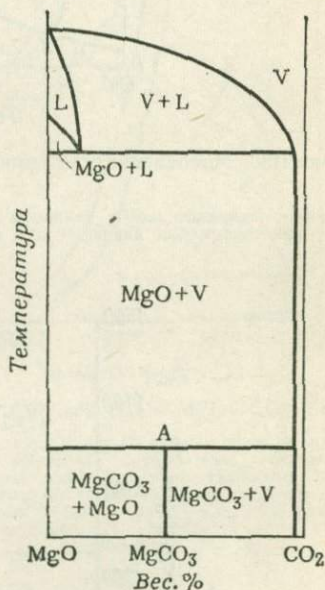
Каждая кривая характеризует верхний или нижний предел устойчивости соответствующей фазы. Кривая «начало плавления» относится к минимальным температурам, при которых в данной системе существует жидкость.

При 950 °С расплав полностью затвердевает. Когда температура понизится примерно до 900 °С, система достигнет кривой стабильности амфибола. Так как при этой температуре жидкость в системе отсутствует, образование амфибола происходит за счет реакции пара с оливином и пироксеном. В природе этот процесс часто не доходит до конца, так как пар обычно теряется в окружающей породе.

Необходимо помнить, что кривые плавления и разложения минералов пород резко отличаются от моновариантных кривых отдельных минералов. Индивидуальные кривые плавления пироксена, плагиоклаза и оливина, совмещенные на одной диаграмме, не определяют взаимоотношений, имеющих место при плавлении базальтов. Как всегда, присутствие добавочных компонентов в системе влияет на температуры плавления и разложения всех фаз. Кривая плавления отдельной фазы при различных давлениях воды всегда будет выше, чем кривая плавления того же минерала, если он является частью породы.

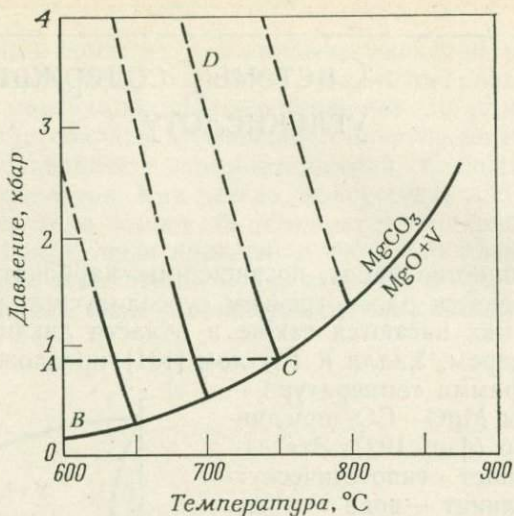
## Системы, содержащие углекислоту

Хотя большинство работ, посвященных карбонатным системам, ограничивается рассмотрением субсолидусных равновесий, некоторые из них касаются также и области ликвидусных отношений. Уолтером, Уилли и Таттлом [131] предложена схематическая диаграмма температура — состав системы  $\text{MgO}-\text{CO}_2$  при давлении 1000 бар (фиг. 192). Эта система напоминает гипотетическую систему силикат — вода (см. фиг. 158). Методика, применяемая при экспериментальном изучении таких систем, состоит из ряда следующих операций: окисные и карбонатные фазы в требуемых пропорциях помещаются в инертную металлическую капсулу и затем подвергаются действию соответствующих температуры и давления; капсула сжимается и остается в таком состоянии до тех пор, пока внутреннее давление  $\text{CO}_2$  и внешнее давление не уравниваются друг друга. Увеличение давления  $\text{CO}_2$  повышает температурные пределы стабильности твердых карбонатсодержащих фаз. На фиг. 193 показан рост температуры диссоциации  $\text{MgCO}_3$  при увеличении давления  $\text{CO}_2$ . При более высоких значениях давления  $\text{CO}_2$  реакция  $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$  сдвигается влево, повышая температуру диссоциации  $\text{MgCO}_3$ . Кривые с отрицательным наклоном характеризуют изменение температуры диссоциации при условии, когда давление  $\text{CO}_2$  не равняется общему давлению в системе. Например, если  $\text{CO}_2$  достигает максимального значения *A*, а затем системе дополнительно сообщается некоторое давление инертного газа, кривая разложения магнезита будет иметь вид *BCD*.



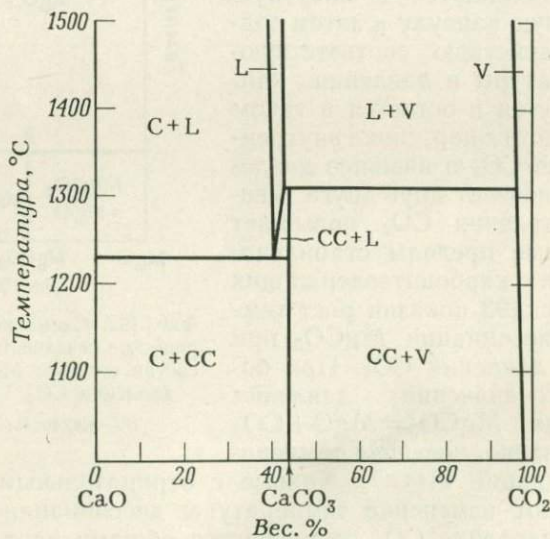
Фиг. 192. Схематическое изобарическое сечение температура—состав системы  $\text{MgO}-\text{CO}_2$  при давлении  $\text{CO}_2$  1 кбар [131].

L — жидкость; V — пар.



Фиг. 193. Моновариантная кривая диссоциации  $\text{MgCO}_3$  как функция давления  $\text{CO}_2$  [130].

Линии с отрицательным наклоном характеризуют изменение температуры диссоциации при постоянном давлении  $\text{CO}_2$  и переменном давлении инертного газа. V — пар.



Фиг. 194. Изобарическое сечение температура — состав системы  $\text{CaO}-\text{CO}_2$  при давлении  $\text{CO}_2$  1 кбар [138].

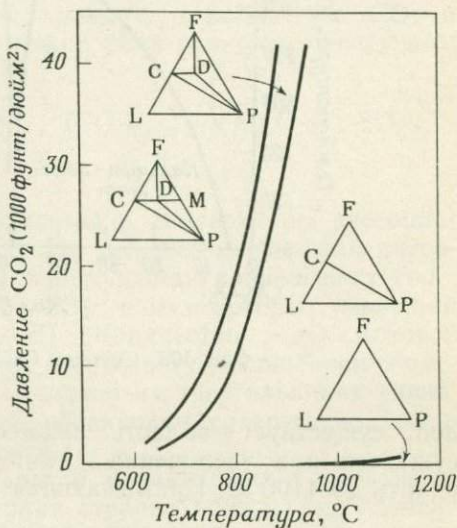
C —  $\text{CaO}$ ; CC —  $\text{CaCO}_3$ ; L — жидкость; V — пар.

Пример инконгруэнтного плавления карбонатных минералов с образованием жидкости и пара представляет система  $\text{CaO}-\text{CO}_2$  (фиг. 194). Реакции охлаждения и нагревания в перечисленных системах носят обычный для бинарных систем характер.

**Система  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2$**  в области субсолидусных температур была изучена Харкером и Таттлом [57, 58]. На фиг. 195 показаны равновесные соотношения как функция температуры и давления  $\text{CO}_2$ . При низких температурах карбонатсодержащая фаза  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  существует стабильно в присутствии  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3$ . Увеличение температуры приводит к диссоциации  $\text{MgCO}_3$  на  $\text{MgO}$  и  $\text{CO}_2$  в соответствии с первой моновариантной кривой. При более высоких температурах  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  диссоциирует на  $\text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$  (вторая моновариантная кривая). Диссоциация карбоната кальция происходит согласно реакции  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  при высоких температурах и низком давлении  $\text{CO}_2$ . Данная диаграмма лишь в общих чертах характеризует систему; на ней не получили отражения твердые растворы, образующиеся при высоких давлениях  $\text{CO}_2$  и температурах.

Твердые растворы в пределах рассматриваемой системы изучались Графом и Голдсмитом и Хердом [50, 49]. На фиг. 196 показана субсолидусная область системы  $\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$  в условиях давления  $\text{CO}_2$ , достаточно высокого, чтобы предотвратить разложение карбонатсодержащих фаз. На диаграмме наблюдаются одно- и двухфазные области. В состав  $\text{MgCO}_3$  может войти лишь небольшое количество  $\text{Ca}$ ;  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  образует ограниченные твердые растворы с  $\text{Ca}$  или  $\text{Mg}$ . И лишь для  $\text{CaCO}_3$  наблюдается достаточная растворимость  $\text{Mg}$ .

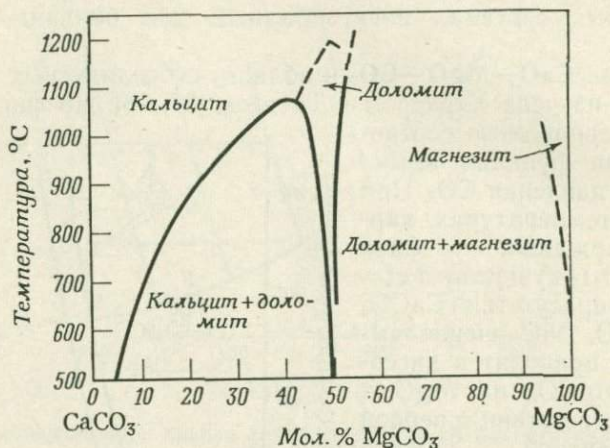
Для структуры магнезиального кальцита характерно беспорядочное расположение атомов  $\text{Mg}$  по отношению к позициям  $\text{Ca}$ , в то время как в структуре доломита наблюдается правильное



Фиг. 195. Система  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2$  [57].

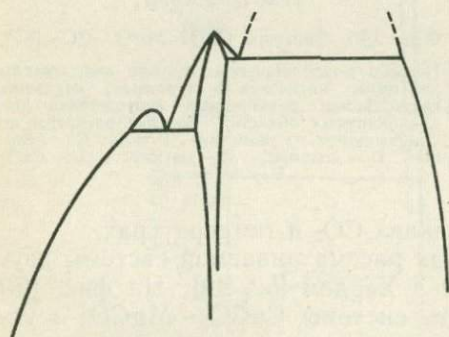
Помимо моновариантных кривых диссоциации кальцита, магнезита и доломита, показаны треугольники равновесных соотношений для дивариантных областей; твердые растворы не принимаются во внимание. F— $\text{CO}_2$ ; C—кальцит; D—доломит; M—магнезит; L— $\text{CaO}$ ; P—периклаз.

чередование слоев атомов Ca и Mg. Между областями составов этих двух различных в структурном отношении минера-



Фиг. 196. Система  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  [49].

лов существует область несмесимости (сольвус), которая сужается при увеличении температуры, однако сохраняется вплоть до 1100°C. Примыкающая к сольвусу пунктирная линия

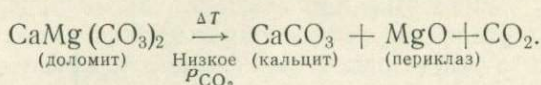


Фиг. 197. Схематическая диаграмма фазовых переходов между кальцитом и доломитом [49].

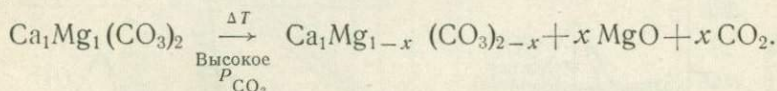
обозначает постепенный переход от высокоупорядоченной структуры доломита до неупорядоченной структуры кальцита, который имеет место при высоких температурах. При экспериментальных исследованиях на любой стадии этого перехода всегда обнаруживалась только одна твердая фаза. Если бы существовала узкая двухфазная область перехода первого порядка, то диаграмма такой системы напоминала бы показанную на фиг. 197. Здесь же, по-видимому, имеет место постепенное разупорядочение Ca и Mg в процессе нагревания, которое можно классифицировать как переход второго порядка. Этот переход подробно рассмотрен в работе Голдсмита и Херда [49].



Реакция разложения доломита при атмосферном давлении, показанная на фиг. 195, обычно записывается так:

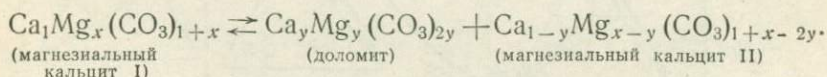


При высоких значениях  $P_{\text{CO}_2}$  в результате диссоциации образуется магнийсодержащий кальцит, а количества  $\text{CO}_2$  и периклаза уменьшаются, что может быть записано следующим образом:



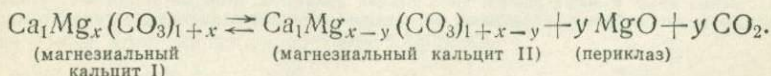
На фиг. 198А показана зависимость температуры диссоциации доломита от давления  $\text{CO}_2$ . На ней рядом с кривой диссоциации доломита изображены треугольники равновесных соотношений системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2$  для некоторых значений температуры и давления ( $A-E$ ). Количество  $\text{MgO}$ , которое может войти в состав кальцита, возрастает с увеличением температуры и давления  $\text{CO}_2$ , как показано на треугольниках равновесных фаз. Цифры на кривой обозначают содержание окиси магния в магниальном кальците.

Состав магниальных кальцитов, находящихся в равновесии с доломитом (низкотемпературная сторона кривой), не зависит от давления  $\text{CO}_2$ , так как ни  $\text{MgO}$ , ни  $\text{CO}_2$  не принимают участия в твердофазных реакциях между магниальным кальцитом и доломитом, как видно из следующего уравнения:



Эта реакция чувствительна к температуре и не зависит от давления  $\text{CO}_2$ , на что указывает одинаковое содержание магниального компонента в магниальных кальцитах в треугольниках равновесных фаз  $A$  и  $Ж$  фиг. 198А.

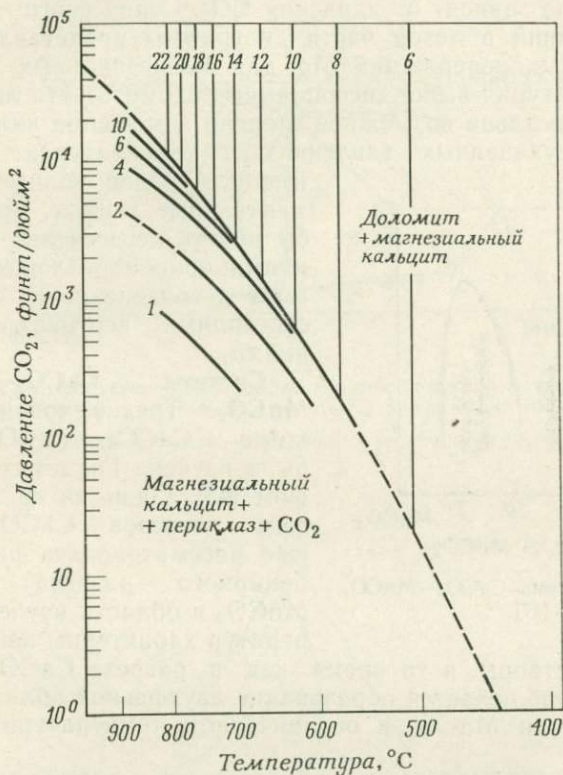
При температурах выше кривой диссоциации доломита стабильность магниального кальцита определяется следующей реакцией:



Так как в процессе реакции образуется  $\text{CO}_2$ , то состав магниального кальцита контролируется не только температурой, но и давлением  $\text{CO}_2$ . Зависимость состава магниального кальцита



наглядным (фиг. 198Б) является способ, примененный Графом и Голдсмитом [50]<sup>1</sup>. Сплошная диагональная кривая является графиком разложения доломита при нагревании. Доломит стабилен при более низких температурах (справа); при более высоких температурах (слева) он разлагается с образованием



Фиг. 198Б. Кривая диссоциации доломита [50].

Вертикальные и наклонные кривые являются линиями равных содержаний Mg (в мол. %) в кальците, который может сосуществовать с доломитом или с периклазом и  $\text{CO}_2$ .

<sup>1</sup> Этот тип графического изображения удобен из-за его связи с уравнением Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V},$$

где  $\Delta H$  — теплота перехода,  $T$  — температура перехода,  $\Delta V$  — изменение объема. После интегрирования получаем выражение

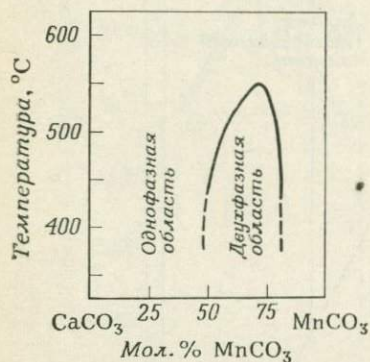
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \text{или} \quad \left( \frac{dP}{P} \right) \frac{1}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Для идеальной системы, где  $\Delta H$  постоянна, график зависимости  $\ln P$  от  $1/T$  представляет собой прямую линию. Такая линия позволяет не только

магнезиального кальцита, периклаза и двуокиси углерода. Вертикальные линии являются линиями равных содержаний Mg и показывают (в молярных процентах) концентрацию окиси магния в магнезиальных кальцитах, сосуществующих с доломитом. Так как эти линии вертикальные, составы магнезиальных кальцитов не зависят от давления  $\text{CO}_2$ . Серия изогнутых диагональных линий в левой части диаграммы представляет собой линии равных содержаний Mg для магнезиальных кальцитов при температурах выше диссоциации доломита. Эти линии говорят о максимально возможной степени замещения кальция магнием при указанных давлениях и температурах. Если бы

имелись более полные экспериментальные данные, можно было бы видеть пересечение этими линиями кривой разложения доломита и сочленение их с соответствующими вертикальными линиями.

**Система  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—MnCO}_3$ .** Трехкомпонентная система  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—MnCO}_3$  была изучена Голдсмитом и Графом [48]. Один из ее пограничных разрезов  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$  уже рассматривался ранее. Для бинарного разреза  $\text{MgCO}_3\text{—MnCO}_3$  в области изученных температур характерны непрерывные



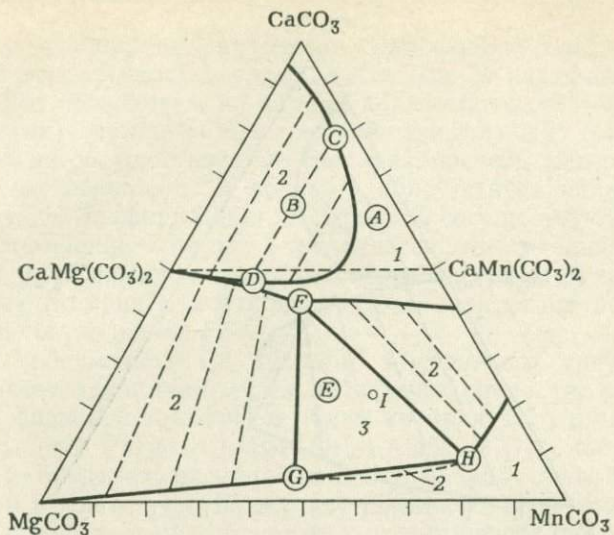
Фиг. 199. Система  $\text{CaCO}_3\text{—MnCO}_3$  [47].

твердые растворы, в то время как в разрезе  $\text{CaCO}_3\text{—MnCO}_3$  (фиг. 199) наблюдается образование двухфазной области между  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{MnCO}_3$  в ограниченном температурном интервале.

Тройная система в целом показана на четырех изобарических треугольниках составов, воспроизводящихся здесь в слегка модифицированном виде (фиг. 200А—Г). Хотя из-за присутствия твердых растворов они отличаются от типичных треугольников равновесных фаз большинства тройных силикатных систем, при внимательном рассмотрении их легко интерпретировать.

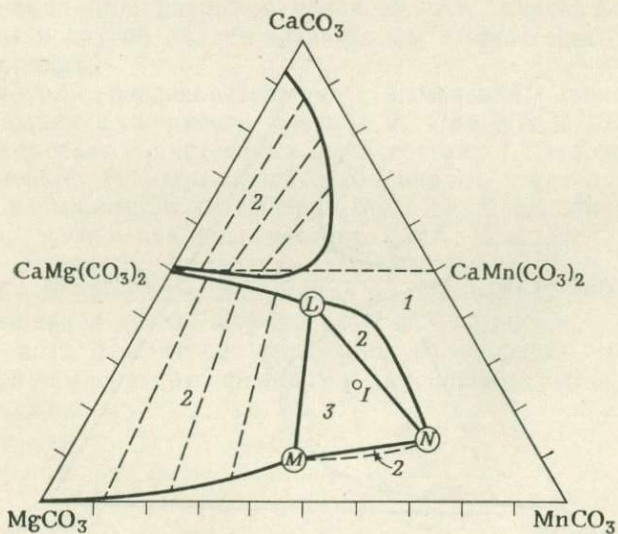
Все четыре диаграммы подразделяются на области, обозначенные цифрами, которые указывают на количество фаз, нахо-

определять  $\Delta H$ , но и экстраполировать данные, полученные экспериментальным путем для отдельных точек. Однако кривая разложения доломита не идеальна, и поэтому, строго говоря, это уравнение нельзя применить. Как указывают Граф и Голдсмит [50], отклонение от идеальности может быть вызвано несколькими факторами, в частности непостоянством состава магнезиальных кальцитов или неидеальным поведением газа  $\text{CO}_2$ .

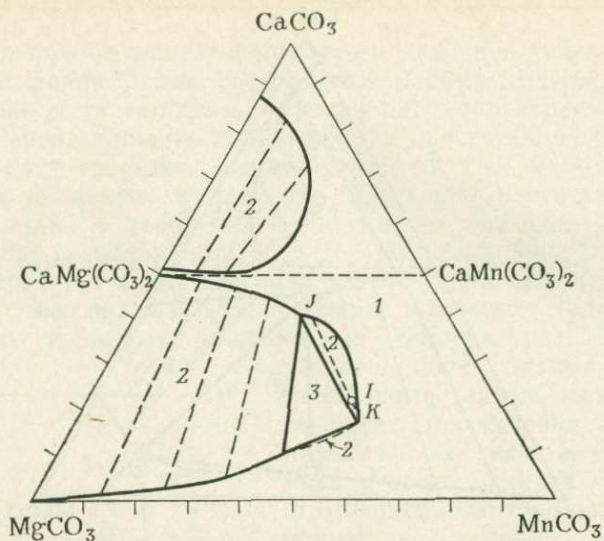


Фиг. 200А. Субсолидусные равновесные взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{MnCO}_3$  при температуре  $600^\circ\text{C}$  и давлении 10 кбар [48].

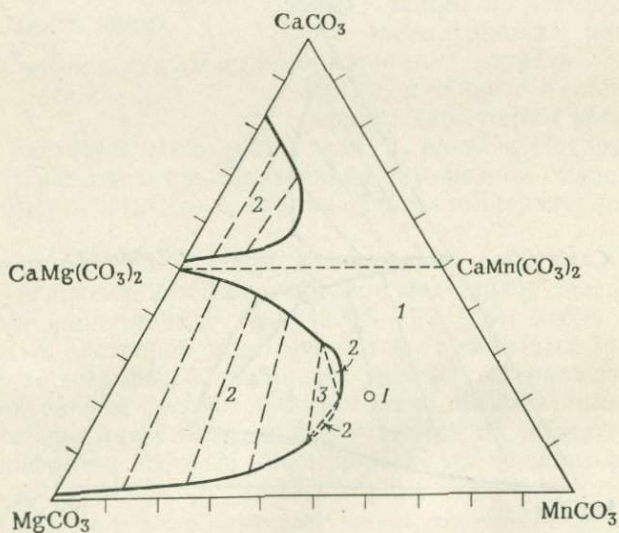
Цифрами обозначены одно-, двух- и трехфазные области.



Фиг. 200В. Субсолидусные равновесные взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{MnCO}_3$  при температуре  $600^\circ\text{C}$  и давлении 10 кбар [48].



Фиг. 200В. Субсолидусные равновесные взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{MnCO}_3$  при температуре  $700^\circ\text{C}$  и давлении 10 кбар [48].



Фиг. 200Г. Субсолидусные равновесные взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{MnCO}_3$  при температуре  $800^\circ\text{C}$  и давлении 10 кбар [48].

дящихся в стабильном равновесии. Однофазное поле является областью непрерывных твердых растворов. В двухфазном поле составы фаз обозначены на концах двухфазных соединительных (пунктирных) линий. Единственный трехфазный треугольник указывает на сосуществование трех фаз, составы которых помещены в его вершинах. В точке *A* присутствует единственная фаза состава *A* (фиг. 200А). В точке *B* сосуществуют фазы *C* и *D* (соотношение которых определяется относительными длинами *BD* и *BC*). Смесь трех фаз составов *F*, *G* и *H* характеризует точку *E*, причем соотношение фаз зависит от положения точки *E* в треугольнике *FGH*.

Вдоль обедненной *Ca* стороны трехфазного треугольника предполагается наличие узкой двухфазной области, разделяющей однофазное и трехфазное поля, которая экспериментально не обнаружена. Разрез  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{—CaMn}(\text{CO}_3)_2$  частично находится в пределах расширенной двухфазной области между кальцитом и доломитом. Поскольку с возрастанием температуры размеры этого доломит-кальцитового двухфазного поля уменьшаются, разрез, являющийся псевдобинарным при 500 и 600 °С, становится бинарным при 700 и 800 °С. Кривая, оконтуривающая двухфазную кальцит-доломитовую область, протягивается от доломита, имеющего упорядоченную структуру, до кальцита, характеризующегося разупорядоченной структурой; отсутствие на ней каких-либо разрывов означает, что переход от одной структуры к другой является переходом второго или более высокого порядка.

Рассмотрим последовательность изменений, происходящих при охлаждении жидкости состава *I*. При 800 °С положению точки *I* отвечает единственная фаза состава *I*. Охлаждение до 700 °С смещает границы полей стабильности, в результате чего точка *I* оказывается в двухфазном поле, где благодаря несмеси-мости образуются две фазы состава *J* и *K*. При 600 °С несмеси-мость и диффузия приводят к появлению третьей фазы *M*, а фазы *J* и *K* изменяют свой состав до *L* и *N*. При дополнительном охлаждении до 500 °С фазы *L*, *M* и *N* изменяют свой состав до *F*, *G* и *H*. Достаточно медленное охлаждение системы до комнатной температуры приводит к дальнейшим изменениям состава трех фаз.

