

В.А. КУРЕПИН

ТЕРМОДИНАМИКА  
МИНЕРАЛОВ  
ПЕРЕМЕННОГО  
СОСТАВА  
И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ



$$\alpha_i = \gamma_i \prod_{\lambda} \left( \frac{Z_{\lambda}}{Z_i} \right)^{Z_{\lambda}}$$

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

В. А. КУРЕПИН

ТЕРМОДИНАМИКА  
МИНЕРАЛОВ  
ПЕРЕМЕННОГО  
СОСТАВА  
И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ

3764

КНЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1981



**Термодинамика минералов переменного состава и геологическая термобарометрия / Курепин В. А.** — Киев : Наук. думка, 1981. — 160 с.

Исследована связь между термодинамическими характеристиками многопозиционных твердых растворов, какими являются минералы, и их составом и внутрикристаллическим распределением атомов. Приведены сведения о параметрах смешения породообразующих минералов.

Изложена методика определения термодинамических условий минералообразования по распределению компонентов между сосуществующими минералами и дан анализ сведений о константах равновесия и коэффициентах распределения, отражающих соотношение между компонентами минералов в парагенезисах — показателях температуры, давления, флюидного режима.

Обсуждены термодинамические условия петрогенезиса Украинского щита.

Для геохимиков, минералогов, петрологов.

Ил. 78. Табл. 12. Библиогр.: 285 назв.

Ответственный редактор *Ю. П. Мельник*

Рецензенты *Ю. Н. Колесник, А. А. Вальтер*

Редакция литературы о Земле

К  $\frac{20805-398}{M221(04)-81}$  276-81. 1904020000

© Издательство «Наукова думка», 1981

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Начало исследования закономерностей распределения компонентов между минералами переменного состава и его использования как показателя термодинамических условий природного минералообразования положили Д. С. Коржинский, В. С. Соболев, Г. Рамберг, Т. Барт. Развитие этого направления в работах Р. Мюллера, Р. Кретца, А. А. Маракушева, Л. Л. Перчука, С. К. Саксены, Б. Дж. Вуда и других исследователей привело к возникновению геологической термобарометрии.

Анализ связи между компонентами равновесных минералов, выражение ее с помощью константы равновесия и использование этой константы как показателя термодинамических условий минералообразования составляют наиболее перспективный и плодотворный метод геологической термобарометрии. Необходимыми условиями его применения являются знание  $PT$ -зависимости констант равновесия, отражающих соотношение между компонентами минералов, и возможность оценки активности компонентов по составу минералов. Последнее возможно на основе сведений о термодинамических характеристиках минералов как твердых растворов. Особенно важно для этой цели развитие термодинамической теории многокомпонентных многопозиционных твердых растворов, какими являются минералы. Накопление сведений о термодинамике минералов позволяет решать на строгой количественной основе одну из важнейших задач современной петрологии — выяснение термодинамических условий природных процессов.

В книге изложена методика термодинамического расчета температуры, давления и флюидного режима минералообразования, которая применена при анализе природных минеральных равновесий. Большое внимание уделено проблеме оценки термодинамических функций и, в частности, конфигурационной энтропии и активности компонентов по составу минералов и закономерностям внутрикристаллического распределения атомов. Важные для геологической термобарометрии определения констант равновесия, коэффициентов распределения, активности компонентов и избыточных функций смешения, которые рассеяны в многочисленных публикациях, изложены систематически и критически рассмотрены. Это должно облегчить использование данной информации при термодинамических расчетах и способствовать проверке ее надежности и согласованности.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