## Системы, содержащие окислы элементов переменной валентности

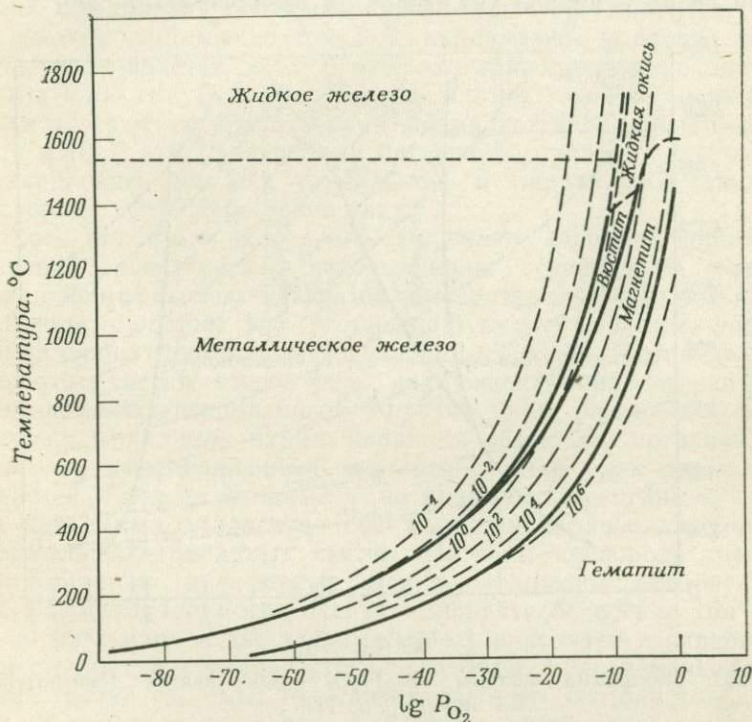
Влияние степени окисления на фазовые равновесия детально охарактеризовано в работе Муана [80]. Частные примеры роли кислорода приведены другими исследователями [39, 91, 124, 133, 44, 56, 36].

Если в системе присутствуют элементы или соединения, способные существовать в двух или нескольких валентных состояниях, то на изменения фазовых ассоциаций, помимо других факторов, влияет парциальное или суммарное давление кислорода, который может входить в состав газовой фазы. Будет ли изменяться ассоциация при изменении давления кислорода, зависит от давления пара входящих в ее состав фаз. В большинстве «обычных» систем давление пара присутствующих фаз настолько мало, что реакция их с окружающей атмосферой либо незначительна, либо отсутствует совсем. В связи с этим соединение, содержащее элементы в высокоокисленной форме с низким давлением пара, находясь в среде, характеризующейся ограниченным количеством кислорода, не будет переходить в эквивалентное соединение с более низким содержанием кислорода и более низким давлением пара. Это, разумеется, неравновесная ситуация, но в большинстве экспериментальных исследований из-за чрезвычайно медленной скорости реакции нет необходимости учитывать влияние атмосферы. Однако в системах, в которых фазы обладают относительно высоким давлением собственного пара, равновесие конденсированных (жидких и твердых) фаз с окружающей атмосферой будет достигаться путем обмена кислородом через газовую среду. Если опыты проводятся в печи, в которой циркулирует кислородсодержащий газ, для элемента  $R$ , обладающего переменной валентностью, должно установиться определенное равновесное отношение между образующимися окисленными формами  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$ . Это отношение также должно меняться в зависимости от парциального давления кислорода.

Смешивая кислород с инертными газами, можно контролировать содержание кислорода в атмосфере, окружающей реагирующее вещество. Второй метод регулирования кислородного давления заключается в контакте конденсированных фаз с  $H_2O$  либо  $CO_2$ . Эти газы при нагревании будут разлагаться с образованием кислорода, например  $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$ . Константы равно-



весия таких реакций диссоциации определены для различных температур. Хотя для чистых газов давление  $O_2$  и температура не могут изменяться независимо, широких пределов изменения можно достичь, смешивая газы в различных соотношениях или добавляя  $CO$  к  $CO_2$  и  $H_2$  к  $H_2O$ . Благоприятным моментом при таком способе регулирования влияния атмосферы является сле-



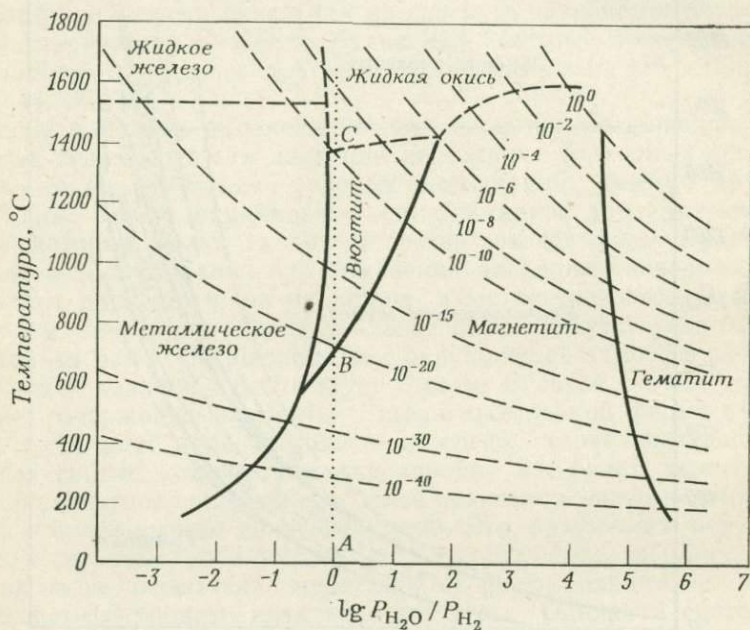
Фиг. 201. Система Fe—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80].

Тонкие пунктирные линии отражают изменение парциального давления кислорода в зависимости от температуры для различных отношений  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ . Общее давление составляет 1 атм.

дующее обстоятельство: если некоторое количество кислорода используется или освобождается твердыми или жидкими фазами, то газ будет быстро реагировать, возвращаясь в свое первоначальное равновесное состояние; в связи с этим отпадает необходимость в постоянном источнике газа.

На фиг. 201 показаны фазы системы Fe—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), вюстит (FeO), металлическое железо (Fe), жидкая окись железа и жидкое железо — в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Суммарное давление

в системе равно одной атмосфере. Парциальное давление кислорода на фигуре характеризует величина  $\lg P_{O_2}$ , что позволяет на одной и той же диаграмме отразить широкий интервал изменения давления кислорода. Тонкие пунктирные линии изображают парциальное давление кислорода в зависимости от температуры для различных отношений  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ . Направление этих линий вверх и вправо указывает на увеличение степени диссо-



Фиг. 202. Диаграмма системы Fe—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в координатах температура —  $\lg P_{H_2O}/P_{H_2}$  [80].

Тонкие пунктирные линии относятся к парциальному давлению кислорода. Общее давление равно 1 атм.

циации с ростом температуры. На диаграмме обозначены железосодержащие фазы, которые могут существовать при различных парциальных давлениях кислорода. Фазовые изменения, наблюдающиеся при фиксированных исходных отношениях  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  в зависимости от изменения температуры, можно установить, продолжив соответствующие пунктирные линии.

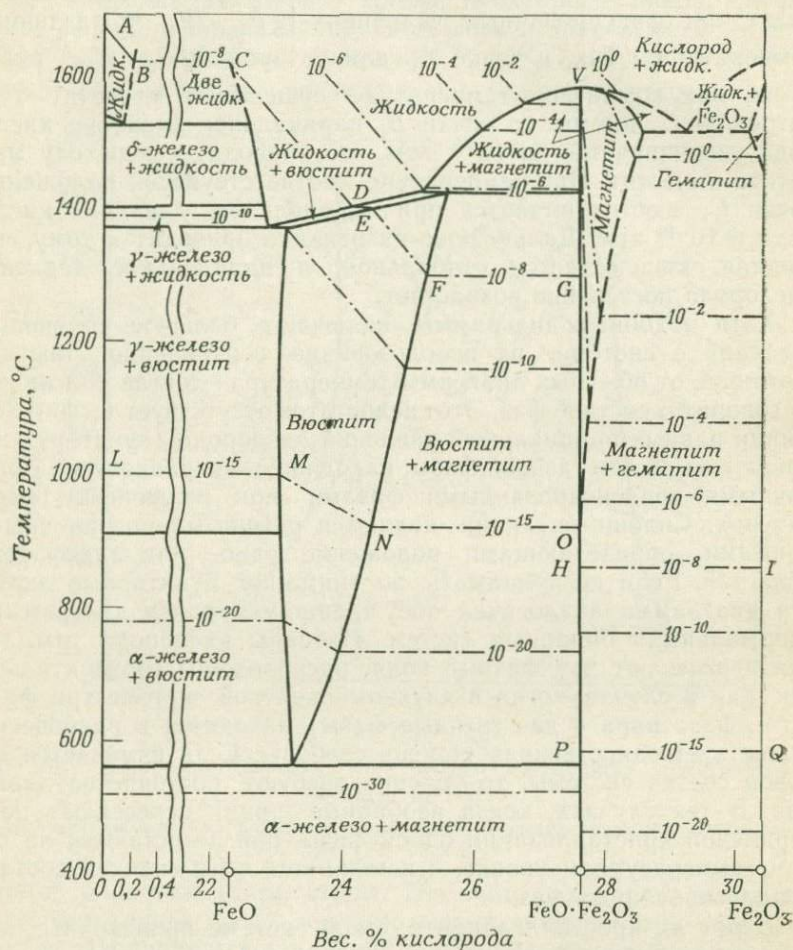
При таком методе изображения, однако, поля стабильности промежуточных фаз оказываются сжатыми. Те же самые взаимоотношения становятся более наглядными при рассмотрении зависимости  $\lg P_{H_2O}/P_{H_2}$  от температуры (фиг. 202). Тонкими пунктирными линиями на диаграмме показано парциальное дав-

ление кислорода, а сплошными линиями очерчены поля стабильности различных конденсированных фаз. Суммарное давление и в этом случае составляет одну атмосферу. Используя эту диаграмму, можно проследить фазовые изменения, которые происходят при фиксированных величинах  $\lg P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  и различных температурах. Так, в точке *A*, для которой  $\lg P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  равно нулю, при комнатной температуре существует магнетит. При нагревании системы до точки *B* парциальное давление кислорода увеличивается до  $10^{-20}$  атм, что приводит к переходу магнетита в вюстит. При температуре, соответствующей положению точки *C*, вюстит плавится при парциальном давлении кислорода в  $10^{-10}$  атм. Дальнейшее нагревание приводит к тому, что жидкая окись остается стабильной, а парциальное давление кислорода постепенно возрастает.

Хотя подобные диаграммы включают большое количество сведений о системе, их использование ограничено, так как в отличие от обычных диаграмм температура—состав они ничего не говорят о составе фаз. Этот недостаток отсутствует на фиг. 203. Линии равных парциальных давлений кислорода (пунктир) указывают на состав газовой фазы, находящейся в равновесии с различными конденсированными фазами при различных температурах. Сплошные линии являются обычными пограничными кривыми, определяющими положение одно- или двухфазных областей. Если не принимать во внимание пунктирные линии, эта диаграмма аналогична обсуждавшимся ранее диаграммам «нормальных» бинарных систем. Изобары кислорода там, где они пересекают двухфазные поля, расположены горизонтально, так как в случае, когда в двухкомпонентной системе три фазы (т. е. фаза пара и две твердые фазы) находятся в равновесии, существует единственная степень свободы. Если изменяется валовой состав системы, то условия требуют постоянства давления. В тех случаях, когда изобарные линии пересекают поля первичной кристаллизации одной фазы, они не остаются на одном температурном уровне, а изменяются с изменением состава конденсированных фаз.

Будет ли кристаллизация в такой системе происходить, как в «нормальной» безводной, зависит от накладываемых на нее ограничений. Если парциальное давление кислорода постоянно, кристаллизация должна следовать вдоль соответствующей линии парциального давления, а состав массы конденсированных фаз будет изменяться в зависимости от того, поглощают они кислород или теряют его. Рассмотрим кристаллизацию при постоянном парциальном давлении в  $10^{-8}$  атм. Точке *A* (фиг. 203) отвечает самая высокая температура, при которой существует изобарная линия  $10^{-8}$  атм. Заметим, что при более высоких

температурах в пределах этой системы не существует такой ассоциации, для которой это парциальное давление может поддерживаться в равновесных условиях. В наивысшей точке линии



Фиг. 203. Система Fe—O [31—80].

Жирные линии являются пограничными кривыми, а тонкие пунктирные — изобарами O<sub>2</sub>.  
Общее давление равно 1 атм.

парциального давления может существовать только частная фаза (здесь чистое Fe). Следовательно, рассматривая последовательность охлаждения при постоянном парциальном давлении, следует ограничиваться этой частной фазой (или ассоциацией фаз), которая соответствует температурному максимуму

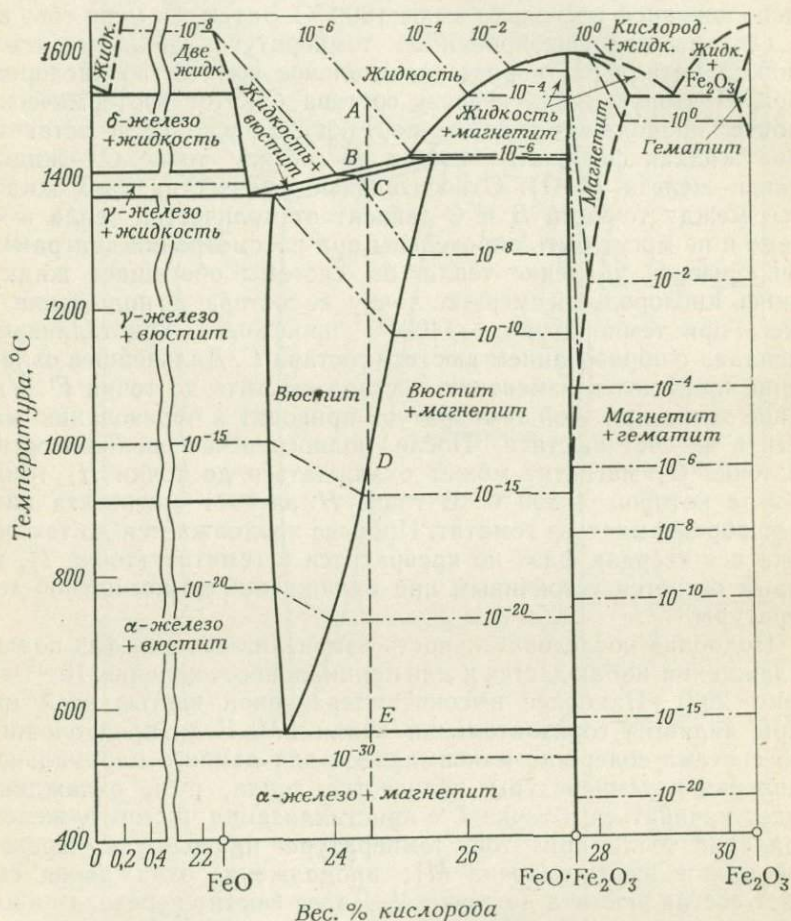
выбранной линии парциального давления. При снижении температуры состав конденсированных фаз изменяется, оставаясь все время на указанной линии парциального давления. Расплавленное железо (*A*), охлаждаясь, растворяет небольшое количество кислорода; при этом состав его смещается до точки *B*, расположенной несколько выше 1600 °С. Затем, по мере того как из системы при фиксированной температуре удаляется тепло, жидкий металл растворяет значительное количество кислорода, образуя вторую жидкую фазу состава *C*. Этот изотермический процесс продолжается до тех пор, пока в расплаве не останется одна жидкая фаза, отвечающая по составу точке *C* — жидкой закиси железа ( $\text{FeO}$ ). Относительные количества двух жидкостей между точками *B* и *C* зависят от количества тепла в системе и не могут быть определены при рассмотрении диаграммы. Непрерывное удаление тепла из системы обогащает жидкую закись кислородом и смещает точку ее состава до положения *D*. Здесь при температуре  $\sim 1400$  °С происходит кристаллизация расплава с образованием вюстита состава *E*. Дальнейшее охлаждение приводит к изменению состава вюстита до точки  $F^1$ . Удаление тепла при этой температуре приводит к образованию магнетита за счет вюстита. После полного исчезновения вюстита (в точке *G*) магнетит может охлаждаться до точки *H*, температура которой  $\sim 850$  °С. В точке *H* за счет магнетита начинает образовываться гематит. Процесс продолжается до тех пор, пока вся твердая фаза не превратится в гематит (точка *I*), который остается устойчивым при охлаждении до комнатной температуры.

Подобная последовательность изменения состава фаз по мере охлаждения наблюдается и для парциального давления  $10^{-15}$  атм (фиг. 203). Наиболее высокотемпературной частью этой изобары является горизонтальная линия *LM*. Если предположить, что система содержит максимальное для данного парциального давления и температуры количество тепла, путь охлаждения будет начинаться в точке *L* с кристаллизации чистого  $\gamma$ -железа. Удаление тепла при этой температуре приводит к переходу  $\gamma$ -железа в вюстит (точка *M*); продолжение охлаждения смещает состав вюстита до точки *N*. Далее вюстит переходит в магнетит состава *O*. Магнетит охлаждается до точки *P*, где он переходит в гематит состава *Q*, который стабилен до комнатной температуры<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Состав вюстита, обычно принимаемый как  $\text{FeO}$ , может несколько изменяться и иметь более низкое отношение  $\text{Fe/O}$ , как показано на диаграмме.

<sup>2</sup> Отметим, что присутствие металлического железа при комнатной температуре и атмосферных условиях говорит о неравновесной ситуации. Имея достаточное время, железо будет переходить в гематит, как показано на диаграмме.

В закрытой системе, в которой конденсированные фазы не поглощают и не выделяют кислород, последовательность кристаллизации совершенно иная. Проследим процесс охлаждения массы, валовой состав которой характеризуется фиксирован-



Фиг. 204. Последовательность процессов, происходящих при охлаждении закрытой системы Fe—O.

ным содержанием Fe и O<sub>2</sub> (точкой A на фиг. 204). Такая масса отвечает определенному отношению Fe/O, поскольку система Fe—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является частью системы Fe—O<sub>2</sub>. Путь охлаждения системы фиксированного состава можно проследить, используя описанные ранее приемы. Специфическим для данного примера

обстоятельством является парциальное давление кислорода, которое должно уменьшаться с температурой, чтобы обеспечить постоянство состава конденсированных фаз. Первоначально масса состава *A* состоит из жидкой окиси при определенном парциальном давлении кислорода ( $10^{-6}$  атм для данного примера). В точке *B*, которая отвечает  $\sim 1400^\circ\text{C}$ , начинает кристаллизоваться вюстит. Так как вюстит имеет переменный состав, выделяющиеся на первом этапе кристаллы несколько богаче  $\text{O}_2$ , чем жидкость (см. аналогичный пример кристаллизации плагиоклаза на стр. 29—30). В процессе охлаждения жидкость реагирует с кристаллами до тех пор, пока вюстит не будет иметь состав, отвечающий точке *C* (такой же, как исходная жидкость); здесь расплав оказывается полностью израсходованным, а вюстит сосуществует с паром, в котором давление  $\text{O}_2$  несколько выше  $10^{-8}$  атм. При охлаждении до точки *D* парциальное давление продолжает уменьшаться. В указанной точке начинает выделяться магнетит, сосуществующий с вюститом вплоть до температуры, отвечающей положению точки *E*, которая определяет нижний предел стабильности вюстита. Дальнейшее снижение температуры приводит к разложению последнего с образованием  $\alpha$ -железа и дополнительного количества магнетита. Эти две фазы стабильны до комнатной температуры. Общее содержание кислорода в конденсированных фазах не меняется, так как состав всей массы остается неизменным.

Кристаллизация в тройных системах так же, как и в бинарных, происходит по различным путям в зависимости от того, что является постоянной величиной — парциальное давление кислорода или состав конденсированных фаз. Кристаллизация в системе  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  детально обсуждалась в работах Муана, Осборна, Линдсли и др. [79, 91, 74]. Здесь приведены лишь краткие сведения по этому вопросу.

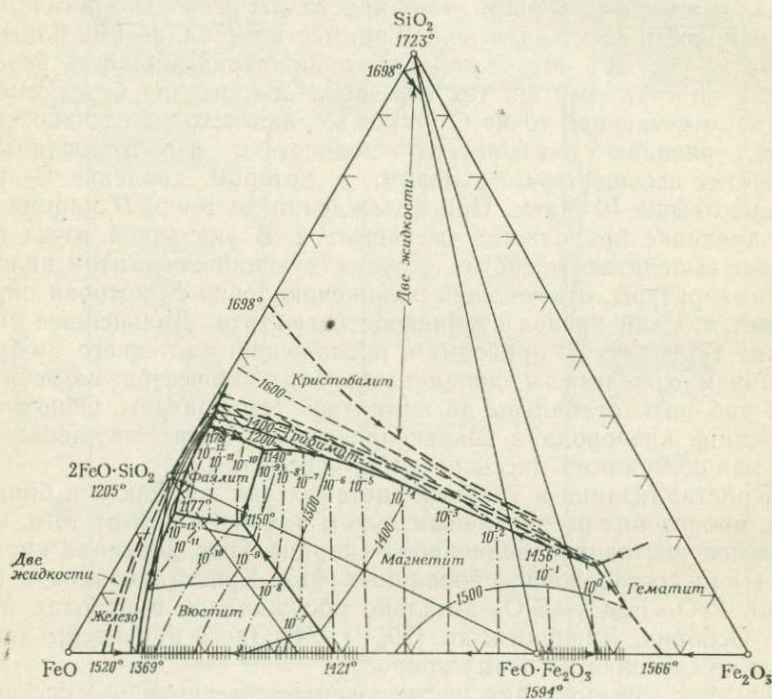
На фиг. 205 показана часть поверхности ликвидуса системы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , на которой вместе с обычными пограничными кривыми и изотермами изображены линии равных парциальных давлений  $\text{O}_2$ . Фиг. 206 дает представление о равновесных отношениях различных твердых фаз при температурах ликвидуса<sup>1</sup>.

При высоких температурах магнетит, так же как и вюстит, способен образовывать твердые растворы.

Рассмотрим первый случай «нормальной» кристаллизации при условии постоянства состава конденсированных фаз. Для этого могут быть использованы приемы, описанные ранее для тройных систем. Жидкость состава *A* лежит в поле первичной кристаллизации вюстита (см. фиг. 207, представляющую собой

<sup>1</sup> Соединительные линии в рассматриваемой системе экспериментально не определялись.

фрагмент диаграммы фиг. 205) на соединительной линии между фаялитом и вюститом состава *B*. Поскольку состав конденсированных фаз остается неизменным, эти две фазы должны составлять конечный продукт кристаллизации расплава. Соединительные линии, указывающие на составы жидкостей (в рассматриваемом примере *C*), находящихся в равновесии с двумя конкретными фазами, должны быть определены эксперимен-

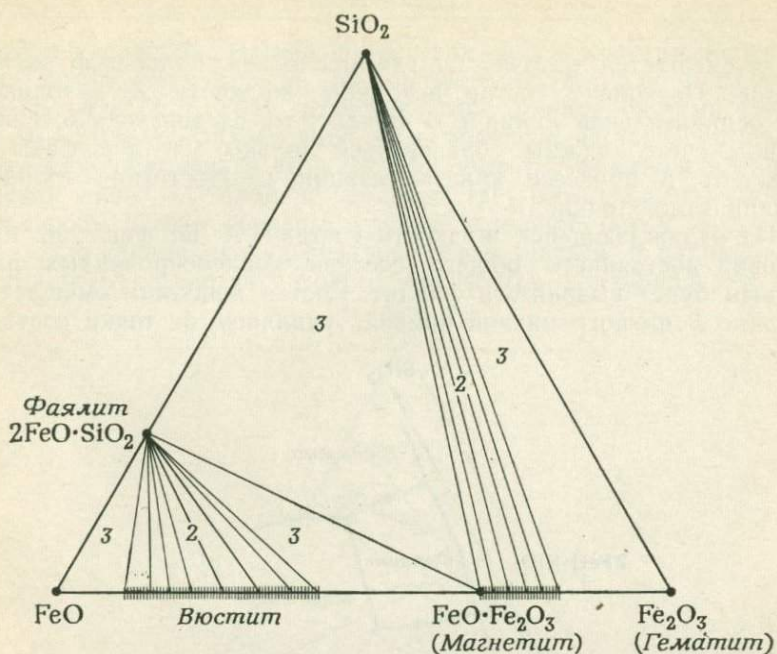


Фиг. 205. Система FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> [95].

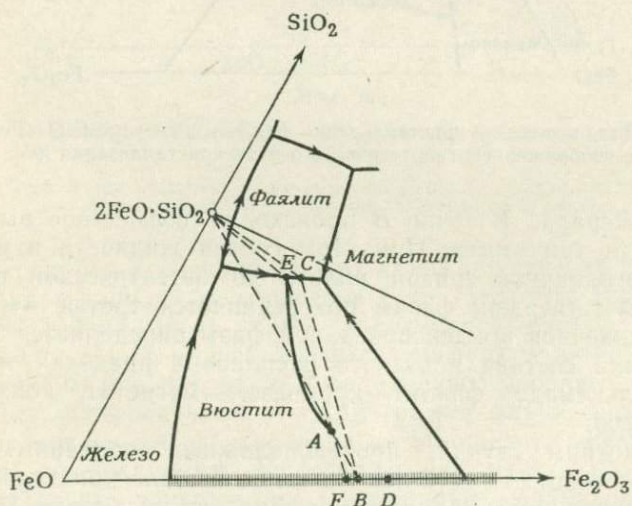
Тонкие пунктирные линии отвечают равным значениям  $P_{O_2}$  (атм) в газовой фазе при температурах ликвидуса.

тально; на фигуре они показаны пунктирными линиями *CB*, *EF*, *C* — фаялит, *E* — фаялит. Из жидкости состава *A* при охлаждении первым начнет выделяться вюстит состава *D*. Дальнейшее осаждение вюstitа, постепенно изменяющего свой состав, и реакция с ранее выделившимся материалом заставляют состав жидкости смещаться по искривленному пути в направлении к точке *E* на пограничной кривой. При этом с жидкостью состава *E* будет находиться в равновесии вюстит состава *F*. В процессе последующей кристаллизации вюstitа вдоль пограничной кривой его состав изменяется таким образом, что состав жид-





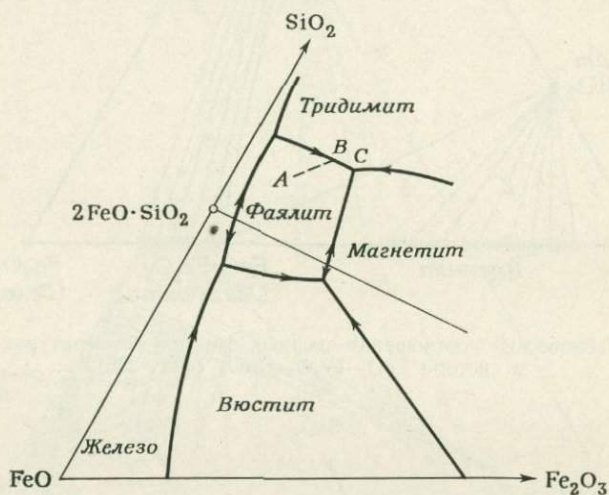
Фиг. 206. Равновесные соотношения твердых фаз при температурах ликвидуса в системе  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (фиг. 205).