<i>Аб</i> — альбит	<i>Мт</i> — магнетит
<i>Акт</i> — актинолит	<i>Му</i> — мусковит
<i>Алм</i> — алмадин	<i>Мг-черм</i> — чермакит $MgAl_2SiO_6$
<i>Ан</i> — анортит	<i>Не</i> — нефелин
<i>Анд</i> — андалузит	<i>Оан</i> — оксианит
<i>Анн</i> — айнит	<i>Ол</i> — оливин
<i>Ант</i> — антофиллит	<i>Орт</i> — ортоклаз
<i>Би</i> — биотит	<i>Пар</i> — паргасит
<i>Вол</i> — волластонит	<i>Пи</i> — пироксен
<i>Гем</i> — гематит	<i>Пир</i> — пироп
<i>Герц</i> — герцинит	<i>Пл</i> — плагиоклаз
<i>Гр</i> — гранат	<i>Пш</i> — калиевый полевой шпат
<i>Грос</i> — гроссулярь	<i>Рп</i> — ромбический пироксен
<i>Ж</i> — железо	<i>Ро</i> — роговая обманка
<i>Жад</i> — жадеит	<i>Сан</i> — санидин
<i>Ист</i> — истонит	<i>Сид</i> — сидерофиллит
<i>Ка</i> — кальцит	<i>Сил</i> — силлиманит
<i>Кв</i> — кварц	<i>Фа</i> — фаялит
<i>Ки</i> — кианит	<i>Фл</i> — флогопит
<i>Корд</i> — кордиерит	<i>Фо</i> — форстерит
<i>Кс</i> — кальсилит	<i>Фс</i> — ферросилит
<i>Кум</i> — куммингтонит	<i>Черм</i> — чермакит $CaAl_2SiO_6$
<i>Мп</i> — моноклинный пироксен	<i>Эн</i> — энстатит

НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПОНЯТИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ  
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика опирается на два постулата, или начала, представляющие собой обобщение человеческого опыта. Первое начало — это закон сохранения энергии, который утверждает ее неуничтожимость и переход из одного вида в другой в строго эквивалентных количествах. Второе начало отражает одностороннюю направленность всех самопроизвольных природных процессов. Логические следствия из этих двух начал позволяют предсказать направление процессов в физико-химических системах, определить состояние полной их завершенности, т. е. состояние *термодинамического равновесия* системы. Термодинамический анализ дает возможность определить полную невозможность или принципиальную возможность какого-либо процесса в определенных физико-химических условиях, установить зависимость физико-химических характеристик системы или ее отдельных частей от этих условий. Он представляет собой один из самых мощных методов физической химии.

При термодинамическом анализе макроскопическое тело или группу тел мысленно обособляют от окружающей среды и называют *системой*. При анализе используется закономерная связь между *функциями состояния* системы, такими, как внутренняя энергия  $U$ , объем  $V$  и др., изменение которых зависит только от начального и конечного состояния системы, но не от пути этого перехода. *Внутренняя энергия  $U$*  — это совокупность всех видов энергии движения и взаимодействия составляющих систему материальных объектов (макроскопических тел, молекул, атомов, электронов, атомных ядер и т. д.). Эта энергия противопоставляется *внешней*, кинетической и потенциальной энергии системы как единого целого. Поскольку в химической термодинамике системы рассматриваются в состоянии относительного покоя без учета влияния поля внешних сил, внешняя энергия обычно не рассматривается. При термодинамическом анализе систем при постоянстве температуры  $T$  и давления  $P$  более удобной функцией состояния, чем внутренняя энергия, является *энтальпия  $H$* , равная сумме  $U + PV$ . При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 количество выделившегося тепла равно разности энтальпий  $H_1 - H_2$  этих состояний.

Второе начало определяет *энтропию  $S$*  как функцию состояния, которая увеличивается во всех самопроизвольных процессах в изолированной системе и достигает максимума при состоянии термодинамического равновесия. Из первого и второго начал термодинамики

следует, что при постоянстве температуры и объема системы в ней могут происходить только те процессы, в результате которых величина  $U - TS$  уменьшается, достигая минимума при состоянии термодинамического равновесия. Эта часть энергии системы называется *энергией Гельмгольца*

$$F \equiv U - TS. \quad (I.1)$$

При постоянстве температуры и давления в системе могут происходить только те процессы, которые ведут к уменьшению величины  $H - TS$ . Эта функция состояния системы получила название *энергии Гиббса*

$$G \equiv U - TS + PV = H - TS. \quad (I.2)$$

При достижении системой состояния термодинамического равновесия при постоянстве температуры и давления ее энергия Гиббса минимальна. Зависимость последней от температуры и давления определяют уравнения

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S,$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V,$$

которые показывают, что повышение температуры приводит к термодинамической устойчивости фаз с высокой энтропией, а повышение давления — к термодинамической устойчивости фаз с меньшим объемом. Этим объясняются фазовые переходы при изменении  $PT$ -условий и, в частности, явления разупорядочения и плавления при повышении температуры, образование плотных фаз при повышении давления.