Фиг. 207. Поле первичной кристаллизации вюstitа в системе  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с изображением гипотетического пути кристаллизации [80].

кости смещается в точку *C*, где последняя полностью расходуется. Поскольку состав исходной жидкости *A* находился на соединительной линии *B* — фаялит, то, следовательно, в конечном счете должны образоваться только эти две фазы и жидкость в процессе кристаллизации не достигнет тройной инвариантной точки.

Из охлаждающейся жидкости состава *A* на фиг. 208, при условии постоянного общего состава конденсированных фаз, первым будет выделяться фаялит. Состав жидкости смещается к точке *B* на пограничной кривой, удаляясь от точки состава

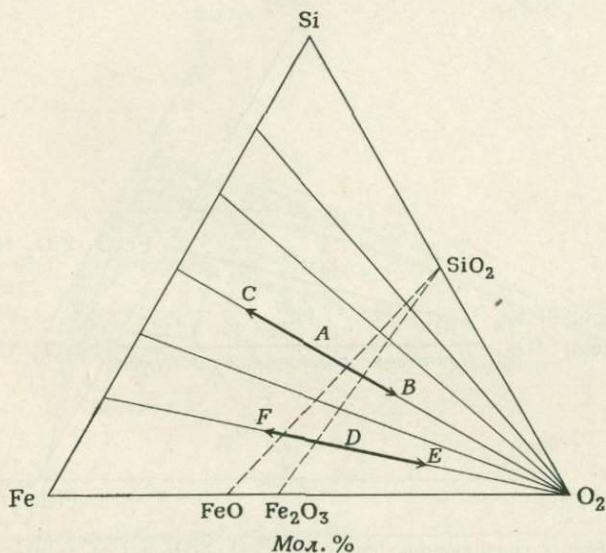


Фиг. 208. Поле первичной кристаллизации фаялита в системе  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с изображением гипотетического пути кристаллизации [95].

этого минерала. В точке *B* происходит совместное выделение фаялита и тридимита. При этом состав жидкости изменяется вдоль пограничной кривой вплоть до эвтектической точки *C*, где к двум твердым фазам присоединяется третья — магнетит. Состав конечной конденсированной фазы определяется положением точки состава исходного расплава в пределах треугольника Алькемаде фаялит—кремнезем—магнетит, показанного на фиг. 206.

Рассмотрим случай, противоположный описанному выше, когда две жидкости того же исходного состава кристаллизуются при фиксированном парциальном давлении кислорода. При этом появляется необходимость реакции конденсированных фаз с окружающей атмосферой, следовательно, состав массы конденсированных фаз будет изменяться в результате поглощения или

потери кислорода. Изменение состава массы конденсированных фаз может быть изучено на примере более полной системы  $\text{Fe—Si—O}_2$  (фиг. 209); отметим, что тройная система  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  составляет лишь ее небольшую часть. Состав конденсированных фаз в этой системе может изменяться в направлении либо от, либо к вершине треугольника, отвечающей кислороду. Таким образом, состав исходной массы  $A$  должен при охлаждении или нагревании перемещаться в направлении к  $B$  или  $C$ , а состав исходной массы  $D$  — в направлении к  $E$



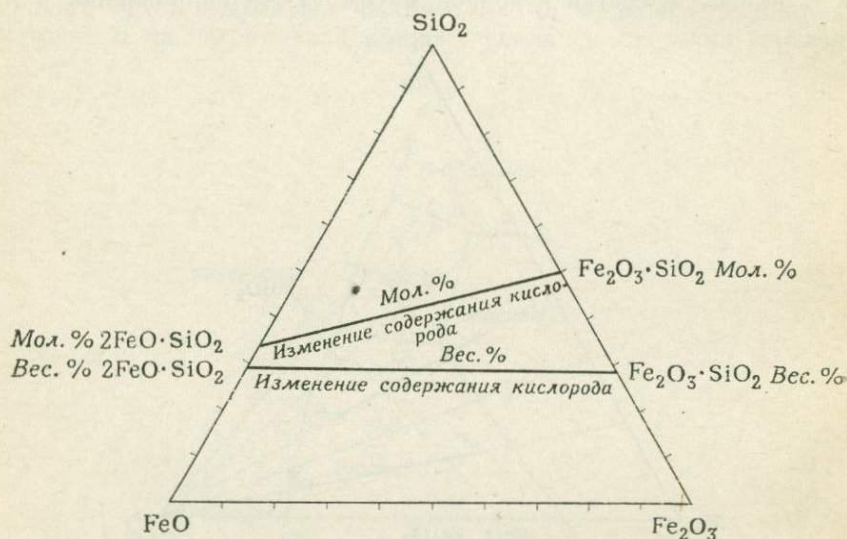
Фиг. 209. Треугольник  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  как часть большего треугольника  $\text{Fe—Si—O}_2$ .

Изменение содержания кислорода будет вызывать смещение состава конденсированных фаз либо в направлении к вершине кислорода, либо от нее.

или  $F$  и т. д. Вдоль каждой из этих линий изменяется лишь концентрация кислорода, а отношение  $\text{Fe/Si}$  остается постоянным.

Система  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , являющаяся частью большой системы  $\text{Fe—Si—O}$ , на фиг. 209 выделена пунктирными линиями, а на фиг. 210 она показана в виде равностороннего треугольника. Для построения на этой диаграмме линии, которая характеризовалась бы фиксированным отношением  $\text{Fe/Si}$  и различными содержаниями кислорода, необходимо на левой и правой сторонах треугольника найти точки с одинаковым отношением  $\text{Fe/Si}$  и соединить их прямой линией. Составы  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  как раз являются такой парой, так как оба они характеризуются отношением  $\text{Fe/Si}$ , равным 2 : 1. На фиг. 210

эти составы выражены в молекулярных и весовых процентах и соединены соответствующими линиями. Вдоль указанных соединительных линий изменяется только концентрация кислорода (которая увеличивается направо). При пользовании весовыми процентами соединительные линии приблизительно параллельны основанию. Для изучения системы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  этот способ более удобен, поскольку реакции, при которых происходит обмен кислородом с окружающей средой, могут быть показаны



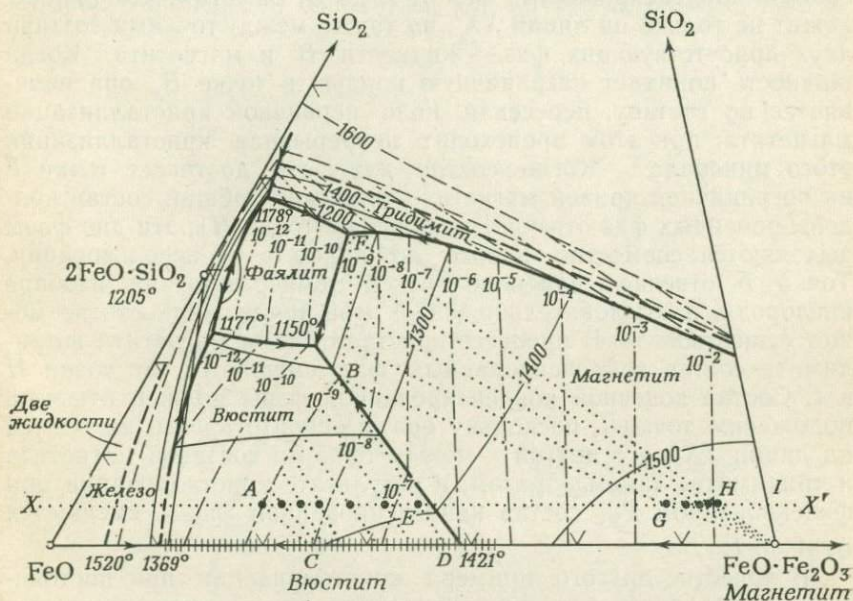
Фиг. 210. Линии, соединяющие составы  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  с одинаковым отношением  $\text{Fe}/\text{Si}$  и различным содержанием кислорода.

Эти составы нанесены на треугольнике составов  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в мольных и весовых процентах. Когда составы даются в весовых процентах, линия изменения содержания кислорода почти параллельна основанию.

смещением состава массы конденсированных фаз параллельно основанию треугольника.

Такие линии рассматриваются Муаном [80] как *линии реакции с кислородом*, а Осборном [91] — как *линии общего состава*. Для того чтобы избежать разногласий в терминологии, здесь мы их будем именовать как  $\text{XX}'$ . На фиг. 211 жидкость, имеющая исходный состав  $A$ , лежит на линии парциального давления кислорода  $10^{-9}$  атм. Если парциальное давление конденсированных фаз сохраняется постоянным, жидкость должна оставаться на линии данного парциального давления кислорода в процессе всего хода кристаллизации. Охладившись до поверхности ликвидуса, жидкость начнет выделять вюстит, изменяя свой состав вдоль изобары  $10^{-9}$  к точке  $B$ . При этом состав

вюстита, находящегося в равновесии с жидкостью, непрерывно меняется (это можно было бы вывести из положения соединительных линий между жидкостью и соответствующим вюститом). Первоначально кристаллы вюстита имеют состав, отвечающий положению точки *C*, а по мере смещения состава жидкости к точке *B* сосуществующий с ней вюстит приближается по составу к точке *D*. Валовой состав этих двух конденсированных фаз перемещается вдоль линии *XX'*, так как происходит погло-



Фиг. 211. Увеличенная часть диаграммы системы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , иллюстрирующая кристаллизацию массы состава *A* в условиях постоянного парциального давления кислорода [95].

Линия *XX'* отвечает постоянному отношению  $\text{Fe}/\text{Si}$  и переменному содержанию кислорода.

щение кислорода. Фигуративная точка состава в любой момент времени обязательно должна лежать между составами сосуществующих жидкой и кристаллической фаз. Следовательно, поскольку состав жидкости перемещается от *A* до *B*, а вюстит от *C* до *D*, то валовой состав конденсированных фаз должен также смещаться от *A* до *E*. Так как *BD* является двухфазной соединительной линией, длины *BE* и *ED* отражают процентные количества вюстита состава *D* и жидкости состава *B* соответственно.

Как только жидкость попадает на пограничную кривую в точке *B*, кристаллизация должна продолжаться вдоль линии

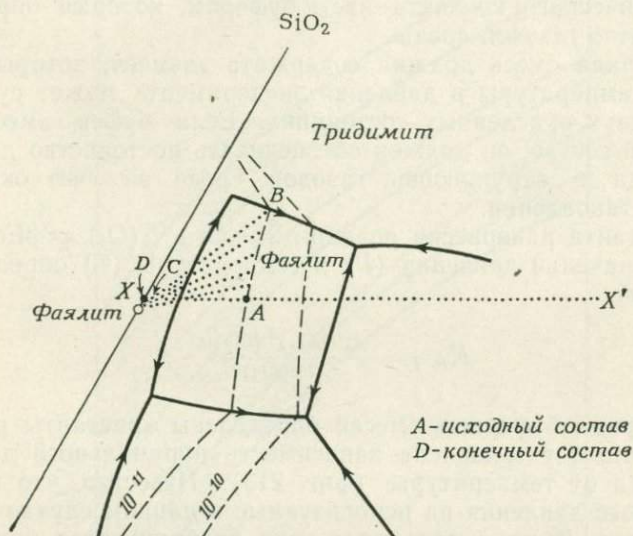
постоянного давления  $O_2$ . Это означает, что жидкость должна пересечь пограничную кривую и продолжать движение вдоль изобары (продолжая охлаждаться) через поле первичной кристаллизации магнетита к точке  $F$ . Следовательно, в точке  $B$  имеет место реакция, в результате которой весь ранее закристаллизовавшийся вюстит переходит в магнетит. Этот процесс протекает не только при фиксированном  $P_{O_2}$ , но также при фиксированной температуре и приводит к изменению валового состава конденсированных фаз от  $E$  до  $G$ . Заметим, что точка  $G$  лежит не только на линии  $XX'$ , но также между точками состава двух присутствующих фаз — жидкости  $B$  и магнетита. Когда жидкость покидает пограничную кривую в точке  $B$ , она изменяется по составу, пересекая поле первичной кристаллизации магнетита; при этом происходит непрерывная кристаллизация этого минерала<sup>1</sup>. Когда состав жидкости достигает точки  $F$  на пограничной кривой магнетит—тридимит (общий состав конденсированных фаз отвечает положению точки  $H$ ), эти две фазы выделяются совместно вплоть до полного ее использования. Точка  $F$  отвечает наиболее низкой температуре на изобаре кислорода, и, следовательно, ниже этой точки жидкость не может существовать. В процессе кристаллизации магнетита и тридимита состав конденсированных фаз смещается от точки  $H$  к  $I$ . Состав конечной конденсированной фазы должен отвечать положению точки  $I$ , поскольку она, с одной стороны, находится на линии  $XX'$ , а с другой — между точками составов магнетита и тридимита. Таким образом, в результате кристаллизации при фиксированном  $P_{O_2}$  состав конденсированной фазы смещается от  $A$  до  $I$ .

В качестве другого примера кристаллизации при постоянном парциальном давлении кислорода рассмотрим жидкость, первоначальный состав которой попадает в поле фаялита (фиг. 212). Точка состава жидкости, для сохранения сходства также обозначенная буквой  $A$ , находится на линии переменного содержания кислорода ( $XX'$ ), что указывает на возможность изменения состава конденсированных фаз. Точке  $A$  отвечает парциальное давление кислорода  $10^{-11}$  атм, и, следовательно, в процессе кристаллизации жидкость должна оставаться на этой изобаре. При охлаждении происходит образование фаялита и смещение состава жидкости вдоль изобары до точки  $B$  на пограничной кривой. Валовой состав конденсированных фаз тем временем перемещается вдоль линии  $XX'$  от  $A$  к  $C$ . Точка  $B$  отвечает наинизшей температуре ликвидуса на изобаре. Здесь

<sup>1</sup> Хотя это не показано на диаграмме, в процессе подобного перемещения магнетит несколько обогащается кислородом.

будут одновременно выделяться фазы, тридимит и фаялит, до тех пор пока полностью не исчезнет вся жидкость, а валовой состав конденсированных фаз не переместится к точке  $D$  (на линии  $XX'$ ). В процессе кристаллизации при постоянном  $P_{O_2}$  содержание кислорода в конденсированных фазах должно либо уменьшаться (как это происходит в данном случае), либо увеличиваться (как это имело место в ранее разобранным примере).

В четверной системе  $MgO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ , имеющей некоторое отношение к базальтам, ход кристаллизации сильно за-



Фиг. 212. Часть системы, показанной на фиг. 211, демонстрирующая другой пример кристаллизации при фиксированном парциальном давлении кислорода.

висит от давления кислорода. Если суммарный состав конденсированных фаз постоянен, то должны возникать дифференциаты, обогащенные железом (причем степень обогащенности зависит от интенсивности фракционирования при кристаллизации); некоторое количество железа ассоциируется с силикатными фазами. Если кристаллизация происходит при постоянном давлении кислорода, состав жидкости изменяется, причем содержание окиси кремния в ней увеличивается, а окиси железа уменьшается. Это происходит главным образом в результате обеднения магмы железом за счет непрерывной кристаллизации магнетита и постепенного обогащения ее кремнеземом. Изображение и описание данной системы и ее отношение к природным базальтовым расплавам выходят за пределы стоящей перед автором

задачи, однако все эти вопросы подробно рассмотрены в цитированных выше работах [80, 91, 143, 56].

Для получения и поддержания парциального давления кислорода при моделировании гидротермальных условий требуется специальная методика. Это связано с тем, что многие водные фазы содержат элементы, способные существовать в нескольких валентных состояниях. Наиболее часто используемый метод работы при определенном парциальном давлении кислорода описан Даркином, Гарри и др. [31, 32, 30, 38, 39]. Он состоит в механическом отделении конденсированных фаз и осуществлении химического контакта их с буфером, который определяет постоянство газовой среды.

Буферная смесь должна содержать элемент, который в условиях температуры и давления эксперимента может существовать в двух окисленных состояниях. Если буфер имеет определенный состав, он должен обеспечивать постоянство давления кислорода в окружающей газовой среде за счет окисления или восстановления.

Константа равновесия реакции  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}(\text{O}_2) \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2\text{O}_3$  для любых значений давления ( $P$ ) и температуры ( $T$ ) определяется формулой

$$K_{P, T} = \frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^2 (\text{O}_2)^{1/2}}{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^3}.$$

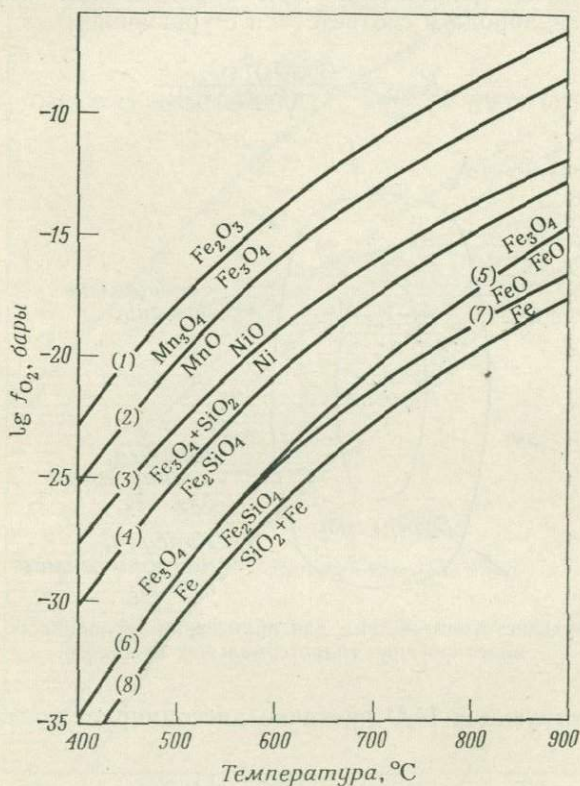
Для ряда буферных смесей определены константы равновесия, а также установлена зависимость парциального давления кислорода от температуры (фиг. 213). Известно, что влияние суммарного давления на используемые в данном случае буферы очень мало. Кривые подобного типа изображаются в виде зависимости  $\lg$  летучести (а не парциального давления) кислорода от температуры. Летучесть используется с целью облегчения изучения термодинамических взаимоотношений при идеальном поведении газа. Если реальный газ ведет себя, как идеальный, его парциальное давление и летучесть равнозначны. В случае отклонения реальных газов от идеальности летучесть ( $f$ ) определяется по формуле

$$f = \gamma P,$$

где  $P$  — есть действительное (или парциальное) давление газа,  $\gamma$  — коэффициент летучести. Для большинства обычных буферных смесей в области температур, при которых чаще всего производятся экспериментальные исследования, отклонение от идеальности настолько незначительно, что оно не принимается в расчет (отклонение увеличивается при более низких температурах).



Методика экспериментов с использованием буферных смесей состоит в том (фиг. 214), что образец вместе с избытком  $H_2O$  помещается в тонкостенную заваренную металлическую капсулу, проницаемую для водорода. Эта капсула помещается внутрь большей, заваренной тонкостенной металлической капсулы (непроницаемой для водорода), которая содержит буфер-



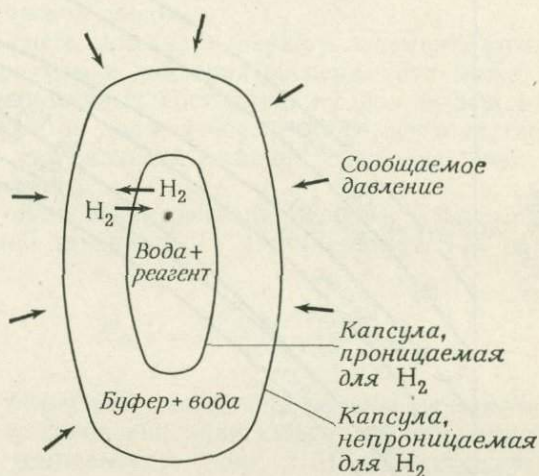
Фиг. 213. Ассоциации кислородных буферов, изображенные в координатах  $\lg f_{O_2}$  — температура [37].

ную ассоциацию и воду. Выбор буфера зависит от требуемой величины парциального давления кислорода.

Буферная ассоциация изолирована от образца, находящегося во внутренней капсуле, с целью предотвратить загрязнение. Двойная капсула помещается внутрь сосуда, где она нагревается и подвергается воздействию давления (воды или газа). Капсулы сжимаются до тех пор, пока внутреннее давление не станет равным внешнему давлению. За короткое время

буферная смесь придет в равновесие и создаст определенное парциальное давление кислорода. Вода, находящаяся вместе с буфером, будет частично диссоциировать на водород и кислород; так как буфер контролирует парциальное давление кислорода, одновременно контролируется и содержание водорода в газовой фазе. Это можно видеть из нижеследующего: буферная смесь достигает равновесия при определенном парциальном давлении кислорода в соответствии с уравнением

$$K_{\text{буф}} = \frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^2 (\text{O}_2)^{1/2}}{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^3}. \quad (1)$$



Фиг. 214. Двухкапсульная система для применения кислородного буфера при моделировании гидротермальных процессов.

Присутствующая  $\text{H}_2\text{O}$  частично диссоциирует согласно уравнениям



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{H}_2) (\text{O}_2)^{1/2}}{(\text{H}_2\text{O})}. \quad (3)$$

Уравнение (3) можно записать иначе:

$$\frac{(K_{\text{H}_2\text{O}})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{H}_2)} = (\text{O}_2)^{1/2}. \quad (4)$$

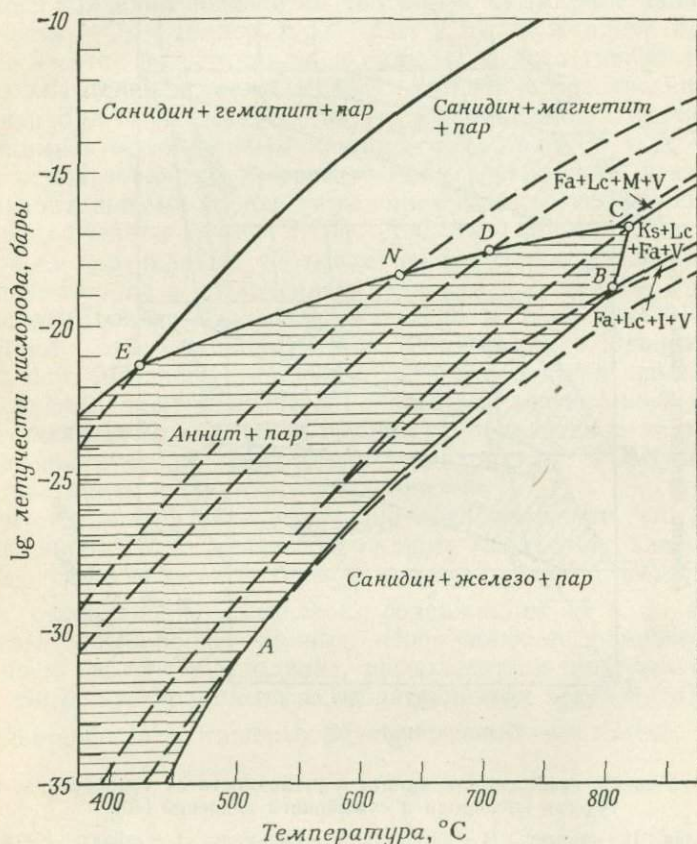
Подставляя уравнение (4) в уравнение (1), получим

$$K_{\text{буф}} = \frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^2 (K_{\text{H}_2\text{O}})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^3 (\text{H}_2)}, \quad (5)$$

или

$$\frac{K_{\text{буф}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^2 (\text{H}_2\text{O})}{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^3 (\text{H}_2)} = K. \quad (6)$$

$K$  представляет собой константу равновесия реакции, которая контролирует содержание водорода во внешней капсуле.

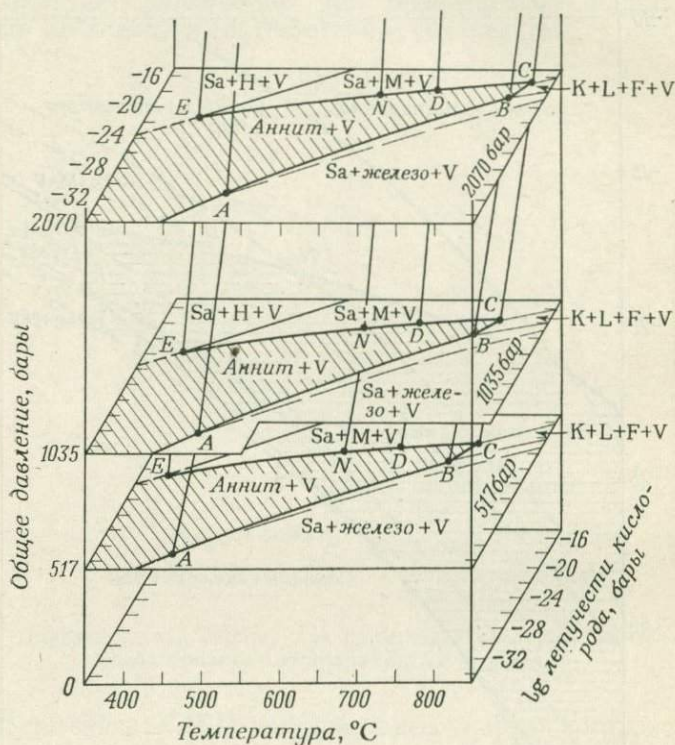


Фиг. 215. Условия стабильности аннита при общем давлении 2070 бар [40]. Пунктирные линии соответствуют буферным смесям, показанным на фиг. 213. Fa — фаялит; Lc — лейцит; M — магнетит; I — железо; V — пар; Ks — кальсилит.

Так как внутренняя капсула проницаема для водорода, то при этом благодаря диффузии контролируется содержание водорода и во внутренней капсуле. Поскольку степень диссоциации воды в обеих капсулах должна быть одинаковой (из-за способности водорода проникать сквозь разделяющую поверхность), парциальное давление кислорода в них также будет идентичным.

Для более подробного ознакомления с этой методикой можно рекомендовать работы Эрнста [36] и Уонса и Эйгстера [133].

Использование буферных реакций иллюстрируется на диаграмме стабильности железистого биотита — аннита  $KFe_3^{2+}AlSi_3O_{10}(OH)_2$  — при суммарном давлении 2070 бар (фиг. 215). Семь использованных буферных реакций показаны



Фиг. 216. Условия стабильности аннита в зависимости от температуры,  $\lg$  летучести кислорода и суммарного давления [40].

Sa — санидин; H — гематит; M — магнетит; K — кальсилит; L — лейцит; F — фаялит; V — пар.

искривленными диагональными пунктирными линиями, которые ограничивают эксперименты в рамках определенных сочетаний температуры и летучести кислорода. Таким образом, пределы стабильности аннита могут быть установлены только для точек, в которых пересекаются буферные кривые и кривые разложения, в данном случае для точек E, N, D, C и B. Если бы стабильность аннита не зависела от летучести кислорода, кривые разложения представляли бы собой вертикальные

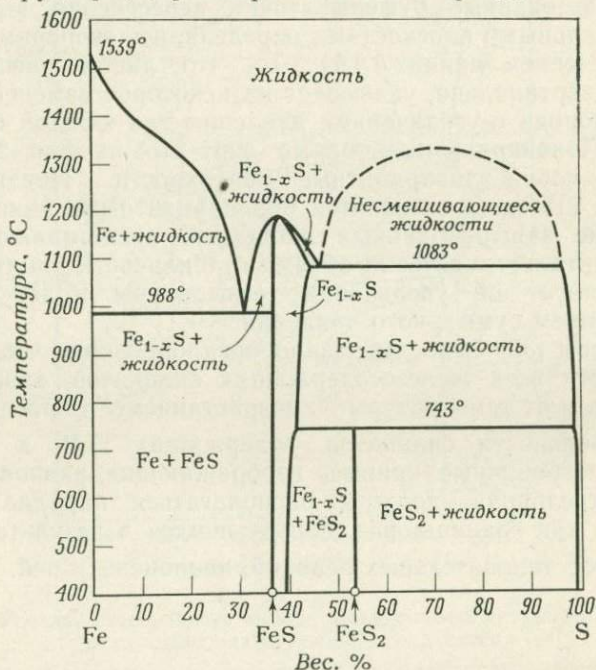
прямые линии фиксированной температуры; напротив, диаграмма указывает не только на изменение температуры разложения аннита в зависимости от летучести кислорода, но и на то, что аннит (который содержит  $\text{Fe}^{2+}$ , а не  $\text{Fe}^{3+}$ ) нестабилен при высоких значениях летучести кислорода.

Характер изменения такой системы в зависимости от суммарного давления показан на диаграмме суммарное давление — летучесть —  $\text{O}_2$  — температура (фиг. 216). Суммарное давление увеличивается по вертикали, а каждая из трех горизонтальных поверхностей представляет собой изобарическое сечение, причем верхняя соответствует диаграмме, показанной на фиг. 215. Близкими к вертикальным линиями *DDD*, *EEE* и т. д. обозначены использованные буферы; точки пересечения этих линий с горизонтальными плоскостями определялись экспериментально (за исключением линии *AAA*). То, что линии расположены не совсем вертикально, указывает на некоторое изменение летучести кислорода с увеличением давления для каждой буферной реакции. Моновариантные кривые фиг. 215 на фиг. 216 представляют собой дивариантные поверхности. Инвариантные точки фиг. 215 здесь становятся моновариантными линиями. Сопоставление заштрихованных площадей, представляющих собой горизонтальные сечения объема стабильности аннита и пара, свидетельствует об увеличении температуры и летучести  $\text{O}_2$  с возрастанием суммарного давления.

Эйгстером [39] было высказано предположение, что области стабильности всех железосодержащих силикатов зависят как от  $P_{\text{O}_2}$ , так и от температуры. С возрастанием  $P_{\text{O}_2}$  расширяются поля стабильности силикатов, содержащих  $\text{Fe}^{3+}$ , а не  $\text{Fe}^{2+}$ . Фазовые пограничные кривые, изображающие равновесие без переноса кислорода, должны располагаться параллельно оси  $P_{\text{O}_2}$ , тогда как границы фаз, образующихся в результате окислительно-восстановительных реакций, наклонены к ней.

## Системы, содержащие серу

В течение двух последних десятилетий внимание исследователей привлекают равновесные отношения в сульфидных системах. Им посвящены работы, проведенные в Геофизической лаборатории в Вашингтоне, многие из которых обобщены в трудах Куллера [67, 68] и Бартона и Скиннера [4].

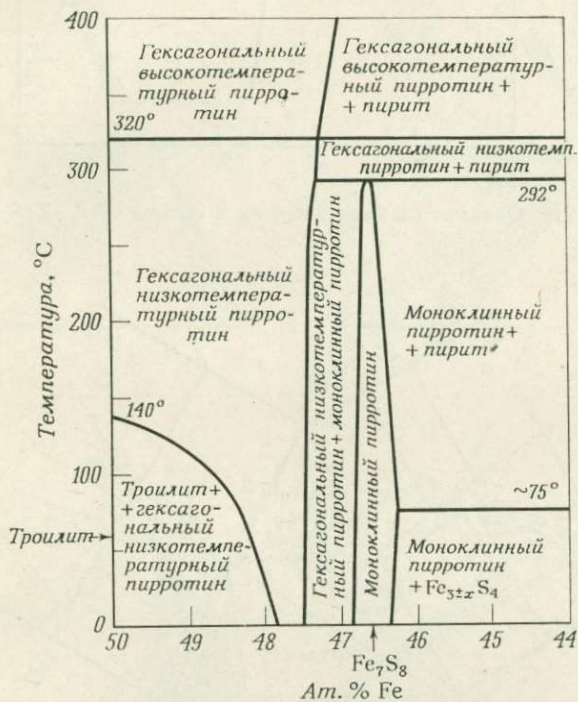


Фиг. 217. Конденсированная система Fe—S при температуре выше 400 °C [68].  
FeS<sub>2</sub> — пирит; Fe<sub>1-x</sub>S — пирротин; FeS — троилит.

Большая часть экспериментов проводилась в заваренных кварцевых пробирках в условиях вакуума, и на большинстве диаграмм показаны только конденсированные фазы. Летучесть серы учитывалась или не учитывалась в зависимости от цели исследования.

Система Fe—S, детально изученная рядом исследователей, показана на фиг. 217 [68]. Содержание железа в составе пирро-

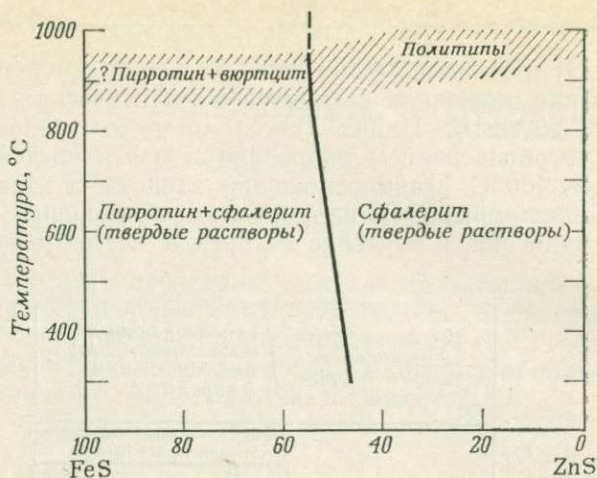
тина ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) изменяется от 50 до 44 мол. %. Он плавится конгруэнтно и при плавлении находится в эвтектических взаимоотношениях с железом. Пирит ( $\text{FeS}_2$ ) плавится incongruently при  $743^\circ\text{C}$  с образованием пирротина и почти чистой жидкой серы. Ниже  $400^\circ\text{C}$  взаимоотношения становятся более сложными из-за полиморфизма пирротина и образования дополнительных соединений, и изучение их прежде всего требует реше-



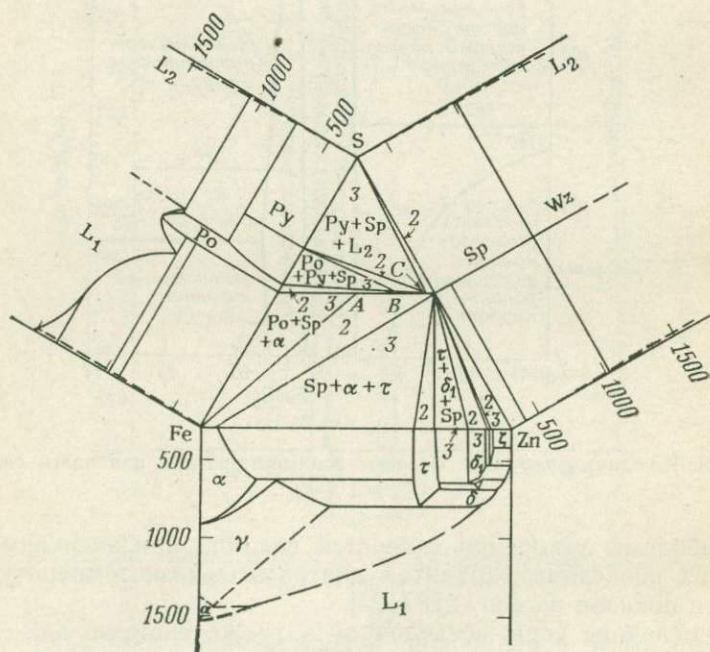
Фиг. 218. Низкотемпературные фазовые взаимоотношения для части системы Fe—S [123].

ния проблемы ускорения скоростей реакций при эксперименте. Один из последних вариантов диаграммы низкотемпературной области показан на фиг. 218 [123].

В последние годы исследовалась также система ZnS—FeS, ранее изучавшаяся Куллерудом [66]. Известно, что в структуре пирротина железо не замещается цинком, а в структуре сфалерита, как показано на фиг. 219, замещение цинка железом может происходить в широких пределах, причем оно увеличивается при возрастании температуры. В области высоких температур сфалерит переходит в вюртцит; так как природа



Фиг. 219. Фазовые взаимоотношения в системе FeS—ZnS [6].



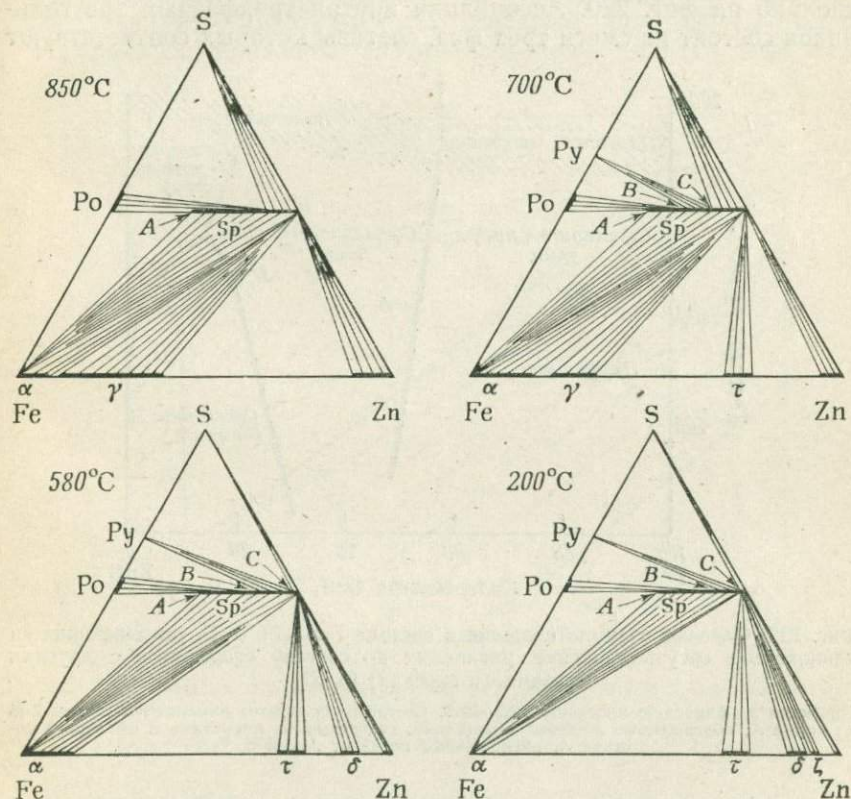
Фиг. 220. Система Fe—Zn—S при 325 °C [6].

Сечения температура — состав пограничных систем развернуты на плоскости чертежа. Во всех ассоциациях присутствует пар. Sp — сфалерит; Wz — вюрцит; Po — пирротин; Py — пирит; L<sub>1</sub> — жидкость, состоящая из металла и сульфида в изменяющихся пропорциях; L<sub>2</sub> — жидкая сера; α, γ, τ, δ, δ<sub>1</sub> и ζ представляют собой фазы, состоящие из цинка и железа. Точки A, B и C отвечают точкам и линиям на фиг. 221, 222 и 224, обозначенным соответствующими буквами.



промежуточных политипов недостаточно хорошо известна, эта область на диаграмме осталась неясной.

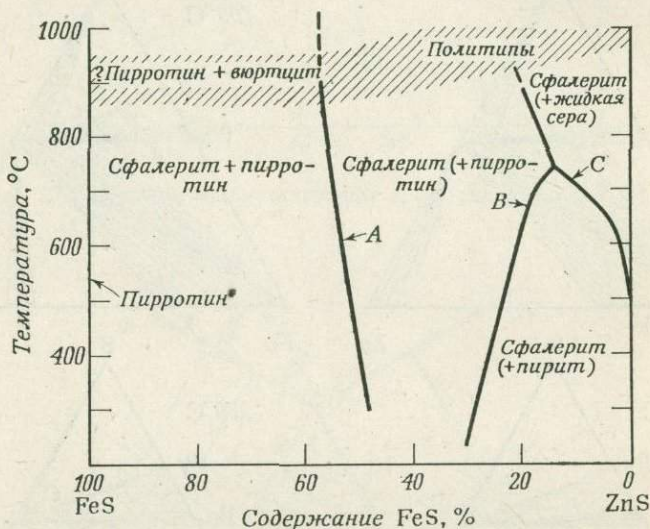
На фиг. 220 показана система Fe—Zn—S при 325°C, заимствованная из работы Бартона и Тулмина [6]. Центральный треугольник на фигуре является изотермическим сечением, а боковые диаграммы представляют собой пограничные системы,



Фиг. 221. Соотношения конденсированных фаз в изотермических сечениях системы Fe—Zn—S [6].

которые «развернуты» для того, чтобы показать фазовые соотношения при более высоких температурах. Несмотря на то что боковые диаграммы различно ориентированы, они являются достаточно наглядными. Для построения полной фазовой диаграммы пользуются этими пограничными системами, учитывая их угловую ориентацию. На фигуре видно, что в бинарной системе Zn—S сфалерит и вюрцит стабильно сосуществуют с чистыми S или Zn. Железо, имеющее несколько полиморфных

модификаций, образует с цинком промежуточные соединения. В пределах тройной системы границы состава сфалерита простираются до точки *A*. Сфалериты различного состава могут сосуществовать с другими фазами этой системы; в связи с этим треугольник составов системы Fe—Zn—S может быть разбит на трехфазные треугольники и двухфазные области, как это сделано на фиг. 220. Ассоциации внутри трехфазных треугольников состоят из смеси трех фаз, составы которых соответствуют



Фиг. 222. Фазовые взаимоотношения в системе FeS—ZnS—S, указывающие на равновесное сосуществование различных по составу сфалеритов с другими фазами (в скобках) [6, 27].

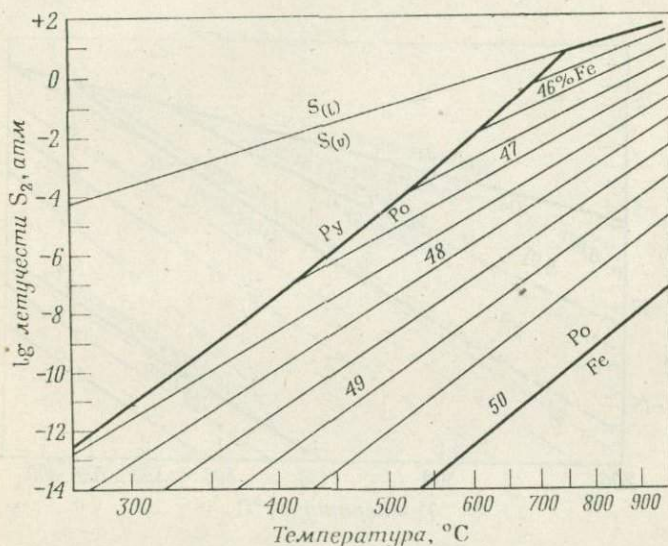
Проекция на бинарную плоскость FeS—ZnS. Составы сфалеритов изменяются от оси ZnS до линии *A*; обогащенные железом ассоциации, состоящие из пирротина и сфалерита состава *A*, расположены слева от линии *A*.

вершинам треугольников. Составы фаз двухфазных областей характеризуются точками, расположенными на границах соответствующих областей, которые представляют собой концы определяемых экспериментально соединительных линий (как в ранее рассмотренной системе на фиг. 200А).

Влияние температуры на эту систему (фиг. 221) демонстрируется с помощью серии изотермических сечений. Предел растворимости железа в сфалерите (обозначенный точкой *A*) с увеличением температуры расширяется, хотя и незначительно. Ассоциации же фаз, равновесные со сфалеритом переменного состава, с повышением температуры претерпевают существенные изменения. Положение точки *B*, в которой сфалерит (*B*) сосу-

существует с пиритом и пирротинном, может играть роль геотермометра. Бартон и Тулмин [6] показали изменение положения этой точки в области температур 600—700 °С (кривая *B* на фиг. 222). В отношении области более низких температур существуют различные точки зрения.

Точка зрения Чернышева и Анфилогова [27] отражена на фиг. 221 (изотермический разрез для 200 °С) и 222. На фиг. 222 показаны фазовые соотношения в системе FeS—



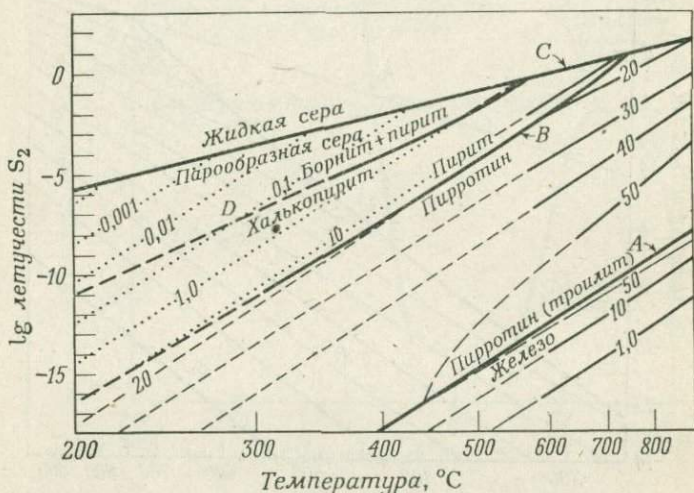
Фиг. 223. Зависимость содержания железа (ат.%) в пирротине от летучести  $S_2$  и температуры [6].

$S_l$  — жидкая сера;  $S_v$  — парообразная сера;  $Pu$  — пирит;  $Po$  — пирротин.

ZnS—S, спроецированной на пограничный разрез FeS—ZnS. На ней показаны также содержащие серу соединения, которые сосуществуют со сфалеритом различного состава. Линии *A*, *B* и *C* соответствуют точкам *A*, *B* и *C* фиг. 221. При более высоких температурах сфалерит, сосуществующий с пиритом и пирротинном, сильно обогащается цинком.

На фиг. 221 различные по составу пирротины и сфалериты соединены пучком двухфазных соединительных линий. Наиболее обогащенные железом сфалериты *A* ассоциируются с пирротинном, также сильно обогащенным железом. В то же время пирротины, богатые серой, стабильны в ассоциации с обогащенными цинком сфалеритами *B*. Очень небольшое изменение содержания

серы в образце промежуточного между пирротином и сфалеритом состава вызывает значительное изменение содержания железа в сфалерите. Следовательно, составы пирротина и сфалерита находятся в зависимости от парциального давления серы в системе, как это показано на графиках, построенных в координатах температура —  $\lg$  летучести  $S_2$  (фиг. 223, 224). Например, при температуре  $600^\circ\text{C}$  очень низкая летучесть серы позволяет железу сосуществовать с пирротинном, содержащим 50 ат. % железа (фиг. 223). Увеличение летучести серы при этой



Фиг. 224. Зависимость содержания FeS (мол.%) в сфалерите, находящемся в равновесии с пирритом, пирротинном или железом, от температуры и летучести серы [5, 6].

температуре приводит к исчезновению железа как самостоятельной фазы, остается лишь обогащенный железом пирротин. В процессе дальнейшего повышения летучести серы пирротин постепенно обедняется железом. При достаточно высокой летучести серы пирротин исчезает, уступая место вначале пирриту, а затем жидкой сере. Выклинивание поля пирита и паров серы приводит к исчезновению при температуре выше  $743^\circ\text{C}$  пирита как стабильной фазы.

Фиг. 224 иллюстрирует четкую зависимость состава сфалерита от температуры и летучести серы. Пограничные кривые, обозначенные A, B и C, соответствуют обозначенным этими же буквами точкам на фиг. 221 и 222. С помощью корреляции моновариантных кривых, характеризующих различные

минеральные ассоциации (например, борнит+пирит=халькопирит), с линиями состава сфалеритов можно определять температуры образования минеральных ассоциаций (полагая, что между сфалеритом и другими фазами не существует твердых растворов). Например, ассоциация борнита, пирита, халькопирита и сфалерита, содержащего 0,1 мол.% FeS (точка *D*), может существовать в равновесии только при температуре около 285 °С.

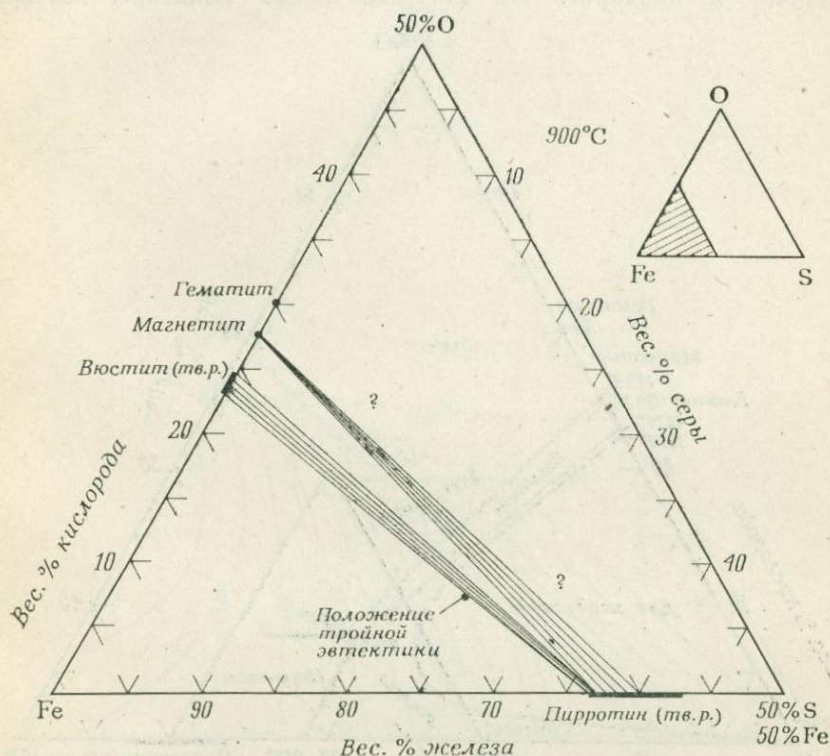
Системы с двумя  
летучими

Усовершенствование экспериментальных методик, имевшее место в последние годы, позволило изучить системы, содержащие несколько летучих компонентов. Результаты исследований части системы  $\text{Fe—S—O}$ , проведенных Нальдреттом [82], оказались чрезвычайно полезными при объяснении некоторых аспектов кристаллизации магматических сульфидно-окисных рудных магм. Нальдретт показал, что состав сульфидно-окисного расплава зависит от летучести кислорода и серы в единой силикатной магме до разделения и практически не зависит от этих факторов после ее разделения.

Солидусные взаимоотношения в системе  $\text{Fe—S—O}$  изучались также Куллерудом [68]. Сведения, приведенные в настоящей главе, целиком заимствованы у Нальдретта [82]. На фиг. 225 показаны взаимоотношения для температуры  $900^\circ\text{C}$ . Пирротин переменного состава сосуществует в равновесии с магнетитом или вюститом (или обоими минералами одновременно), также обладающими переменным составом. Железо и обогащенные железом вюстит и пирротин образуют треугольник трех равновесных фаз. Ликвидусные взаимоотношения для части этой системы показаны на фиг. 226. Между  $\text{Fe}$  и  $\text{FeO}$  существует область несмесимости жидкостей (см. диаграмму бинарной системы  $\text{Fe—Fe}_2\text{O}_3$ , изображенную на фиг. 203), которая в тройной системе протягивается по направлению к  $\text{FeS}$ . Пограничные кривые между магнетитом, вюститом и пирротинном пересекаются во вспомогательной реакционной точке, а кривые между вюститом, железом и пирротинном — в тройной эвтектике. На увеличенной детали этой части системы (фиг. 227) показаны пучки соединительных линий между пирротинами различного состава и одновременно с ними кристаллизующимися магнетитом, вюститом или с обоими этими минералами. Четыре линии, обозначенные *A*, *B*, *C* и *D*, соединяют пирротины с магнетитом (кристаллизующимся совместно с ними в присутствии жидкости и пара), тогда как три остальные, *E*, *F* и *G*, имеющие несколько другой наклон, говорят о сосуществовании пирротина, вюстита, жидкости и пара. Изотермы, заимствованные у Нальдретта [82], показаны сплошными линиями, а предположительные — пунктирными линиями.

Пар, сосуществующий с конденсированными фазами, содержит как  $\text{S}_2$ , так и  $\text{O}_2$ . Так как в данной системе сера и кислород

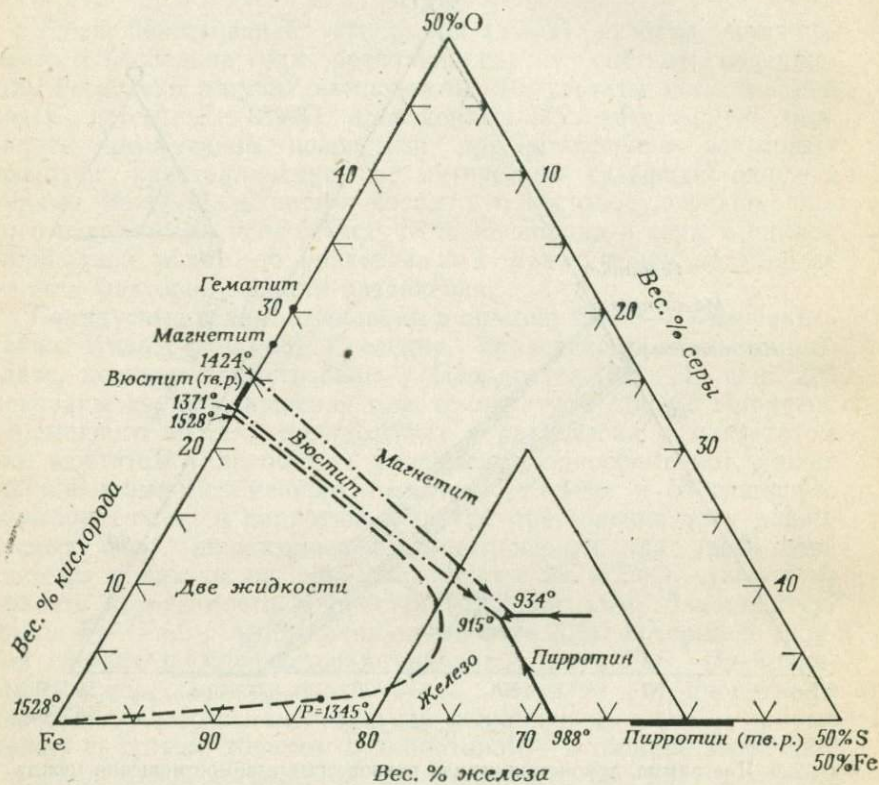
входят в состав и жидких и твердых фаз, состав конденсированных фаз будет зависеть от летучести серы и кислорода в паре. Это видно на изотермическом сечении для  $1200^{\circ}\text{C}$ , показанном на фиг. 228, которое охватывает ту же самую область, что фиг. 227; изотерма  $1200^{\circ}\text{C}$  обозначена сплошной линией или ли-



Фиг. 225. Диаграмма, демонстрирующая равновесные взаимоотношения между твердыми фазами и паром для части системы Fe—S—O при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  [82].

нией со знаками вопроса (там, где она проведена предположительно). При этой температуре в центре диаграммы располагается большая область жидкости; любой состав в пределах этой области представляет собой ассоциацию расплава и пара. Показаны также две трехфазные области меньших размеров, в которых жидкость и пар сосуществуют либо с железом, либо с магнетитом. На большей части области жидкости проведены изобары летучести кислорода ( $f_{\text{O}_2}$ ) и серы ( $f_{\text{S}_2}$ ). Расплав определенного состава характеризуется определенной комбинацией

$f_{O_2}$  и  $f_{S_2}$ . Например, для точки А  $f_{O_2} = 10^{-8}$  бар и  $f_{S_2} = 1$  бар; на диаграмме даны логарифмы этих величин, так что  $\lg f_{O_2} = -8$  и  $\lg f_{S_2} = 0$ . Если состав жидкости меняется, ее реакция с фазой пара при равновесных условиях будет вызывать изменение летучестей, и наоборот. На фиг. 229 и 230 показаны изотер-

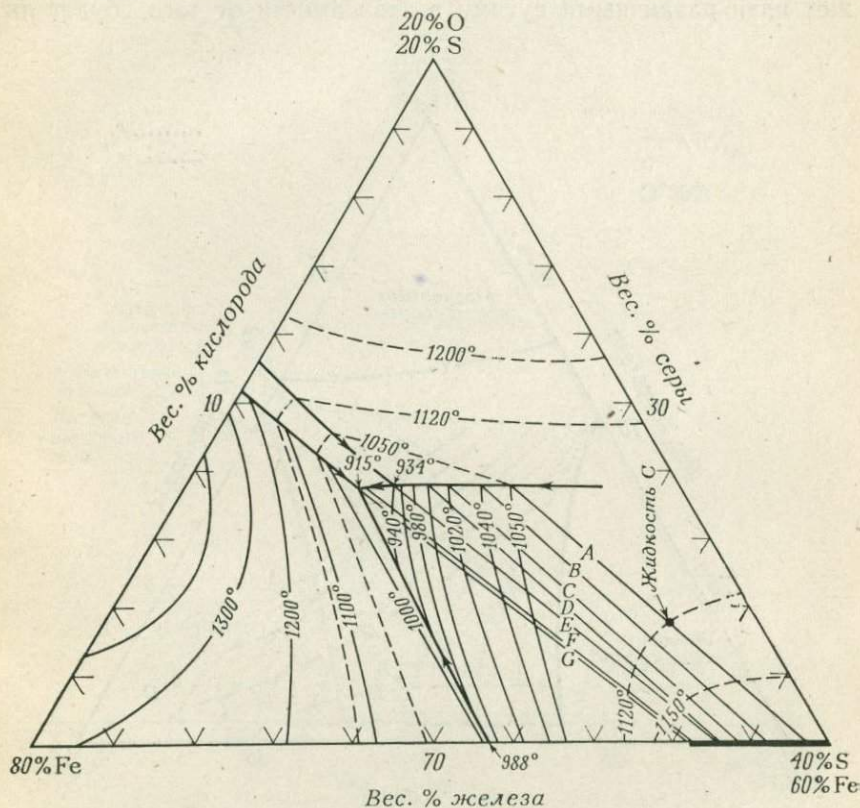


Фиг. 226. Ликвидусные взаимоотношения для обогащенной железом части системы Fe—S—O [82].

мические разрезы для температур 1120° и 1050°С; так же, как и изотермическое сечение для 1200°С, на фиг. 227 они показаны в виде изотерм. Особенно отметим, что изобары летучести для фазы пара на этих диаграммах относятся к постоянной температуре и не могут рассматриваться в том же аспекте, что изобары на фиг. 205 для системы FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, поскольку последние расположены на поверхности ликвидуса и в разных участках системы имеют разную температуру. На изотермических сечениях данной системы изобары ограничиваются опре-



деленной температурой каждого из этих сечений. Различие может быть продемонстрировано рассмотрением поведения жидкости одного и того же состава в трех сечениях. Жидкость состава *B*, как видно из таблицы, при разных температурах сосуществует с паром, характеризующимся различной летучестью.



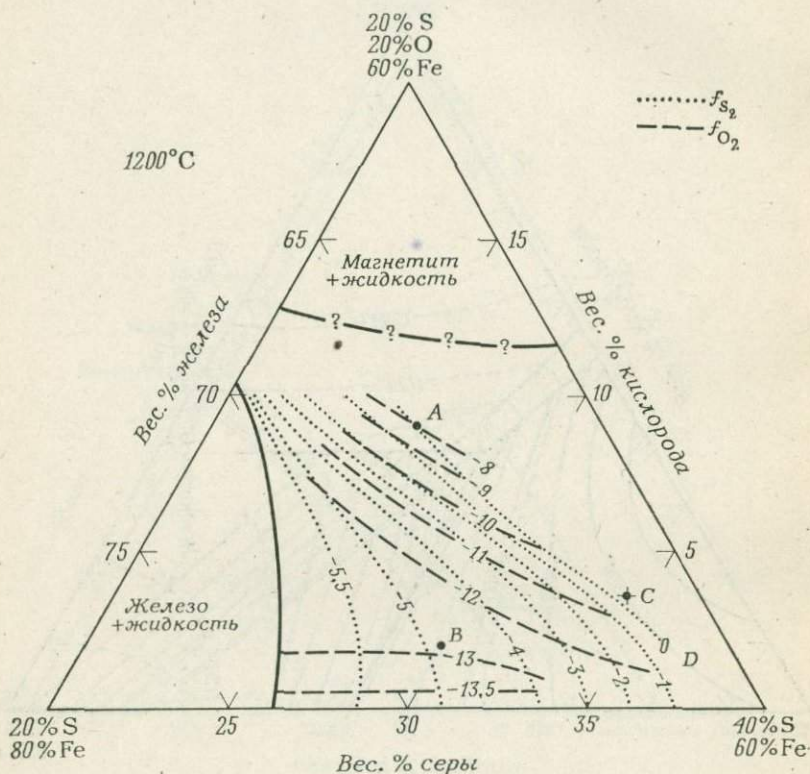
Фиг. 227. Ликвидусные взаимоотношения для части системы Fe—S—O, показанной на фиг. 226 маленьким треугольником [82].

Диагональные линии A—G являются линиями Алькемаде между пирротинем, вюститом и магнетитом различных составов.

Фигура	Температура	$\lg f_{\text{O}_2}$	$\lg f_{\text{S}_2}$
228	1200	Около —13	Около —5,0
229	1120	Около —14	Около —5,5
230	1050	—15	—6,0

В системе  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (фиг. 205) принималось, что состав жидкости находится на поверхности ликвидуса; такое ее положение предполагает не только определенную температуру, но и определенную летучесть.

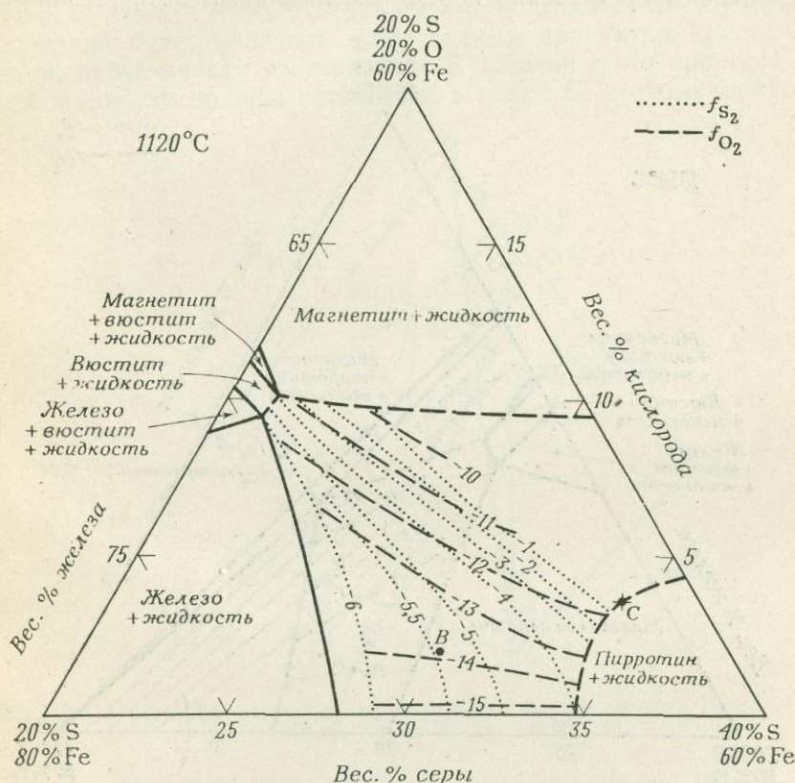
Кристаллизация расплава в пределах системы  $\text{Fe—S—O}$  может идти различными путями в зависимости от того, будет ли



Фиг. 228. Изотермическое сечение ( $1200^\circ\text{C}$ ) части системы  $\text{Fe—S—O}$ , показывающее изменения  $\lg f_{\text{S}_2}$  и  $\lg f_{\text{O}_2}$  [82].

конденсированная фаза иметь постоянный или переменный состав. Сначала рассмотрим жидкость  $C$  (фиг. 227), которая кристаллизуется в условиях постоянного состава конденсированных фаз — вариант «нормальной» кристаллизации, описанный в большинстве книг. Так как фигуративная точка жидкости  $C$  расположена над двухфазной соединительной линией ( $A$ ) между магнетитом и пирротиним, мы можем сделать вывод, что при равновесной кристаллизации должны образовываться эти две твердые фазы. При  $1200^\circ\text{C}$  (фиг. 228) в точке  $C$  жидкость сосу-

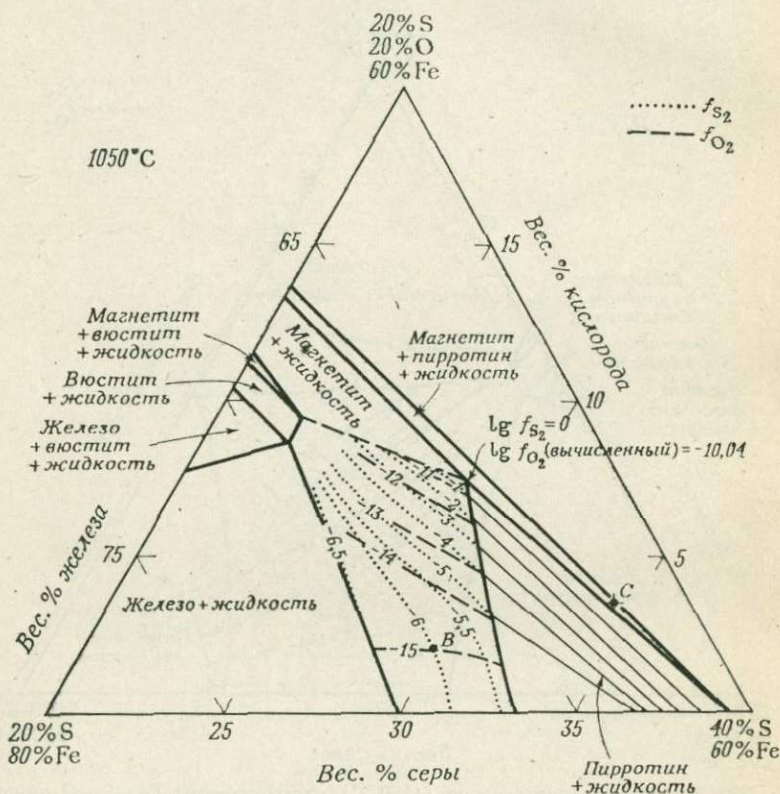
ществу с фазой пара, в котором  $\lg f_{O_2} = -10,5$ , а  $\lg f_{S_2}$  близок к 0. Когда жидкость, охладившись до  $1120^\circ\text{C}$  (фиг. 227 и 229), достигает поверхности ликвидуса пирротина, начинается его кристаллизация; летучести кислорода и серы в фазе пара в этот момент определяются следующими величинами:  $\lg f_{O_2} = -11,5$



Фиг. 229. Изотермическое сечение ( $1120^\circ\text{C}$ ) части системы Fe—S—O, показывающее изменения  $\lg f_{S_2}$  и  $\lg f_{O_2}$  [82].

и  $\lg f_{S_2} = 0$ . Поскольку пирротин имеет некоторую склонность к образованию твердых растворов, изменение состава расплава будет происходить по искривленному пути в направлении к коктетической кривой (кривой вычитания) пирротин—магнетит. Пирротин, находящийся в равновесии с жидкостью, в процессе кристаллизации несколько обогащается железом. Жидкость же в результате обеднения ее пирротинном становится более насыщенной кислородом. После достижения коктетической кривой вместе с переменным по составу пирротинном начинает кристал-

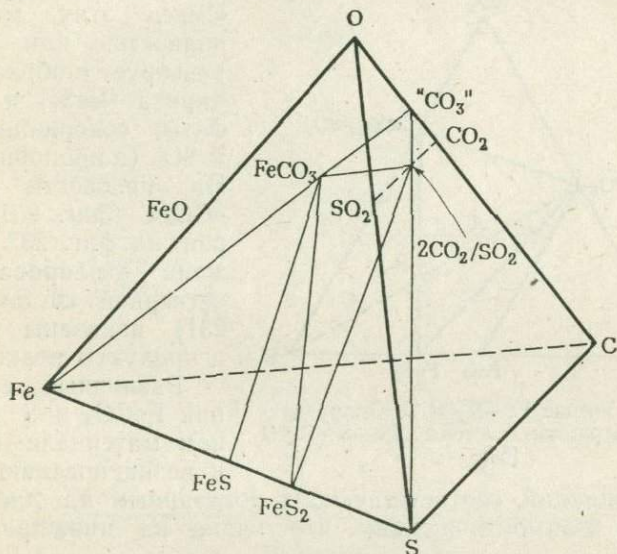
лизоваться магнетит, в то время как состав жидкости перемещается в направлении перитектики. Когда составы магнетита и пирротина попадают на двухфазную соединительную линию, на которой находится точка исходного состава *C*, исчезают последние порции жидкости. Фиг. 230 иллюстрирует состояние системы непосредственно перед окончательным затвердеванием.



Фиг. 230. Изотермическое сечение (1050 °C) части системы Fe—S—O, показывающее изменение  $\lg f_{S_2}$  и  $\lg f_{O_2}$  [82].

Совершенно иной ход кристаллизации можно наблюдать в том случае, когда летучести кислорода и серы в фазе пара, находящейся в контакте с расплавом, постоянны. При температуре 1200 °C (фиг. 228) с фазой пара, характеризующейся летучестями  $\lg f_{O_2} = -11,5$  и  $\lg f_{S_2} = 0$ , ассоциируется расплав, состав которого отвечает положению точки *D*. Охлаждение до 1120 °C при постоянных значениях летучести кислорода и серы вызывает смещение состава жидкости до точки *C* (фиг. 229), где начина-

ется кристаллизация пирротина. Так как это единственная точка в системе, в которой жидкость и пирротин сосуществуют с фазой пара, характеризующейся летучестью  $\lg f_{S_2} = 0$  и  $\lg f_{O_2} = -11,5$ , кристаллизация должна полностью завершиться в данной точке и при данной температуре. Поскольку точка *C* лежит в поле первичной кристаллизации пирротина, последний будет являться единственным продуктом кристаллизации, протекающей изотермично. В течение этого процесса состав жидкости должен оставаться в точке *C*, поэтому кристал-

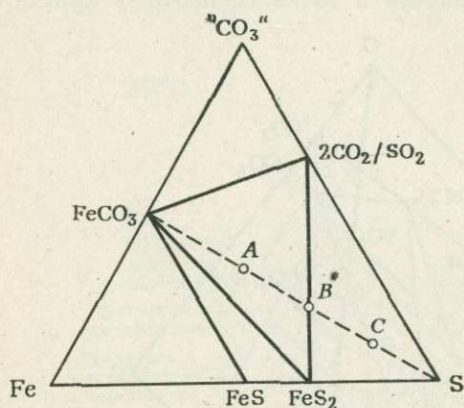


Фиг. 231. Некоторые равновесные взаимоотношения в системе Fe—S—C—O при температуре от 100 до 300 °C [68].

лизация пирротина сопровождается потерей жидкостью кислорода. Эти ограничения приводят к постепенному уменьшению количества жидкости вплоть до ее полной кристаллизации. Во время кристаллизации валовой состав конденсированных фаз (жидких и твердых) смещается от точки *C* к точке состава образующегося пирротина. После завершения кристаллизации оставшиеся неиспользованными компоненты исходной жидкости переходят в фазу пара.

Результаты изучения влияния  $SiO_2$  на поведение системы FeS—FeO— $Fe_3O_4$  при температурах ликвидуса недавно опубликованы Мак-Лином [77], который исследовал характер взаимоотношений между сульфидными расплавами и силикатными магмами.

В связи с тесной ассоциацией сульфидных руд с карбонатными породами важное практическое значение имеют наблюдения Куллеруда [68], относящиеся к влиянию серы на различные карбонаты. Карбонаты и сера вступали в реакцию в кварцевой пробирке в условиях вакуума. Чтобы избежать термического разложения карбонатных минералов и в то же время приблизиться к температурным условиям рудообразования, эксперименты проводились при температурах от 100 до 300 °С. Сидерит  $\text{Fe}(\text{CO}_3)$  и сера входят в состав четверной системы

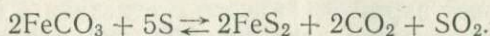


Фиг. 232. Сечение  $\text{Fe-S-«CO}_3\text{»}$  тетраэдрической диаграммы системы  $\text{Fe-S-C-O}$  [68].

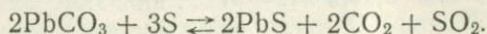
Различные соотношения  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{S}$  в исходном материале приводят к возникновению различных ассоциаций, соответствующих показанным на диаграммах фазовым взаимоотношениям, что видно на нижеприведенной таблице:

Состав	Продукты
A	$\text{FeCO}_3, \text{FeS}_2, 2\text{CO}_2/\text{SO}_2$
B	$\text{FeS}_2, 2\text{CO}_2/\text{SO}_2$
C	$\text{FeS}_2, 2\text{CO}_2/\text{SO}_2, \text{S}$

При этом имеет место реакция



Реакция церуссита ( $\text{PbCO}_3$ ) с серой приводит к образованию галенита ( $\text{PbS}$ ),  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ :

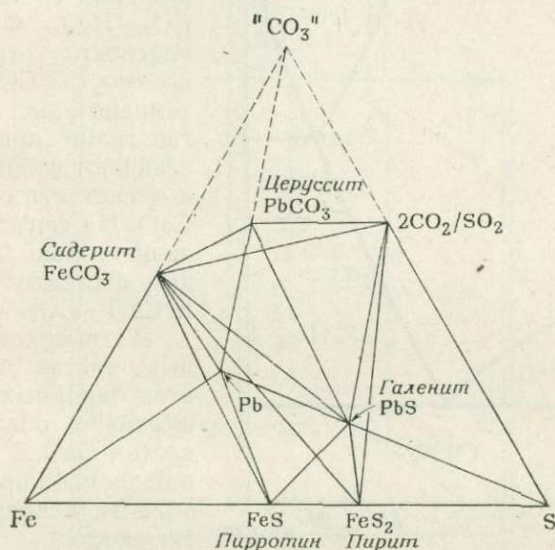


$\text{Fe-S-C-O}$  (фиг. 231). Смесь этих минералов полностью или частично реагирует с образованием пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и газовой фазы, содержащей  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  (в пропорции 2 : 1). На плоскости  $\text{Fe-S-«CO}_3\text{»}$  (фиг. 231), которая на фиг. 232 изображена изолированной от четверной системы (фиг. 231), показаны реагенты и продукты реакций.

Различные соотношения  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{S}$  в исходном материале приводят к возникновению различных

Продукты реакций  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{PbCO}_3$  с S показаны на тетраэдрической диаграмме Fe—Pb—S—«CO<sub>3</sub>» (фиг. 233), которая отражает равновесные соотношения до температуры по крайней мере 400 °С. Из этой диаграммы видно, что церуссит и пирротин несовместимы и, будучи смешаны в отношении 1 : 1, реагируют с образованием сидерита и галенита. Подобным же образом в результате реакции церуссита и пирита могут образоваться сидерит, галенит и газовая фаза.

Интерес исследователей к карбонатным магмам и метаморфизму осадков, обогащенных карбонатным материалом, привел

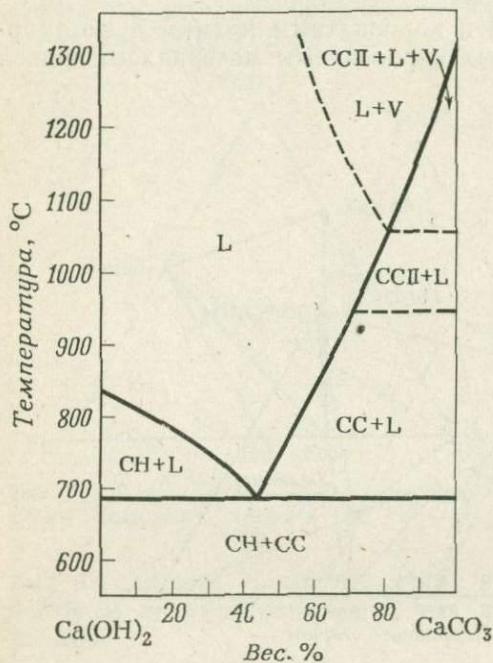


Фиг. 233. Фазовые взаимоотношения в системе Fe—Pb—S—«CO<sub>3</sub>» при температуре ниже 400 °С [68].

к изучению ряда систем, содержащих одновременно CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Одной из наиболее важных систем этого типа является исследованная Уилли и Таттлом [138] система CaO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. Две ее пограничные системы CaO—H<sub>2</sub>O и CaO—CO<sub>2</sub> обсуждались ранее (см. фиг. 157 и 194). Третья пограничная система H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> представляет собой гомогенный пар. Портландит Ca(OH)<sub>2</sub> и кальцит CaCO<sub>3</sub> принадлежат пограничным системам. Кальцит плавится инконгруэнтно с образованием жидкости и пара (при давлении 1000 бар, применявшемся в данном исследовании), что говорит о псевдобинарном характере разреза Ca(OH)<sub>2</sub>—CaCO<sub>3</sub> (фиг. 234). Составы жидкости и пара, показанные на фиг. 234, мы уже имели возможность видеть на фиг. 194 (бинарная

система  $\text{CaO}-\text{CO}_2$ ). Поле кальцита II наблюдается при температуре выше  $945^\circ\text{C}$ . Эту фазу невозможно получить с помощью закалки, она испытывает лишь незначительные структурные изменения и не оказывает заметного влияния на положение поверхности ликвидуса.

Природа тройной системы может быть выявлена при рассмотрении изобарической призмы температура—состав.



Фиг. 234. Псевдобинарная система  $\text{CaCO}_3-\text{Ca}(\text{OH})_2$  при давлении 1000 бар [138].

$\text{CC}-\text{CaCO}_3$ ;  $\text{CH}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; L — жидкость; V — пар.

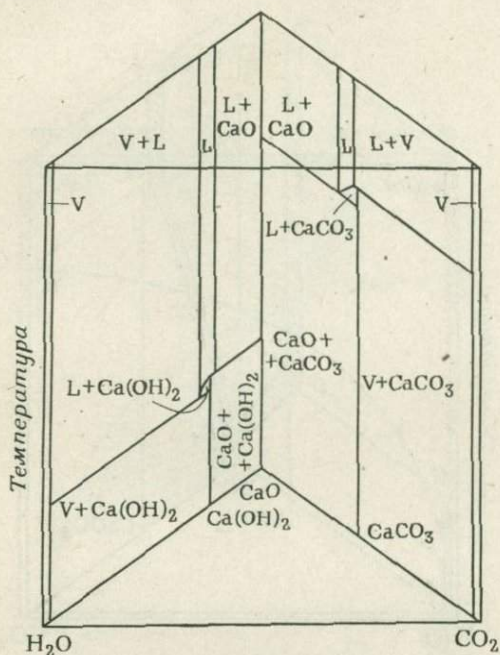
представляет собой тонкую вертикальную пластину вдоль фронтальной плоскости призмы; это означает, что в пару любого состава может растворяться лишь незначительное количество  $\text{CaO}$ . Линии  $HF$  и  $GF$ , находящиеся на задней поверхности области пара, определяют состав пара, сосуществующего с различными жидкостями при минимальной температуре. Область жидкости на диаграмме заштрихована. Между этой почти вертикальной призмой жидкости и тонкой пластиной пара расположена обширная область сосуществования жидкости и пара. На фиг. 237 показана серия двухфазных соединительных линий жидкость—пар. Они определяют состав пара, существующего в равновесии

На фиг. 235 показана часть такой призмы. В основании ее находится треугольник составов  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Фронтальная плоскость отражает зависимость  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  от температуры, а две другие грани призмы представляют собой пограничные системы, содержащие  $\text{CaO}$ . На фиг. 235 изображены только две бинарные системы:  $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}-\text{CO}_2$ .

В высокотемпературных частях каждой из этих бинарных систем существуют области: жидкость +  $\text{CaO}$ , жидкость + пар и пар. Эти области непрерывно протягиваются от одной  $\text{CaO}$ -содержащей бинарной системы до другой, пересекая тройную систему (фиг. 236). Область существования пара пред-



с жидкостями, находящимися на пограничных кривых  $DE_1$  и  $AE_1$  в основании поля жидкости. Составы сосуществующих жидкости и пара можно определить с помощью проекции пограничных кривых  $DE_1$  и  $AE_1$  и кривых состава пара  $GF$  и  $HF$  на одну и ту же двумерную систему координат. На фиг. 238 изображена проекция этих кривых из температурной оси CaO на фронтальную плоскость призмы (а именно на плоскость  $H_2O-CO_2$  —

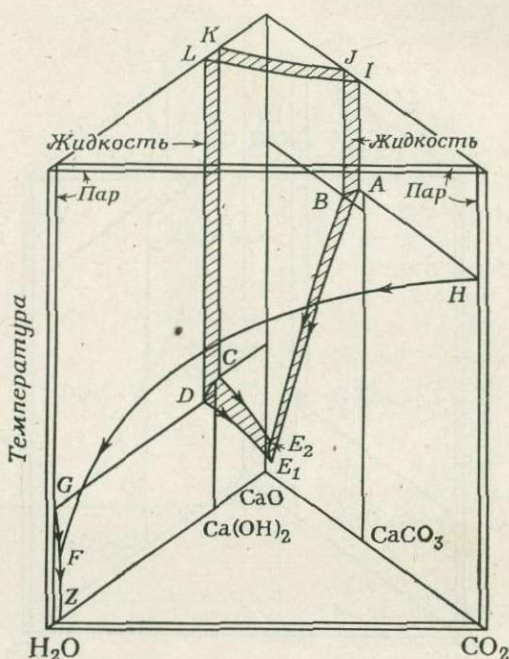


Фиг. 235. Стабильные взаимоотношения в пределах бинарных плоскостей  $CaO-H_2O$  и  $CaO-CO_2$  призматической диаграммы температура — состав системы  $CaO-CO_2-H_2O$  при давлении 1000 бар [138].

температура). Кривые  $HF$  и  $GF$  соответствуют составам фаз пара, а  $DE_1$  и  $AE_1$  — составам жидкостей, существующих вдоль пограничных кривых. Составы сосуществующих жидкости и пара могут быть определены для любой выбранной температуры. Так, при  $1000^\circ C$  жидкость, содержащая  $CO_2$  и  $H_2O$  в отношении  $75 : 25$ , сосуществует с паром, содержащим  $CO_2$  и  $H_2O$  в отношении  $20 : 80$ .

Рассмотрим различные пути кристаллизации в этой системе. На фиг. 239 показан изобарический треугольник составов с полями первичной кристаллизации фаз и пограничными кривыми. Поля первичной кристаллизации, обозначенные  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$

и  $\text{CaCO}_3$ , представляют собой температурные поверхности, вдоль которых эти твердые фазы могут кристаллизоваться из расплава. Самым широким является поле жидкость + пар, пересеченное серией соединительных двухфазных линий сосуществующих пара и жидкости, находящихся при минимальной температуре; они идентичны двухфазным линиям, показанным на фиг. 237. Пограничные кривые  $DE_1$  и  $AE_1$  определяют со-



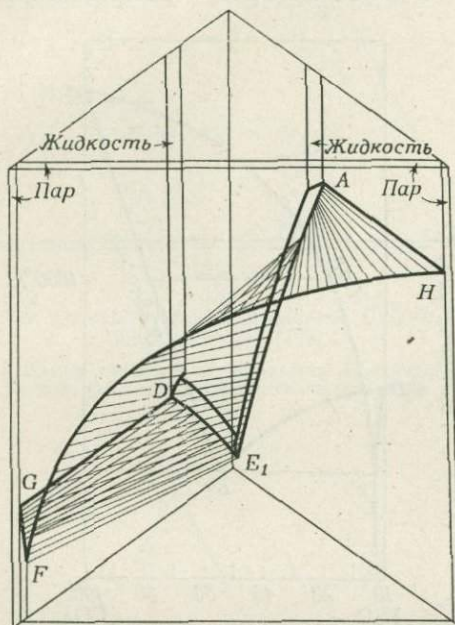
Фиг. 236. Призматическая диаграмма системы  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , на которой показана конфигурация объема жидкости.

Обедненная  $\text{CaO}$  жидкость при минимальной температуре (кривые  $DE_1$  и  $E_1A$ ) сосуществует с паром (кривые  $GF$  и  $FH$  соответственно).

ставы жидкостей, сопряженных с твердой фазой и паром, в отличие от обычных пограничных кривых, например  $E_1E_2$ ,  $CE_2$  и  $E_2B$ , которые отражают состояние равновесия между жидкостью и двумя твердыми фазами.

На фиг. 240 показана часть этой же диаграммы, для наглядности увеличенная с некоторым искажением. Для того чтобы обозначить пограничные кривые, воспользуемся правилом Алькемаде и правилом касательной. Из жидкости  $K$ , фигуративная точка которой попадает в поле первичной кристаллизации  $\text{CaCO}_3$ , при охлаждении вначале будет кристаллизоваться  $\text{CaCO}_3$ .

При этом состав жидкости, изменяясь по направлению от  $\text{CaCO}_3$ , пересечет пограничную кривую между точками  $E_1$  и  $E_2$  в точке перегиба  $L$ . Здесь при постоянной температуре будет происходить совместная кристаллизация  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , пока не исчезнет весь расплав. Другая жидкость, состав которой отвечает положению точки  $M$ , при охлаждении образует  $\text{CaCO}_3$ , непрерывно изменяя свой состав до точки  $N$  на пограничной кривой;

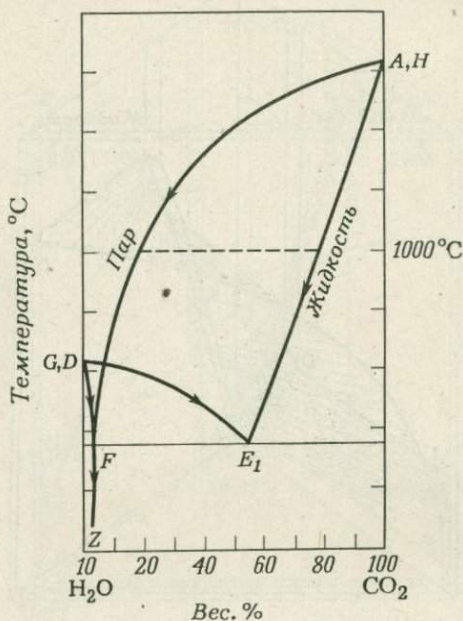


Фиг. 237. Соединительные линии, характеризующие состав сосуществующих жидкости  $DE_1A$  и пара  $GFH$  в системе, изображенной на фиг. 235 и 236.

в точке  $N$  начинается совместная кристаллизация  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$ , сопровождающаяся перемещением состава жидкости вдоль пограничной кривой до точки  $E_2$ . В тройной эвтектической точке  $E_2$  при постоянной температуре происходит кристаллизация  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ , приводящая к исчезновению расплава. Жидкость состава  $O$  при охлаждении образует  $\text{CaCO}_3$ , смещаясь при этом в точку  $P$ . В этой точке начинается одновременная кристаллизация  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которая сопровождается перемещением жидкости в точку  $E_1$ . Здесь к двум кристаллическим фазам  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  присоединяется пар. Одновременное кипение и кристаллизация происходят при постоянной температуре до полного использования расплава. Конечными продуктами являются  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и пар, преимущественно

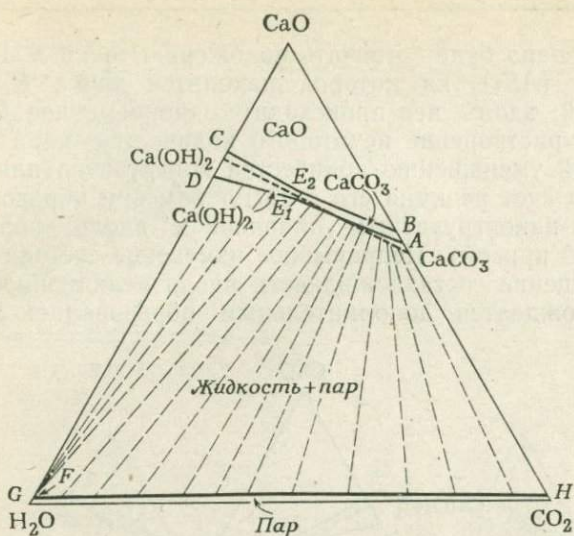
состоящий из чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . Состав пара, который можно установить с помощью соединительной линии жидкость—пар, проведенной от  $E_1$  на фиг. 239, определяется положением точки  $F$ .

Фиг. 241, показывающая тройную систему в целом, иллюстрирует последовательность кристаллизации жидкости валового состава  $Q$ . Вершины треугольника Алькемаде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и пар  $F$ , в пределах которого расположена эта точка, определяют состав конечных продуктов кристаллизации. Если бы



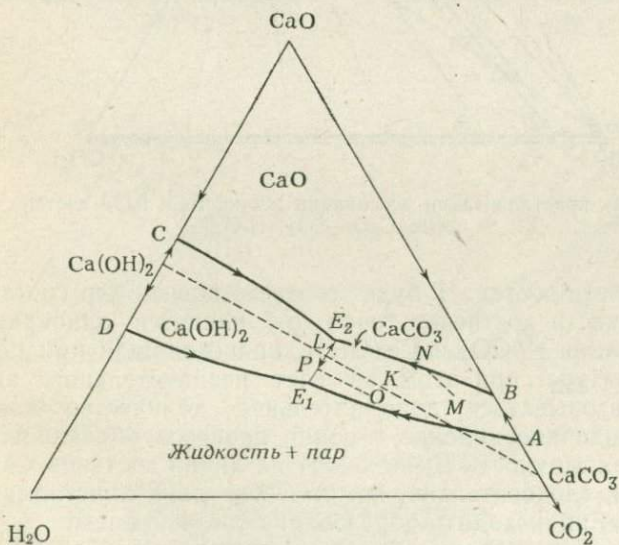
Фиг. 238. Проекция кривых состава сосуществующих жидкости и пара из ребра  $\text{CaO}$ —температура на фронтальную плоскость  $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ —температура призматической диаграммы [138].

точка  $Q$  находилась между соединительной линией  $\text{CaCO}_3$ —пар  $F$  и вершиной  $\text{CO}_2$ , то конечными продуктами кристаллизации были бы  $\text{CaCO}_3$  и пар  $F$ . В области очень высоких температур состав  $Q$  представляет собой пар (по аналогии с системой  $\text{MgO}$ — $\text{CO}_2$  на фиг. 192). Хотя и нет сведений о составах жидкости и пара для температур выше пограничной кривой, можно предположить, что охлаждение пара приведет к возникновению жидкой фазы; дальнейшее охлаждение будет сопровождаться непрерывным увеличением различия в составе жидкости и пара, пока жидкость не достигнет точки  $R$  на пограничной кривой. Соединительные линии показывают, что состав сосуществую-



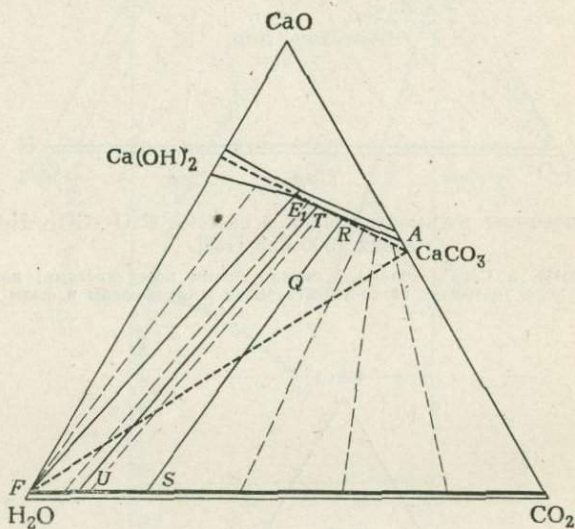
Фиг. 239. Равновесные взаимоотношения в системе  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при давлении 1000 бар [138].

Поля  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$  являются ликвидусными поверхностями; наибольшее по площади поле указывает на сосуществование жидкой фазы и фазы пара.



Фиг. 240. Пограничные кривые и пути кристаллизации в обогащенной  $\text{CaO}$  части системы  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  [138].

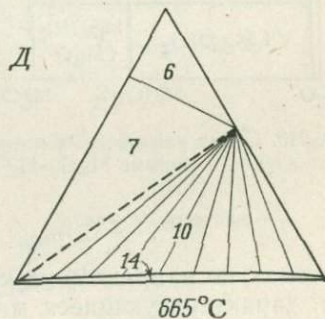
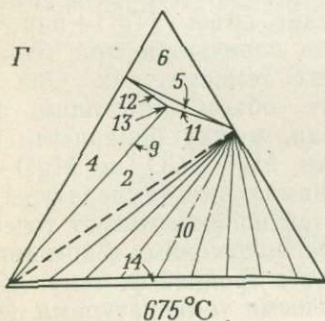
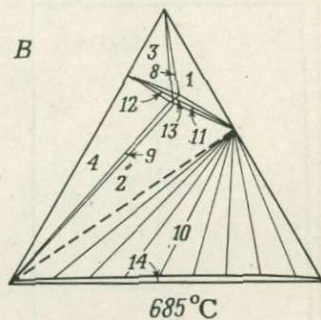
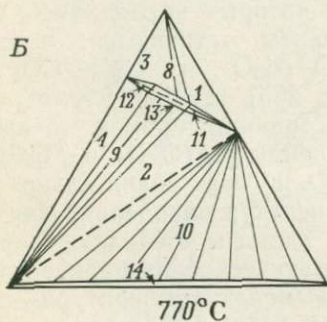
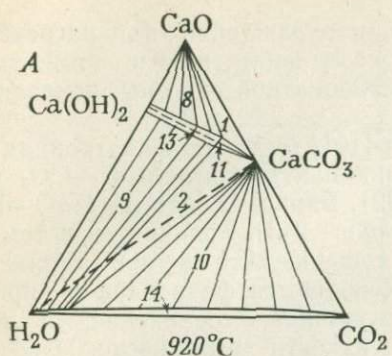
щего с нею пара будет отвечать положению точки *S*. Пограничная кривая ( $AE_1$ ), на которой находится точка *R*, является реакционной; вдоль нее происходит одновременное выделение кальцита и растворение некоторого количества пара (процесс, аналогичный уменьшению количества конгруэнтно плавящегося вещества за счет реакции его с расплавом при образовании соединения с инконгруэнтным плавлением вдоль «нормальной» реакционной кривой). Непрерывное изменение состава пара вызывает смещение состава жидкости вдоль реакционной кривой, что сопровождается дополнительным образованием кальцита



Фиг. 241. Путь кристаллизации ассоциации жидкости и пара состава *Q* в системе  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

(т. е. жидкости состава *T* будет соответствовать пар состава *U*). Когда жидкость достигнет точки  $E_1$ , начнется одновременная кристаллизация  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , происходящая при постоянной температуре; при этом за счет незначительного кипения будет образовываться дополнительное количество пара состава *F*. Подобное кипение в конце процесса объясняется тем, что конечная жидкость  $E_1$  не лежит на линии составов  $\text{CaCO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2$ , и, следовательно, помимо этих двух кристаллических фаз, должно происходить образование третьей фазы.

Другой метод изучения фазовых взаимоотношений в этой системе, который состоит в использовании изобарно-изотермических сечений (фиг. 242), был применен Уилли и Таттлом [138]. Поместив точку состава на все такие сечения, можно просле-

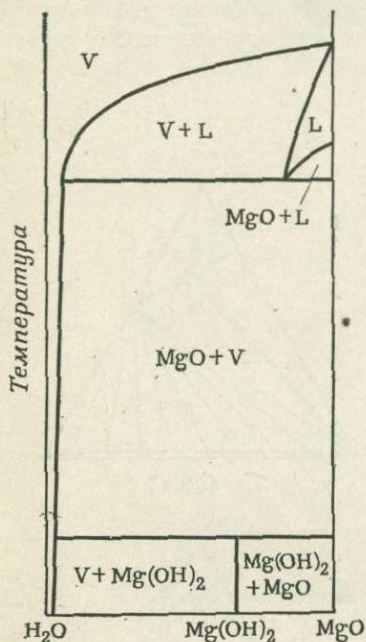


Фиг. 242, А—Д. Изобарно-изотермические разрезы системы CaO—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при давлении 1000 бар [138].

1 — CaO+жидкость+CaCO<sub>3</sub>; 2 — CaCO<sub>3</sub>+жидкость+пар; 3 — CaO+жидкость+Ca(OH)<sub>2</sub>;  
4 — Ca(OH)<sub>2</sub>+жидкость+пар; 5 — CaCO<sub>3</sub>+Ca(OH)<sub>2</sub>+жидкость; 6 — CaO+CaCO<sub>3</sub>+Ca(OH)<sub>2</sub>;  
7 — CaCO<sub>3</sub>+Ca(OH)<sub>2</sub>+пар; 8 — CaO+жидкость; 9 — жидкость+пар; 10 — CaCO<sub>3</sub>+пар; 11 —  
CaCO<sub>3</sub>+жидкость; 12 — Ca(OH)<sub>2</sub>+жидкость; 13 — жидкость; 14 — пар.

дить реакции, происходящие при охлаждении или нагревании системы, анализируя фазовые ассоциации вблизи этой точки (как было сделано ранее для карбонатной системы, показанной на фиг. 200).

Уолтером, Уилли и Таттлом [131] была изучена тройная система  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Пограничная система  $\text{MgO}-\text{CO}_2$  рассматривалась ранее (см. фиг. 192). Бинарная система  $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$



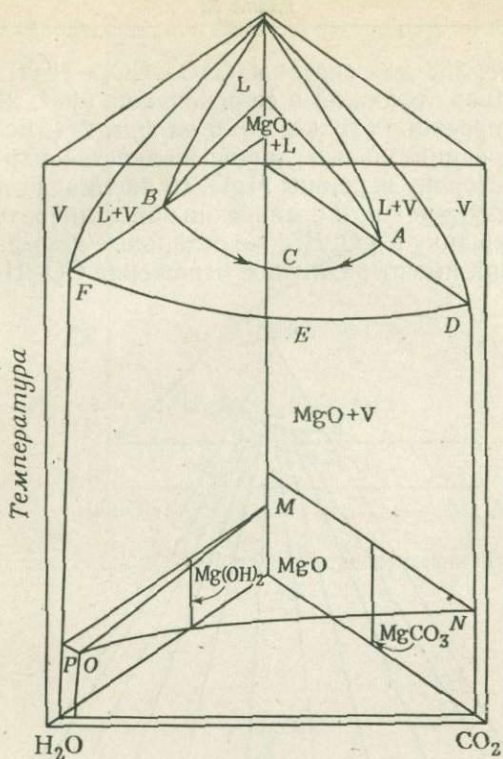
Фиг. 243. Схема равновесных взаимоотношений в системе  $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$  [131].

L — жидкость; V — пар.

(фиг. 243) подобна ей в том отношении, что в ней также наблюдаются фаза пара и промежуточное соединение, а поле жидкости ограничено. Обе эти системы в условиях давлений, при которых проводились эксперименты, отличаются от систем  $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}-\text{CO}_2$  (см. фиг. 235) тем, что температуры диссоциации промежуточных соединений  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgCO}_3$  на  $\text{MgO}$  и пар значительно ниже температур плавления. Для тройной системы это иллюстрируется схематической изобарической диаграммой температура—состав (фиг. 244). Большую часть центральной области диаграммы занимает объем  $\text{MgO}$ +пар. Жидкость появляется при более высоких температурах. Она занимает объем, имеющий форму клина, между бинарными системами  $\text{MgO}-\text{CO}_2$  и  $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$ . Минимальные температуры жидкостей понижаются от точек A и B, расположенных в пограничных

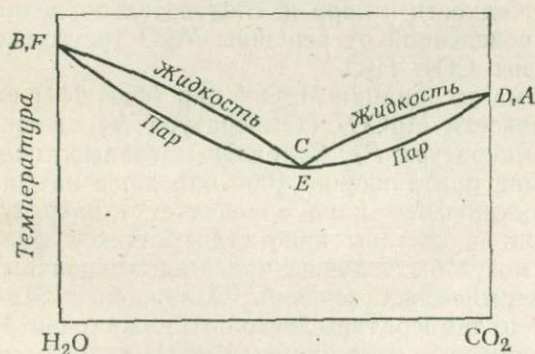
системах по направлению к точке C в тройной системе. Жидкости, характеризующиеся минимальными температурами (ACB), могут сосуществовать с  $\text{MgO}$  и паром, состав которого определяется кривой DEF. Так как наклон кривой состава пара DEF отличается от наклона кривой состава жидкости ACB, то сосуществующие жидкость и пар будут иметь различные отношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ . Другими словами, промежуточные вертикальные сечения температура—состав, проведенные через ось  $\text{MgO}$ —температура, не являются бинарными. Это можно продемонстрировать (фиг. 245) с помощью проекции кривых жидкости ACB и пара DEF на фронтальную плоскость призмы (как это было





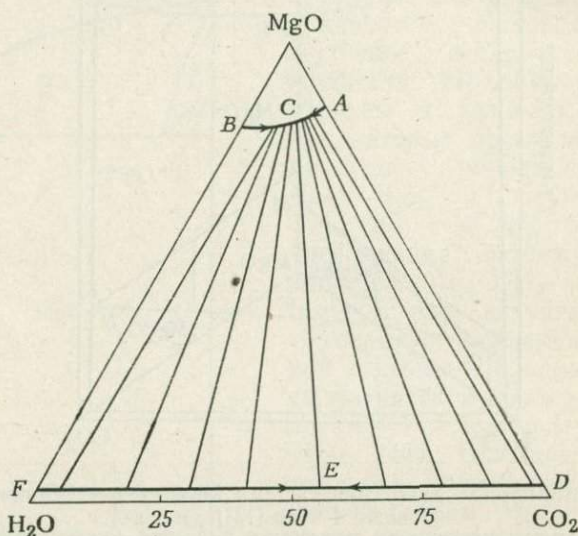
Фиг. 244. Призматическая диаграмма системы  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при давлении ниже 4 кбар [131].

Кривая  $ACB$  показывает минимальные температуры жидкостей, сосуществующих с паром  $DEF$ .  $L$  — жидкость;  $V$  — пар.



Фиг. 245. Проекция кривых состава сосуществующих жидкости и пара на плоскость  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  — температура призматической диаграммы системы  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  [131].

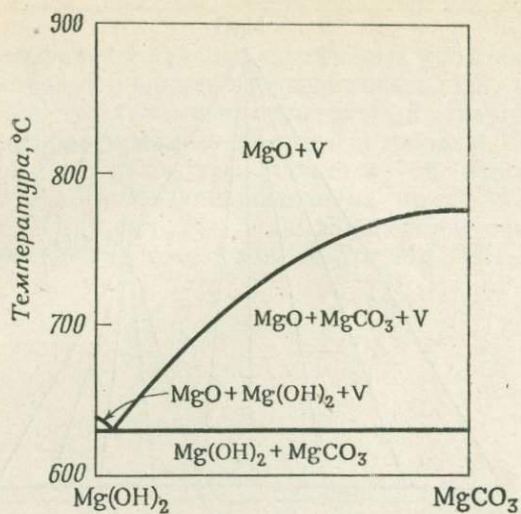
сделано на фиг. 238 для системы  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ) или на треугольник составов, лежащий в ее основании (фиг. 246). Обозначения на этих проекциях те же, что и на фиг. 244. Если проекции двухфазных соединительных линий жидкость—пар (фиг. 246) продолжить в сторону вершины  $\text{MgO}$ , то лишь одна из них ( $CE$ ), соответствующая жидкости с минимальной температурой состава  $C$ , попадет в вершину  $\text{MgO}$ . Все же остальные двухфазные соединительные линии имеют различное отношение  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  для сосу-



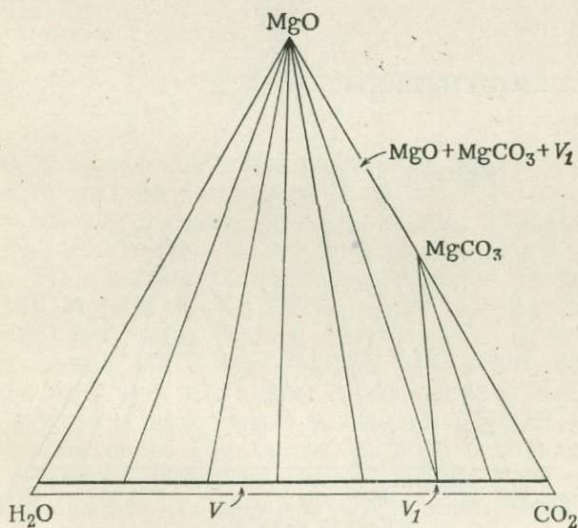
Фиг. 246. Соединительные линии жидкость—пар в системе  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

ществующих жидкости и пара и, следовательно, не могут лежать на прямой, проведенной от вершины  $\text{MgO}$  треугольника составов до стороны  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

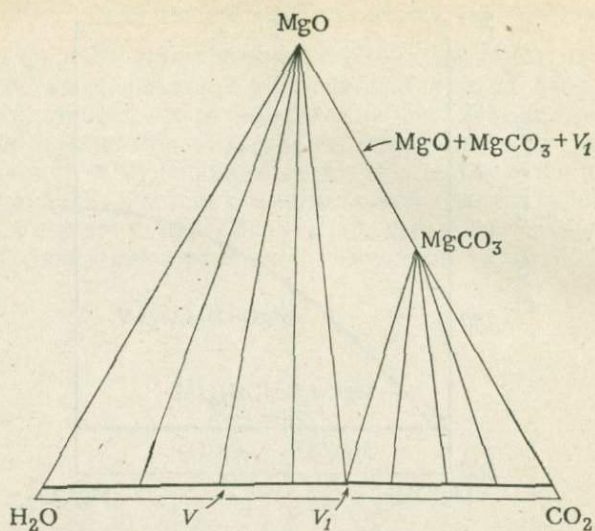
Ниже объема ассоциации  $\text{MgO} + \text{пар}$  (фиг. 244) проявляется объем стабильности  $\text{MgCO}_3$  (температура  $N$ ), а затем объем  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (температура  $P$ ). Стабильные взаимоотношения этих двух соединений при давлении 1000 бар даны на фиг. 247. Отметим, что состав фазы пара определяет температуру начала кристаллизации и составы кристаллизующихся фаз. Тройные соотношения могут быть лучше продемонстрированы на серии изобарно-изотермических сечений. Охлаждение  $\text{MgO}$  и пара, богатого  $\text{CO}_2$ , до температуры несколько ниже точки  $N$  (фиг. 244) приводит к появлению ассоциации  $\text{MgCO}_3$  и пара, состав которого может изменяться от почти чистого  $\text{CO}_2$  до точки  $V_1$  (фиг. 248). Состав пара, сосуществующего с  $\text{MgO}$ , изменяется от почти чистой  $\text{H}_2\text{O}$  до  $V_1$ . Составы сосуществующих твердых



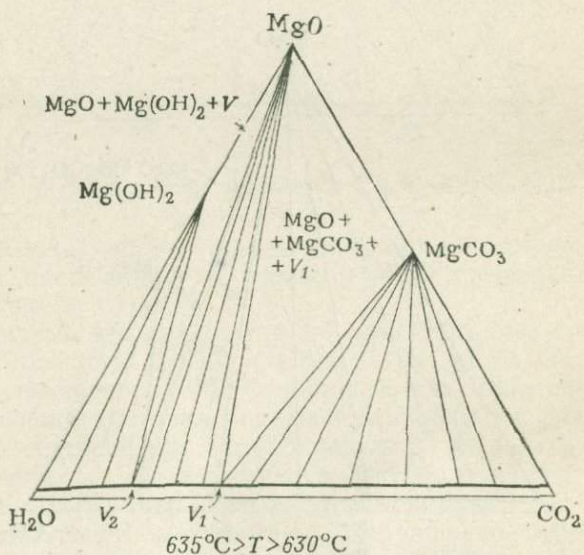
Фиг. 247. Система  $\text{MgCO}_3$ — $\text{Mg(OH)}_2$  при давлении 1000 бар [131].  
V — пар.



Фиг. 248. Схематическое изотермическое сечение системы  $\text{MgO}$ — $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  (фиг. 244) при давлении 1 кбар, пересекающее ось температур непосредственно под точкой N.

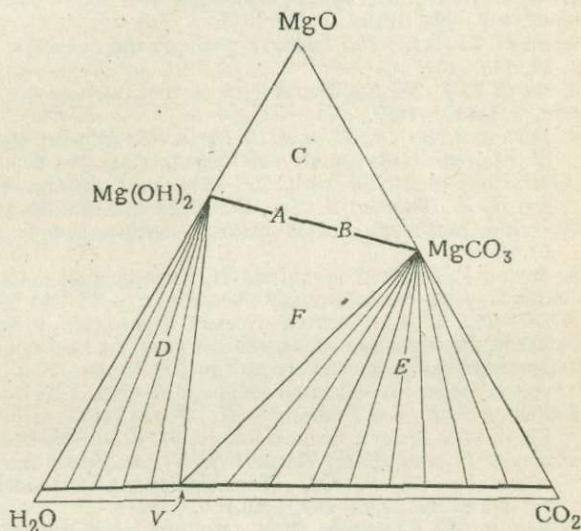


Фиг. 249. Схематическое изотермическое сечение системы  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (фиг. 244) при давлении 1 кбар, пересекающее ось температур несколько выше точки  $P$ .



Фиг. 250. Схематическое изотермическое сечение системы  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (фиг. 244) при давлении 1 кбар, пересекающее ось температур между 630 и 635°C [131].

фаз и пара соединены пучком двухфазных соединительных линий. Пар состава  $V_1$  может сосуществовать как с  $MgO$ , так и с  $MgCO_3$ , на что указывает трехфазный треугольник. При охлаждении до более низких температур область состава пара, сосуществующего с  $MgCO_3$ , увеличивается (см. положение точки  $V_1$  на фиг. 249). Изменение положения точки  $V_1$  происходит вдоль линии  $NO$  на фиг. 244. При дальнейшем снижении температуры появляется поле стабильности  $Mg(OH)_2$ , показанное



Фиг. 251. Схематическое изотермическое сечение системы  $MgO-CO_2-H_2O$  (фиг. 244) при давлении 1 кбар для температуры ниже  $600^\circ C$  [131].

на фиг. 250. Это соединение может сосуществовать с фазой пара ограниченного состава (от чистой  $H_2O$  до  $V_2$ ), что иллюстрируется вторым трехфазным треугольником, характеризующим равновесные взаимоотношения ассоциации  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$  и пара  $V_2$ . При дополнительном охлаждении (ниже точки  $O$  на фиг. 244)  $MgCO_3$  и  $Mg(OH)_2$  могут сосуществовать без избытка  $MgO$  или пара (как в точках  $A$  и  $B$  на фиг. 251). Линия Алькемаде  $Mg(OH)_2-MgCO_3$  исключает возможность присутствия  $MgO$  вместе с паром. Добавление к  $MgO$  пара вызывает образование некоторых количеств  $Mg(OH)_2$  и  $MgCO_3$  (точка  $C$ ); избыточное количество пара в ассоциации с  $MgO$  (точки  $D$ ,  $E$  или  $F$ ) приводит к исчезновению  $MgO$  и образованию сосуществующих с паром  $Mg(OH)_2$ , либо  $MgCO_3$ , либо их обоих.

К сожалению, за пределами данной книги остались многие важные для геологии системы, в частности такие, как  $CaO-MgO-CO_2-H_2O$  [134] и  $CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$  [135, 136, 134].

## Список литературы

1. *Andersen O.*, The system anorthite—forsterite—silica, *Am. J. Sci.*, 4th Ser., **39**, 407—454, 1915.
2. *Barth T. F. W.*, The feldspar geologic thermometer, *Neues Jahrb. Min. Abh.*, **82**, 143—154, 1951.
3. *Barth T. F. W.*, Additional data for the two-feldspar geothermometer, *Lithos*, **1**, 305—306, 1968.
4. *Barton P. B., Jr., Skinner B. J.*, Sulfide mineral stabilities, in Hubert Lloyd Barnes, ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 236—333, 1967. (Имеется русский перевод: *Бартон П. Б., Скиннер Б. Дж.*, Устойчивость сульфидных минералов, сб. «Геохимия гидротермальных рудных месторождений», изд-во «Мир», 211—285, 1970.)
5. *Barton P. B., Jr., Toulmin P.*, III, Experimental determination of the reaction chalcocopyrite + sulfur = pyrite + bornite from 350° to 500° C, *Econ. Geology*, **59**, 747—752, 1964. (Имеется русский перевод: *Бартон П. Б., Тулмин П. III*, Экспериментальные исследования реакции халькопирит + сера = пирит + борнит при температурах от 350 до 500 °C, сб. «Термодинамика постмагматических процессов», изд-во «Мир», 230—238, 1968.)
6. *Barton P. B., Jr., Toulmin P.*, III, Phase relations involving sphalerite in the Fe—Zn—S system, *Econ. Geology*, **61**, 815—849, 1966. (Имеется русский перевод: *Бартон П. Б., Тулмин П. III*, Фазовые отношения сфалерита в системе Fe—Zn—S, Сб. «Термодинамика постмагматических процессов», изд-во «Мир», 238—289, 1968.)
7. *Bell P. M., Roseboom E. H.*, Melting relationships of jadeite and albite to 45 kilobars with comments on the melting behavior of binary systems at high pressures, in *Papike J. J.*, ed., *Pyroxenes and amphiboles: crystal chemistry and phase petrology*, Mineralogical Soc. America Special Paper, № 2, 151—161, 1969.
8. *Бергман А. Г., Дергунов Е. П.*, Диаграмма плавкости системы LiF—NaF—MgF<sub>2</sub>, ДАН АН СССР, нов. сер., **31**, № 8, 754—755, 1941.
9. *Berman R., Simon F. E.*, The graphite-diamond equilibrium, *Z. Elektrochem.*, **59**, 333—338, 1955.
10. *Boettcher A. L., Wyllie P. J.*, Hydrothermal melting curves in silicate water systems at pressures greater than 10 kilobars, *Nature*, **215**, 572—573, 1967.
11. *Boettcher A. L., Wyllie P. J.*, Phase relationships in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O to 35 kilobars pressure, *Am. Jour. Sci.*, **267**, 875—909, 1969.
12. *Boorman R. S.*, Subsolvus studies in the ZnS—FeS—FeS<sub>2</sub> system, *Econ. Geology*, **62**, 614—631, 1967.
13. *Bowen N. L.*, The melting phenomena of the plagioclase feldspars. *Am. Jour. Sci.*, **35**, 4th Series, 577—599, 1913.
14. *Bowen N. L.*, The crystallization of haplobasaltic, haplodioritic, and related magmas, *Am. Jour. Sci.*, **40**, 4th Series, 161—185, 1915.
15. *Bowen N. L.*, The evolution of the igneous rocks, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1928. (Reprinted by Dover Publications, New York, 1956.) (Имеется русский перевод: *Боуэн Н. Л.*, Эволюция изверженных пород, ОНТИ, 1934.)

16. Bowen N. L., Andersen O., The binary system  $MgO-SiO_2$ , Am. Jour. Sci., 4th Series, **37**, 487—500, 1914.
17. Bowen N. L., Tuttle O. F., The system  $MgO-SiO_2-H_2O$ , Geol. Soc. America Bull., **60**, 439—460, 1949. (Имеется русский перевод: Боуэн Н. Л., Таттл О. Ф., Система  $MgO-SiO_2-H_2O$ , сб. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». Издательский центр «ИГиЛ», 23—48, 1950.)
18. Boyd F. R., England J. L., Some effects of pressure on phase relations in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , Annual Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book, **62**, 121—124, 1963.
19. Boyd F. R., England J. L., The rhombic enstatite-clinoenstatite inversion, Annual Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book, **64**, 117—120, 1965. (Имеется русский перевод: Бойд Ф. Р., Ингленд Дж. Л., Инверсия ромбического энстатит—клиноэнстатит, Грин Д., Рингвуд А., Петрология верхней мантии, изд-во «Мир», 1968.)
20. Boyd F. R., MacGregor I. D., Ultramafic rocks, Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book, **63**, 152—156, 1964. (Имеется русский перевод: Бойд Ф. Р., Мак-Грегор И. Д., Ультраосновные породы, Грин Д., Рингвуд А., Петрология верхней мантии, изд-во «Мир», 1968.)
21. Bridgman P. W., Water in the liquid and five solid forms, under pressure, Proc. Am. Acad. Arts Sci., **47**, 441—558, 1912.
22. Bridgman P. W., The physics of high pressure, G. Bell and Sons, Ltd., London, 1958.
23. Buckley H. E., Crystal growth, John Wiley and Sons, New York, 1951.
24. Bundy F. P., Melting point of graphite at high pressure: heat of fusion, Science, **137**, 1055—1057, 1962.
25. Bundy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H., Jr., Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond, Jour. Chem. Physics, **35**, 383—391, 1961.
26. Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. H., Jr., Man-made diamonds, Nature, **176**, 51—55, 1955.
27. Chernyshev L. V., Anfilogov V. N., Subsolidus phase relations in the  $ZnS-FeS-FeS_2$  system, Econ. Geology, **63**, 841—847, 1968.
28. Clark S. P. Jr., Schairer J. F., de Neufville J., Phase relations in the system  $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$  at low and high pressure, Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book, **61**, 59—68, 1962.
29. Dacheville F., Roy R., High pressure studies of the system  $Mg_2GeO_4-Mg_2SiO_4$  with special reference to the olivine-spinel transition, Am. Jour. Sci., **258**, 225—246, 1960.
30. Darken L. S., Melting points of iron oxides on silica, phase equilibria in the system  $Fe-Si-O$  as a function of gas composition and temperature, Jour. Am. Chem. Soc., **70**, 2046—2053, 1948.
31. Darken L. S., Gurry R. W., The system iron—oxygen, I. The wüstite field and related equilibria, Jour. Am. Chem. Soc., **67**, 1398—1412, 1945.
32. Darken L. S., Gurry R. W., The system iron—oxygen, II. Equilibria and thermodynamics of liquid oxides and other phases, Jour. Am. Chem. Soc., **68**, 798—816, 1946.
33. Eitel W., Silicate melt equilibria, Rutgers Univ. Press, New Brunswick, New Jersey, 1951.
34. Eitel W., Silicate Science, III, Dry silicate systems, Academic Press, New York, 1965.
35. Eitel W., Silicate Science, IV, Hydrothermal silicate systems, Academic Press, New York, 1966.
36. Ernst W. G., Stability relations of magnesioriebeckite, Geochim. Cosmochim. Acta, **19**, 10—40, 1960.
37. Ernst W. G., Amphiboles, Springer-Verlag, New York, **125**, 1968.
38. Eugster H. P., Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressure, Jour. Chem. Phys., **26**, 1760—1761, 1957.

39. *Eugster H. P.*, Reduction and oxidation in metamorphism, in *Abelson P. H.*, ed., *Researches in geochemistry*, John Wiley and Sons, New York. 397—426, 1959. (Имеется русский перевод: *Югстер Г. П.*, Реакции восстановления и окисления при метаморфизме горных пород, сб. «Геохимические исследования», Издательлит, 495—527, 1961.)
40. *Eugster H. P.*, *Wones D. R.*, Stability relations of the ferruginous biotite, annite, *Jour. Petrology*, 3, 82—125, 1962.
41. *Fawcett J. J.*, *Yoder H. S., Jr.*, Phase Relations of chlorites in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , *Am. Mineralogist*, 51, 333—380, 1966.
42. *Franco R. R.*, *Schairer J. F.*, Liquidus temperatures in mixtures of the feldspars of soda, potash, and lime, *Jour. Geology*, 59, 259—267, 1951.
43. *Fyfe W. H.*, Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region, *Jour. Geology*, 68, 553—566, 1960.
44. *Garrels R. M.*, *Christ C. L.*, *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York, 1965. (Имеется русский перевод: *Гаррелс Р. М.*, *Крайст Ч. Л.*, Растворы, минералы, равновесия, изд-во «Мир», 1968.)
45. *Gentile A. L.*, *Foster W. R.*, Calcium hexaluminate and its stability relations in the system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , *Jour. Am. Cer. Soc.*, 46, 74—76, 1963.
46. *Gibbs J. W.*, *The scientific papers of J. Millard Gibbs*, 2 vols, Dover Publications, New York, 1961.
47. *Goldsmith J. R.*, *Graf D. L.*, The system  $CaO-MnO-CO_2$ ; solid solution and decomposition relations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11, 310—334, 1957.
48. *Goldsmith J. R.*, *Graf D. L.*, Subsolidus relations in the system  $CaCO_3-MgCO_3-MnCO_3$ , *Jour. Geology*, 68, 324—335, 1960.
49. *Goldsmith J. R.*, *Heard H. C.*, Subsolidus phase relations in the system  $CaCO_3-MgCO_3$ , *Jour. Geology*, 69, 45—74, 1961.
50. *Graf D. L.*, *Goldsmith J. R.*, Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and  $CO_2$  pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7, 109—128, 1955.
51. *Green D. H.*, *Ringwood A. E.*, An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrological applications, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 767—833, 1967.
52. *Greenwood H. J.*, The system  $NaAlSi_3O_8-H_2O-Argon$ : total pressure and water pressure in metamorphism, *Jour. Geophys. Res.*, 66, 3923—3946, 1961.
53. *Greenwood H. J.*, The synthesis and stability of anthophyllite, *Jour. Petrology*, 4, 317—351, 1963.
54. *Greig J. W.*, Immiscibility in silicate melts, *Am. Jour. Sci*, 5th Ser., 13, 1—44, 1927. (Имеется русский перевод: *Грейг Дж. В.*, Явления несмешиваемости в силикатных расплавах, сб. «Классические работы по физико-химии силикатов», ОНТИ, 1937.)
55. *Greig J. W.*, *Barth T. F. W.*, The system  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (nepheline, carnegieite) —  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (albite), *Am. Jour. Sci.*, 35A, 93—112, 1938.
56. *Hamilton D. L.*, *Anderson G. M.*, Effects of water and oxygen pressures on the crystallization of basaltic magmas, in *Hess H. H.*, *Poldervaart A.*, eds., *Basalts*, Interscience, New York, 445—482, 1967.
57. *Harker R. I.*, *Tuttle O. F.*, Studies in the system  $CaO-MgO-CO_2$ , I. The thermal dissociation of calcite, dolomite, and magnesite, *Am. Jour. Sci.*, 253, 209—224, 1955a.
58. *Harker R. I.*, *Tuttle O. F.*, Studies in the system  $CaO-MgO-CO_2$ , II. Limits of solid solution along the binary join,  $CaCO_3-MgCO_3$ , *Am. Jour. Sci.*, 253, 274—282, 1955b.
59. *Herold P. G.*, *Smothers W. J.*, Solid state equilibrium relations in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ , *Jour. Am. Cer. Soc.*, 37, 351—353, 1954.
60. *Hill R. E. T.*, *Boettcher A. L.*, Water in the earth's mantle: Melting curves of basalt-water and basalt-water-carbon dioxide, *Science*, 167, 980—981, 1970.



61. *Kennedy G. C.*, Large Pressure Units, in Bundy F. P., Hibbard W. R., Jr., Strong H. M., eds., Progress in very high pressure research, John Wiley and Sons, New York, 314, 1961.
62. *Kennedy G. C., Holser W. T.*, Pressure-volume-temperature and phase relations of water and carbon dioxide, in Clark S. P., Jr., ed., Handbook of physical constants, G. S. A. Memoir 97, 371—383, 1966.
63. *Kennedy G. C., Wasserburg G. J., Heard H. C., Newton R. C.*, The upper three-phase region in the system  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ , Am. Jour. Sci., **260**, 501—521, 1962.
64. *Kitahara S., Takenouchi S., Kennedy G. C.*, Phase relations in the system  $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  at high temperatures and pressures, Am. Jour. Sci., **264**, 223—233, 1966.
65. *Korzhinskii D. S.*, Physiochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals, Consultants Bureau, New York, 1959.
66. *Kullerud G.*, The  $\text{FeS—ZnS}$  system, a geological thermometer, Norsk. Geol. Tidsskr., **32**, 61—147, 1953.
67. *Kullerud G.*, Review and evaluation of recent research on geologically significant sulfide-type systems, Fort. der Min., **41**, 221—270, 1964.
68. *Kullerud G.*, Sulfide Studies, in Abelson P. H., ed., Researches in geochemistry, John Wiley and Sons, New York, 286—321, 1967.
69. *Kushiro I.*, Composition of magmas formed by partial zone melting of the earth's upper mantle, Jour. Geophys. Res., **73**, 619—634, 1968.
70. *Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F.*, Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964.
71. *Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F.*, Phase diagrams for ceramists, 1969 supplement, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1969.
72. *Lindsley D. H.*, Melting relations of plagioclase at high pressure, New York State Museum and Science Service Memoir 18, 39—46, 1968.
73. *Lindsley D. H., Emslie R. F.*, Effect of pressure on the diopside curve in the system diopside-albite-anortite, Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book, **66**, 479—480, 1968.
74. *Lindsley D. H., Speidel D. H., Nafziger R. H.*, P—T— $f_{\text{O}_2}$  relations for the system  $\text{Fe—O—SiO}_2$ , Am. Jour. Sci., **266**, 342—360, 1968.
75. *Luth W. C., Jahns R. H., Tuttle O. F.*, The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars, Jour. Geophys. Res., **69**, 759—773, 1964.
76. *McLachlan D., Jr., Ehlers E. G.*, Effect of pressure on the melting temperature of metals, Jour. Geophys. Res., **76**, 2780—2789, 1971.
77. *MacLean W. M.*, Liquidus phase relations in the  $\text{FeS—FeO—Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$  system and their application in geology, Econ. Geology, **64**, 865—884, 1969.
78. *Mahan B. H.*, Elementary chemical thermodynamics, W. A. Benjamin, New York, 1964.
79. *Muan A.*, Phase equilibria in the system  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , Jour. Metals, AIME Transactions, **203**, 965—967, 1955.
80. *Muan A.*, Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states, Am. Jour. Sci., **256**, 171—207, 1958.
81. *Morse S. A.*, Alkali feldspars with water at 5 kb. pressure, Jour. Petrology, **11**, 221—253, 1970.
82. *Naldrett A. J.*, A portion of the system  $\text{Fe—S—O}$  between 900 and 1080° C and its application to sulfide ore magmas, Jour. Petrology, **10**, 171—201, 1969.
83. *Newton A., Smith J. V.*, Investigation concerning the breakdown of albite at depth in the earth, Jour. Geology, **75**, 268—286, 1967.
84. *Newton M. S., Kennedy G. C.*, Jadeite, analcite, nepheline, and albite at high temperatures and pressures, Am. Jour. Sci., **266**, 728—734, 1968.
85. *Newton R. C.*, Kyanite-sillimanite equilibrium at 750° C, Science, **151**, 1222—1225, 1966.

86. *Niggli P.*, Rocks and mineral deposits, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1954.
87. *Nishioka U.*, The equilibrium diagram of the ternary system  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \times \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , *Kinzoku-no-Kenkyu* (Jour. Research Inst. for Metals), **12**, 449—458, 1935.
88. *O'Hara M. J.*, The join diopside-pyrope at 30 kilobars, *Ann. Rpts. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **62**, 116—118, 1963.
89. *O'Hara M. J.*, The bearing of phase equilibria studies in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks, *Earth Science Reviews*, **4**, 69—133, 1968.
90. *O'Hara M. J., Yoder H. S., Jr.*, Formation and fractionation of basic magmas at high pressures, *Scottish Jour. Geology*, **3**, Part 1, 67—117, 1967.
91. *Osborn E. F.*, Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma, *Am. Jour. Sci.*, **257**, 609—647, 1959.
92. *Osborn E. F., Muan A.*, Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, The system "FeO"— $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ , Plate 9, The American Ceramic Society and Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, Ohio, 1960a.
93. *Osborn E. F., Muan A.*, Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, The system  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , Plate 3, American Ceramic Society and the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, Ohio, 1960b.
94. *Osborn E. F., Muan A.*, Phase equilibrium diagrams of oxide systems, The system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , Plate 1, The American Ceramic Society and the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, Ohio, 1960c.
95. *Osborn E. F., Muan A.*, Phase equilibrium diagrams of oxide systems, The system  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , Plate 6, The American Ceramic Society and the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, Ohio, 1960d.
96. *Osborn E. F., Schairer J. F.*, The ternary system pseudo-wollastonite-akermanite-gehlenite, *Am. Jour. Sci.*, **239**, 715—763, 1941.
97. *Osborn E. F., Tait D. B.*, The system diopside-forsterite-anortite, *Am. Jour. Sci.*, Bowen Volume, 413—433, 1952.
98. *Ostrowsky I. A.*, PT-diagram of the system  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , *Geol. Jour.*, **5**, Pt. 1, 127—134, 1966.
99. *Ostrowsky I. A.*, On some sources of errors in phase-equilibria investigations at ultra-high pressure, phase diagram of silica, *Geol. Jour.*, **5**, Pt. 2, 321—328, 1967.
100. *Perelman F. M.*, Phase diagrams of multicomponent systems, Geometric methods, Consultants Bureau, New York, 1966.
101. *Phillips B., Muan A.*, Phase equilibria in the system CaO-iron oxide- $\text{SiO}_2$  in air, *Jour. Am. Cer. Soc.*, **42**, 413—423, 1959.
102. *Prince A. T.*, The system albite-anorthite-sphene, *Jour. Geology*, **51**, 1—16, 1943.
103. *Rankin G. A., Wright F. E.*, The ternary system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , with optical study, *Am. Jour. Sci.*, 4th Ser., **39**, 1—79, 1915.
104. *Ricci J. E.*, The phase rule and heterogeneous equilibrium, D. Van Nostrand, Inc., New York, Dover Publications, New York, 1951, 1966.
105. *Ringwood A. E.*, Phase transformations in the mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, **5**, 401—412, 1969.
106. *Ringwood A. E.*, Phase transformations and the constitution of the mantle, *Phys. Earth Planetary Interiors*, **3**, 109—155, 1970.
107. *Ringwood A. E., Green D. H.*, An experimental investigation of the gabbroeclogite transformation and some geophysical implications, *Tectonophysics*, **3**, 383—427, 1966.
108. *Ringwood A. E., MacGregor I. D., Boyd F. R.*, Petrologic constitution of the upper mantle, *Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **63**, 150, 1964. (Имеется русский перевод: Рингвуд А. Э., Мак-Грегори И. Д., Бойд Ф. Р., Петрографический состав верхней мантии, Грин Д., Рингвуд А., Петрология верхней мантии, изд-во «Мир», 1968.)

109. *Robertson E. C., Birch F., MacDonald G. J. F.*, Experimental determination of jadeite stability relations to 25 000 bars. *Am. Jour. Sci.*, **255**, 115—137, 1957.
110. *Roy D. M., Roy R.*, Synthesis and stability of minerals in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , *Am. Mineralogist*, **40**, 147—178, 1955.
111. *Schairer J. F.*, The alkali-feldspar join in the system  $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2$ , *Jour. Geology* (Univ. Chicago Press), **58**, 512—517, 1950.
112. *Schairer J. F., Bowen N. L.*, Melting relations in the systems  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  and  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ , *Am. Jour. Sci.*, **245**, 193—204, 1947.
113. *Schairer J. F., Bowen N. L.*, The system anorthite-leucite-silica, *Comm. Geol. Finlande Bull.*, № 140, 67—87, 1948.
114. *Schairer J. F., Yoder H. S., Jr.*, Crystallization in the system nepheline-forsterite-silica at one atmosphere pressure, *Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book* **60**, 141—144, 1961.
115. *Schairer J. F., Yoder H. S., Jr.*, The system albite-anorthite-forsterite at 1 atmosphere, *Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **65**, 204—209, 273, 1967.
116. *Schreyer W., Seifert F.*, Pressure dependence of crystal structures in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  at pressures up to 30 kilobars, *Phys. Earth Planetary Interiors*, **3**, 422—430, 1970.
117. *Schreyer W., Yoder H. S., Jr.*, The system  $Mg$  cordierite- $H_2O$  and related rocks, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **101**, 271—342, 1964.
118. *Smith F. G.*, Physical geochemistry, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963.
119. *Smith J. V.*, Crystal structure and stability of the  $MgSiO_3$  polymorphs; physical properties and phase relations of the  $Mg$ ,  $Fe$  pyroxenes, Pyroxenes and amphiboles; crystal chemistry and phase petrology, *Mineralogical Soc. America, Spec. Paper*, **2**, 3—29, 1969.
120. *Stewart D. B.*, The system  $CaAl_2Si_2O_8-SiO_2-H_2O$ , *Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **56**, 214—216, 1957.
121. *Stewart J. W.*, The world of high pressure, Van Nostrand Momentum Book, № 17, D. Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1967.
122. *Taubeneck W. H., Poldervaart A.*, Geology of the Elkhorn Mountains, northeastern Oregon, 2. Willow Lake intrusion, *Geol. Soc., America Bull.*, **71**, 1295—1322, 1960.
123. *Taylor L. A.*, Low temperature phase relationships in the  $Fe-S$  system, *Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book* **68**, 1968—1969, 1970.
124. *Taylor R. W.*, Phase equilibria in the system  $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$  at 1300°C, *Am. Mineralogist*, **49**, 1016—1030, 1964.
125. *Turner F. J.*, *Metamorphic petrology*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
126. *Turner F. J., Verhoogen J.*, *Igneous and metamorphic petrology*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1960. (Имеется русский перевод: Тернер Ф., Ферхуген Дж., Петрология изверженных и метаморфических пород, Издательство, 1961.)
127. *Tuttle O. F., Bowen N. L.*, Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O$ , *Geol. Soc. America, Memoir* **74**, 1958.
128. *Tuttle O. F., Smith J. V.*, The nepheline-kalsilite system II, Phase relations, *Am. Jour. Sci.*, **256**, 571—589, 1958.
129. *Von Platen H.*, Experimental anatexis and genesis of migmatites, in Pitcher W. S., Flinn G. W., eds., *Controls of metamorphism*, Oliver and Boyd, Edinburgh, Scotland, 202—218, 1965. (Имеется русский перевод: Фон Платен, Экспериментальное исследование анатексиса и генезиса мигматитов, сб. «Природа метаморфизма», изд-во «Мир», 211—226, 1967.)
130. *Walter L. S.*, Data on the fugacity of  $CO_2$  in mixtures of  $CO_2$  and  $H_2O$ , *Am. Jour. Sci.*, **261**, 151—156, 1963.

131. *Walter L. S., Wyllie P. J., Tuttle O. F.*, The system  $MgO-CO_2-H_2O$  at high pressures and temperatures, *Jour. Petrology*, **3**, 49—64, 1962.
132. *Winkler H. G. F.*, Petrogenesis of metamorphic rocks, 2nd. ed., Springer-Verlag, New York, 1967. (Имеется русский перевод: *Винклер Г.*, Генезис метаморфических пород, изд-во «Мир», 1969.)
133. *Wones D. R., Eugster H. P.*, Stability of biotite, experiment, theory, and application, *Am. Mineralogist*, **59**, 1228—1272, 1965.
134. *Wyllie P. J.*, Melting relationships in the system  $CaO-MgO-CO_2-H_2O$  with petrological applications, *Jour. Petrology*, **6**, 101—123, 1965.
135. *Wyllie P. J., Haas J. L., Jr.*, The system  $CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$ , I. Melting relationships with excess vapor at 1 kilobar pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 871—893, 1965.
136. *Wyllie P. J., Haas J. L., Jr.*, The system  $CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$ , II. The petrogenic model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 525—543, 1966.
137. *Wyllie P. J., Tuttle O. F.*, Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components, I. Geometrical considerations, *Am. Jour. Sci.*, **258**, 498—517, 1960a.
138. *Wyllie P. J., Tuttle O. F.*, The system  $CaO-CO_2-H_2O$  and the origin of carbonates, *Jour. Petrology*, **1**—46, 1960a.
139. *Yoder H. S., Jr.*, The  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  system and the related metamorphic facies, *Am. Jour. Sci.*, Bowen Vol. 7, 569—627, 1952.
140. *Yoder H. S., Jr.*, Role of water in metamorphism, In The Crust of the Earth, *Geol. Soc. America Special Paper*, **62**, 505—524, 1955. (Имеется русский перевод: *Йодер Х. С., мл.*, Роль воды при метаморфизме, сб. «Земная кора». Издатинлит, 520—538, 1957.)
141. *Yoder H. S., Jr.*, Diopside-anorthite-water at five and ten kilobars and its bearing on explosive vulcanism, *Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **64**, 82—89, 1965.
142. *Yoder H. S., Jr., Stewart D. B., Smith J. V.*, Ternary feldspars, *Ann. Rpt. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **56**, 206—214, 1957.
143. *Yoder H. S., Tilley C. E.*, Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems, *Jour. Petrology*, **3**, 342—352, 1962. (Имеется русский перевод: *Йодер Г. С., мл., Тилли К. Э.*, Происхождение базальтовых магм, изд-во «Мир», 1965.)
144. *Yoshiki B., Koide S., Waki M.*, Modification of alkaline earth feldspars and their stability relations, *Reports, of the Research Laboratory, Asahi Glass Company, Ltd.*, **3**, 137—147, 1953.

# Предметный указатель

- Алмаз 126, 127  
Альбит 29—33, 101—104, 116, 133—  
153, 159—164, 186, 200, 204, 206, 209,  
214—217  
Алькемаде линия, определение 55  
— пересечение 59, 60  
— пирамида 193  
— теорема 55—57  
— — применение 58, 69, 116, 274  
— треугольник 61  
Амезит 195, 196  
Амфибол 218, 219  
— кривые плавления 182, 186, 187  
Анальцит 186, 187  
Андалузит 196  
Аннит 251, 252  
Анортит 29, 30, 43—48, 59—72, 90—94,  
101—104, 117, 122—125, 161—164,  
201, 213—215  
Антофиллит 188—191, 196
- Базальты щелочные 160  
Бёмит 196  
Бойля закон 173  
Борнит 261  
Брусит 190—192, 196  
Буферная реакция 251—253  
— смесь 248—253
- Вариантность см. Степень свободы  
Волластонит 24, 43—48, 165, 166, 168  
Вспомогательная реакционная точка  
63, 87, 262  
Вюртцит 255—258  
Вюстит 84—86, 88, 233—246, 262—269
- Галенит 270  
Геленит 24, 90—94  
Гематит 233—242, 251, 263, 264  
Геотермометрия 200, 204, 259  
Герцинит 84—89  
Гиббсит 196  
Гранат 163, 165  
Граниты, кривая плавления 213  
— надсольвусные 209  
— подсольвусные 209  
Графит 126, 127  
Гроссуляр 166, 168
- Диаспор 196  
Диопсид 100—105, 116, 118, 161—170  
Доломит 223—227
- Жадеит 134—139, 143—153, 160—163,  
175, 186, 187
- Изоплета 26  
Изотермы 43  
Инвариантная точка, определение 15  
Инконгруэнтное плавление 58—72  
— — определение 25  
Иодерит 196
- Кальневый полевой шпат 25—28, 59—  
69, 206, 208  
Кальсилит 35, 36, 251, 252  
Кальцит 13, 223—227, 271  
Каолинит 196  
Карнегиит 32—36, 133, 134, 160  
Кварц 13—15, 129, 130, 134—143, 156,  
163, 177—181, 188—190, 195, 196,  
206—208, 214—217  
Кианит 156, 157, 163, 196  
Клапейрона уравнение 128, 227  
Клинохлор 196  
Клиноэстатит 159, 196  
Конгруэнтное плавление 55—58  
— — определение 24  
Конода 19, 55  
Корднерит 84—89, 110, 155—157, 196  
Корунд 84—91, 94, 110, 112, 163—  
165, 196  
Котектическая кривая, определение 50  
Коусит 129, 134, 141—143, 156, 177,  
181  
Кристобалит 13, 26, 27, 37—39, 59,  
70, 86, 90, 94, 106, 110, 122, 129, 134,  
177, 179—181, 196, 206—208, 240

- Критическая температура, определе-  
ние 171  
— точка, определение 171  
Критическое давление, определение  
171  
Купферит 196
- Лед 128—130  
Лейцит 25—28, 59—69, 106—109, 199,  
201, 205—208, 251, 252  
Ликвация 37  
Ликвидусные линии, определение 21  
Линии равных содержаний воды 177  
Линия постоянного состава, см. Изо-  
плета
- Магнезит 223, 224  
Магнетит 218, 233—242, 245, 251,  
262—268  
Мелилит 32  
Моновариантная кривая, определе-  
ние 15  
Монтмориллонит 195, 196  
Муллит 84—86, 88—91, 94, 110—112,  
156, 196
- Нефелин 32—36, 133—137, 143—152,  
160, 186, 187  
Нода бинодаль 55
- Оливин 32, 130—133, 160, 218—220  
— кривые плавления 182, 185  
Ортоклаз 200, 205, 209, 214, 217
- Перидотиты 123, 159, 160, 165  
Периклаз 38, 110, 156, 196, 223, 225—  
227  
Перитектическая кривая, определе-  
ние 50  
— точка 26  
Пирит 255, 259—261, 270  
Пироксен 165—170, 218—220  
Пироп 156—158, 166—170, 196  
Пирофиллит 196  
Пирротин 255, 256, 258—260, 262—  
268, 271  
Плавление пород в гидротермальных  
условиях 218—220  
Плагиоклаз 29—32, 100—105, 118,  
163—165, 200—204, 218—220  
— твердые растворы 100, 195  
Пограничная кривая, определение 43
- Портландит 182—184, 271  
Правило касательной, применение 49,  
58, 274  
— рычага 20, 21, 45, 77, 100, 202  
— фаз 13—17, 21  
— — для конденсированных систем  
18, 39, 118, 137  
Протоэнстатит 100, 155, 159, 197  
Псевдоволластонит 90, 91, 94  
Псевдосистемы 120—123
- Равновесный температурный барьер  
55  
Распределительная реакционная то-  
чка 72—79  
Реакционная кривая, см. Перитекти-  
ческая кривая  
— точка, см. Перитектическая точка
- Санидин 251, 252  
Сапфирин 110—112, 155—157, 196  
Серпентин 190—192, 195, 196  
Сидерит 270  
Силлиманит 155—157, 196  
Сингулярная точка, определение 137  
Система закрытая 11  
— метастабильная 11  
— нестабильная 11, 12  
— открытая 11  
— стабильная 11  
Системы бинарные 18—39  
— — в условиях давления 130—153  
— — содержащие воду 173—187  
— однокомпонентные в условиях  
давления 126—130  
— пятикомпонентные, содержащие  
воду 213—217  
— тройные 40—112  
— — в условиях давления 153—165  
— — не содержащие твердых раство-  
ров 79—100  
— — содержащие воду 188—192  
— четверные 113—118  
— — в условиях давления 165—170  
— — содержащие воду 192—213  
Скрейнмаккера правило 150, 189  
Соединительная линия 19  
Солидус, определение 21  
Сольвус, определение 196  
— плагиоклаза 208  
— щелочного полевого шпата 208  
Соприжения линия 101  
Существования линия 55  
Стивенсит 196  
Степень свободы 13—15

Стишовит 129, 142, 177, 181  
Сфалерит 255—258, 260, 261  
Сфен 43—48, 218, 219

Тальк 189—191, 195, 196  
Твердые растворы 100—112  
— — непрерывные 29—32, 100  
— — ограниченные 32—35, 100

Тетракальсилит 36, 37

Толенты 160

— кварцевые 159

— оливиновые 218, 219

Точка двойного спуска 63

Тридимит 13—15, 26, 38, 59—62, 69—  
72, 84—86, 89—91, 94, 106—111, 122,  
129, 130, 134, 156, 177, 179—181,  
196, 206—208, 242, 245—247

Фаза, определение 12

Фазовая диаграмма, определение 12  
Фаялит 84—86, 88, 89, 240—242, 245—  
247, 251, 252

Форстерит 37—38, 70—72, 110, 116,  
118, 122, 123, 156, 158—161, 166,  
188—192, 196

Халькопирит 261

Хлорит 195

Церуссит 270

Число компонентов 13

Шпинель 110—112, 116—119, 122, 123,  
130—134, 155—160, 165, 166, 196

Щелочной полевой шпат 106, 108,  
109, 200, 203—205

— — — твердые растворы 106, 195

Эвтектика бинарная 37

— тройная 44

— четверная 114

Эвтектическая точка, определение 21

Эклогиты 123, 165, 166

Энстатит 13, 37—39, 69—72, 122,  
155—161, 165, 166, 188—191, 196

# Указатель систем

Системы, включенные в указатель, обозначены двойко: с помощью химических формул компонентов и названий минералов.

Компоненты систем, обозначенные с помощью химических формул, перечислены в порядке усложнения их состава и возрастания валентности катионов. Компоненты с одинаковой валентностью катионов помещены в алфавитном порядке.

- C** 126, 127  
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ — $\text{CaSiO}_3$  24  
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  124, 125  
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{CaSiTiO}_5$  18—24  
 $\text{CaCO}_3$ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$  272  
 $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$  224  
 $\text{CaCO}_3$ — $\text{MgCO}_3$ — $\text{MnCO}_3$  228—231  
 $\text{CaCO}_3$ — $\text{MnCO}_3$  228  
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$  165—170  
 $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  95—98  
 $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  89—100  
 $\text{CaO}$ — $\text{CO}_2$  13, 222, 223  
 $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  69, 123, 165—170  
 $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{CO}_2$  223—228  
 $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$  95, 99, 100  
 $\text{CaSiO}_3$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{CaSiTiO}_5$  43—48
- $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{MgO}$ — $\text{CO}_2$  280—285  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{MgO}$ — $\text{SiO}_2$  188—192  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  187  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  173—177  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  198  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$  177—181  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  204—213  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  213—217  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  206
- $\text{KAlSi}_4\text{O}_4$ — $\text{NaAlSi}_4\text{O}_4$  35—37, 107  
 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  197, 198, 201  
 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$  198
- $\text{LiF}$ — $\text{NaF}$ — $\text{MgF}_2$  55—58  
 $\text{LiF}$ — $\text{NaMgF}_3$  57, 58
- $\text{MgCO}_3$ — $\text{Mg}(\text{OH})_2$  283  
 $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ — $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  130—133  
 $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  109—112, 154—157, 196, 197  
 $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{ZrO}_2$  117  
 $\text{MgO}$ — $\text{CO}_2$  221  
 $\text{MgO}$ — $\text{SiO}_2$  37—39  
 $\text{MgSiO}_3$  159  
 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  123  
 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  116, 117
- $\text{NaAlSi}_4\text{O}_4$  144—153  
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  145, 152  
 $\text{NaAlSi}_4\text{O}_4$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  32—35  
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  29—32  
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  100—105, 161, 163—165  
 $\text{NaF}$ — $\text{MgF}_2$  55
- $\text{Fe}$ — $\text{C}$ — $\text{S}$ — $\text{O}$  269, 270  
 $\text{Fe}$ — $\text{O}_2$  236, 238  
 $\text{Fe}$ — $\text{Pb}$ — $\text{S}$ —“ $\text{CO}_3$ ” 271  
 $\text{Fe}$ — $\text{S}$  254, 255  
 $\text{Fe}$ — $\text{S}$ —“ $\text{CO}_3$ ” 270  
 $\text{Fe}$ — $\text{S}$ — $\text{O}$  262—268  
 $\text{Fe}$ — $\text{Zn}$ — $\text{S}$  256—259  
 $\text{FeO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  76, 81, 84—89  
 $\text{FeO}$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  239—247  
 $\text{FeS}$ — $\text{ZnS}$  255, 256  
 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  134
- $\text{H}_2\text{O}$  127, 128, 171—173  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$  182—184  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ — $\text{CO}_2$  271—280  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  201  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  199, 200, 209  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  195—205  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{MgO}$  280  
 $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  192—195



$O_2$ — $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$  251, 252

$S_2$ — $FeS$  259

$S_2$ — $ZnS$  260

$SiO_2$  13, 14, 129, 130, 177

$SiO_2$ — $KAlSi_2O_6$  25—29, 106, 206

$SiO_2$ — $KAlSi_2O_6$ — $CaAl_2Si_2O_8$  52—69

$SiO_2$ — $KAlSiO_4$ — $NaAlSiO_4$  107

✓  $SiO_2$ — $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$  105, 106

$SiO_2$ — $Mg_2SiO_4$ — $CaAl_2Si_2O_8$  69—72,  
122

$SiO_2$ — $Mg_2SiO_4$ — $NaAlSiO_4$  160—162

$SiO_2$ — $NaAlSiO_4$  132—144, 154

Алмаз—графит 126, 127

Альбит 145, 152

Альбит—анортит 29—32, 163

Альбит—анортит—вода 198

Альбит—анортит—вода—калиевый  
полевой шпат 195—205

Альбит—анортит—вода—калиевый  
полевой шпат—кремнезем 213—217

Альбит—анортит—диопсид 100—105,  
161, 163—165

Альбит—анортит—диопсид—форсте-  
рит 116, 117

Альбит—анортит—калиевый полевой  
шпат 198

Альбит—вода 173—177

Альбит—вода—калиевый полевой  
шпат 199, 200, 209

Альбит—вода—кремнезем 206

Альбит—калиевый полевой шпат—  
кремнезем 105, 106, 204—213

Альбит—нефелин 32—35

Анортит 124, 125

Анортит—вода—диопсид 177

Анортит—вода—калиевый полевой  
шпат 201

Анортит—волластонит—сфен 43—48

Анортит—калиевый полевой шпат  
197, 198, 201

Анортит—кремнезем—лейцит 59—69

Анортит—кремнезем—форстерит 69—  
72, 122

Анортит—сфен 18—24

Анортит—форстерит 123

Аннит—кислород 251, 252

Вода 127, 128

Вода—жадеит 187

Вюстит—корунд—кремнезем 76, 81,  
84—89

Диопсид—пироп 165—170

Жадент 144, 147—153

Известь—корунд—кремнезем 89—100

Кальсилит—нефелин 35—37

Кремнезем—лейцит 25—29

Кремнезем—нефелин 132—144, 154

Кремнезем—нефелин—форстерит  
160—162

Кремнезем—периклаз 37—39

Кремнезем—энстатит 13

# Именной указатель

- Андерсен (Andersen) 123  
Анфилогов 259
- Бакли (Buckley) 24  
Банди (Bundy) 126  
Барзаковский 8  
Барт (Barth) 6, 7, 132, 200  
Бартон (Barton) 254, 257, 259  
Белл (Bell) 133, 144, 147  
Берч (Birch) 133  
Бётхер (Boettcher) 173, 175, 187  
Бойд (Boyd) 155  
Боуэн (Bowen) 29, 58, 123, 204, 209, 213  
Бриджмен (Bridgman) 127
- Винклер (Winkler) 213
- Гарри (Gurry) 248  
Гиббс (Gibbs) 13  
Гинзберг 6, 7  
Голдсмит (Goldsmith) 223, 224, 227, 228  
Граф (Graf) 223, 227, 228  
Грейг (Greig) 132  
Грин (Green) 165  
Гринвуд (Greenwood) 185, 189  
Грубенман 7
- Даркин (Darken) 248  
Дачил (Dachille) 130
- Жемчужный 8
- Заварицкий 7  
Зейферт (Seifert) 157
- Ингленд (England) 155
- Йодер (Yoder) 58, 92, 165, 177, 185, 195, 196, 218
- Кеннеди (Kennedy) 133, 173  
Коржинский 7, 118, 153, 170  
Куллеруд (Kullerud) 254, 255, 270  
Култашев 6, 7  
Курцева 8  
Кусиро (Kushiro) 159, 161
- Лапин 8  
Левинсон-Лессинг 6, 7  
Линдсли (Lindsley) 239
- Макдоналд (MacDonald) 133  
Мак-Лин (MacLean) 269  
Мак-Мерди (McMurdie) 173  
Муан (Muан) 232, 239, 244
- Нальдретт (Naldrett) 262  
Ниггли (Niggli) 7, 153  
Ньютон (Newton) 133
- Осборн (Osborn) 123, 239, 244  
Островский 8, 14, 129, 177, 181  
О'Хара (O'Hara) 161, 165
- Перельман (Perelman) 117  
Петров 8  
Платен фон (Platen von) 213, 215, 216  
Полдерваарт (Poldervaart) 24
- Рингвуд (Ringwood) 157, 165  
Риччи (Ricci) 118  
Роббинс (Robbins) 173  
Робертсон (Robertson) 132  
Розебум (Roseboom) 133, 144, 147  
Рой (Roy) 130  
Рябчиков 6, 8, 200

Скиннер (Skinner) 254  
Смит (Smith) 133, 159, 196  
Соболев 7  
Стюарт (Stewart) 196

Таттл (Tuttle) 173, 204, 209, 213, 221,  
223, 271, 278, 280  
Таубенек (Taubeneck) 24  
Тейт (Tait) 123  
Тернер (Turner) 24  
Тилли (Tilley) 58, 93, 185, 218  
Торопов 8  
Трутнев 6, 8  
Тулмин (Toulmin) 257, 259

Уилли (Wyllie) 173, 175, 187, 221, 271,  
278, 280  
Уолтер (Walter) 221, 280  
Уонс (Wones) 252

Файф (Fyfe) 17  
Федоров 29  
Ферхуген (Verhoogen) 24

Харкер (Harker) 223  
Херд (Heard) 223, 224  
Холсер (Holser) 173

Чернышев 259  
Чирвинский 6, 8

Шерер (Schairer) 58, 132  
Шрейер (Schreyer) 157, 195  
Шинкарев 8

Эйгстер (Eugster) 252, 253  
Эйтель (Eitel) 8, 113, 173  
Эрнст (Ernst) 252

# Оглавление

	Предисловие . . . . .	5
	Предисловие автора . . . . .	9
Глава 1.	Определения понятий и правило фаз . . . . .	11
Глава 2.	Бинарные системы . . . . .	18
Глава 3.	Тройные системы . . . . .	40
Глава 4.	Четверные системы . . . . .	113
Глава 5.	Псевдосистемы . . . . .	119
Глава 6.	Системы в условиях давления . . . . .	124
Глава 7.	Системы, содержащие воду . . . . .	171
Глава 8.	Плавление пород в гидротермальных условиях . . . . .	218
Глава 9.	Системы, содержащие углекислоту . . . . .	221
Глава 10.	Системы, содержащие окислы элементов переменной валентности . . . . .	232
Глава 11.	Системы, содержащие серу . . . . .	254
Глава 12.	Системы с двумя летучими . . . . .	262
	Список литературы . . . . .	286
	Предметный указатель . . . . .	293
	Указатель систем . . . . .	296
	Именной указатель . . . . .	298

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Э. Элерс

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ  
ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ  
В ГЕОЛОГИИ

Редактор В. И. Чернышева  
Художественный редактор В. К. Бисенгалиев  
Технический редактор З. И. Резник  
Корректоры: И. И. Алексеева и В. И. Постнова

Сдано в набор 7/X 1974 г. Подписано к печати  
19/III 1975 г. Бумага № 2 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>—9,5 бум. л.  
19 печ. л. Уч.-изд. л. 17,69. Изд. № 5/7462  
Цена 1 р. 97 к.  
Зак. № 579

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 8  
Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.  
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6

В 1975 г. выйдут книги  
издательства «Мир»  
по геологии

**Ритман А. Устойчивые минеральные ассоциации изверженных пород.** Зап. Берлин, 1973, пер. с англ., 18 л., 2 р. 01 к., в пер.

Работа посвящена одной из важных петрохимических проблем — расчету нормативного состава горных пород. Предлагаемый автором (известным советскому читателю по книге «Вулканы и их деятельность») новый метод пересчета по сравнению с методами, используемыми в настоящее время, позволяет получить результаты, ближе отвечающие реальному минеральному составу пород.

**Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов.** Зап. Берлин, 1973, пер. с англ., 12 л., 1 р. 41 к.

Под твердыми растворами автор понимает кристаллы изоморфных смесей силикатов. С термодинамической точки зрения явления изоморфизма изучены недостаточно, и книга Саксены в значительной мере восполняет этот пробел. В ней рассмотрены термодинамические соотношения и модели твердых растворов, составы сосуществующих фаз, твердые растворы пироксенов, оливинов, полевых шпатов, твердые растворы и термометрия и т. п.

**Геологические исследования из космоса,** под ред. С. Фредена, Э. Мерканти, М. Беккера, Вашингтон, 1973, пер. с англ., 27 л., 2 р. 91 к., в пер.

В книге приведены материалы симпозиума, в которых впервые в открытой печати изложены результаты исследований природных ресурсов Земли с помощью специального американского спутника (ЕРТС-1), запущенного в июле 1972 г.

**Хэтч Ф., Уэллс А., Уэллс М. Петрология магматических пород,** Лондон, 1972, пер. с англ., 36 л., 2 р. 80 к., в пер.

Очень популярное и неоднократно переиздававшееся университетское руководство по петрографии магматических пород. В последнем его издании учтены новейшие данные о роли магматической деятельности в развитии крупных структурных единиц земной коры, а также современные достижения физической химии применительно к магматическим процессам.



Серия «Науки о Земле»

**Верхняя мантия.** Под ред. А. Ритсеми, Амстердам, 1972, пер. с англ., 35 л., 3 р. 85 к., в пер.

В трудах международного симпозиума подведен итог основным достижениям в глобальной геологии, геофизике и геохимии за последние 10 лет.

**Природа твердой Земли.** Под ред. Ю. Робертсона, Нью-Йорк, 1972, пер. с англ., 26 л., 2 р. 43 к., в пер.

Уникальная сводка результатов новейших исследований внутреннего строения Земли отличается редким сочетанием энциклопедичности и высокого научного уровня изложения. В книге рассмотрены физические и химические модели Земли, всесторонне анализируются гипотезы происхождения и строения Земли и Луны.

**Докембрийские железорудные формации мира.** Под ред. Б. Скиннера, Ланкастер, США, 1973, пер. с англ., 30 л., 3 р. 35 к., в пер.

В книге, представляющей специальный выпуск широко известного журнала «Экономик Джиолоджи», содержится описание важнейших месторождений железистых кварцитов Канады, Северной и Южной Америки, Южной Африки, Австралии, Азии. Рассмотрены различные общие вопросы их геологии, геохимии и генезиса.

**Макдоналд Г. Вулканы,** Инглвуд-Клифс, 1972, пер. с англ., 40 л., 3 р. 23 к., в пер.

Монография, принадлежащая перу бывшего президента международной ассоциации «Вулканизм и химия недр Земли», является подробным и всеобъемлющим описанием одного из самых распространенных процессов нашей планеты — вулканизма.

В книге основное внимание уделено рассмотрению различных морфологических и генетических сторон этого процесса — характеристике форм вулканических построек, продуктов вулканических извержений, особенно лав разного типа.



10.97k.

5569