### **Термодинамические функции с позиций статистической термодинамики**

Классическая термодинамика опирается на эмпирические характеристики систем. Ее выводы не зависят от достоверности представлений о внутреннем строении веществ, однако ее возможности сильно ограничены при отсутствии или недостатке эмпирических характеристик. Напротив, статистическая термодинамика оценивает термодинамические характеристики вещества по свойствам составляющих его микрочастиц.

Согласно выводам статистической термодинамики [140], доля времени, в течение которого система находится в состоянии  $j$  при постоянстве температуры и объема, равна

$$\frac{\exp(-U_j/kT)}{\sum_j \exp(-U_j/kT)},$$

где  $U_j$  — энергия каждого микросостояния  $j$ ;  $k$  — константа Больцмана. Находящаяся в знаменателе величина получила название функции распределения, или *статистической суммы*  $Q$ . Она связана

с энергией Гельмгольца системы уравнением

$$F = kT \ln Q. \quad (I.3)$$

При рассмотрении свойств кристаллического вещества допускается, что энергию кристалла можно рассматривать как сумму отдельных видов энергии, в частности энергии взаимного расположения атомов (конфигурационную энергию), колебания атомов, электронного возбуждения, ориентации магнитных моментов и др. В соответствии с этим энергию кристалла можно представить суммой конфигурационной  $U_1$  и неконфигурационной  $U_2$  энергии:

$$U = U_1 + U_2.$$

Если в одном из возможных микросостояний  $j$  кристалл имеет конфигурационную энергию  $U_{1j}$ , а число подобных микросостояний равно  $g_j$ , то, объединяя одинаковые члены конфигурационной статистической суммы

$$\Omega = \sum_j \exp(-U_{1j}/kT),$$

получаем

$$\Omega = \sum_{U_{1j}} g_j \exp(-U_{1j}/kT). \quad (I.4)$$

Если конфигурационная энергия кристалла не зависит от взаимного расположения атомов, т. е. все величины  $U_{1j}$  одинаковы и равны  $U_1$ , то

$$\Omega = g \exp(-U_1/kT), \quad (I.5)$$

где  $g$  — число всех возможных конфигураций атомов в кристалле. Если же энергия кристалла зависит от взаимного расположения атомов, нахождение конфигурационной статистической суммы представляет собой сложную задачу. В качестве первого приближения используется то, что в макроскопических системах величина конфигурационной статистической суммы близка к ее максимальному члену с конфигурационной энергией  $U_{1j}^*$  и числом конфигураций  $g_j^*$

$$\Omega \approx g_j^* \exp(-U_{1j}^*/kT). \quad (I.6)$$

В принятом приближении энергия Гельмгольца кристалла выражается уравнением

$$F \approx U_{1j}^* - kT \ln g_j^* - kT \ln Q_2. \quad (I.7)$$

При постоянных температуре и давлении статистическая сумма системы равна  $\sum_j \exp(-H_j/kT)$ , а энергия Гиббса определяется уравнением, подобным (I.7):

$$G \approx H_{1j}^* - kT \ln g_j^* - kT \ln Q_2. \quad (I.8)$$

Из (I.1) и (I.7) следует

$$S = k \ln g_j^* + k \ln Q_2 = S_{\text{конф}} + S_{\text{тепл}}, \quad (I.9)$$

т. е. энтропию кристалла можно рассматривать как сумму конфигурационного вклада  $S_{\text{конф}}$ , который определяется характером распределения атомов по узлам кристаллической решетки, и неконфи-



гурационного, теплового вклада  $S_{\text{тепл}}$ . Последний обусловлен тепловыми колебаниями атомов ( $S_{\text{вибр}}$ ), возбуждением движения электронов ( $S_{\text{эл}}$ ) и различной ориентацией магнитных моментов ( $S_{\text{магн}}$ ), т. е.

$$S_{\text{тепл}} = S_{\text{вибр}} + S_{\text{эл}} + S_{\text{магн}}.$$

Магнитная составляющая энтропии  $S_{\text{магн}}$  есть лишь у соединений некоторых переходных металлов и, в частности, у соединений Fe, Co, Ni и Mn. Вклад электронной составляющей при обычных температурах невелик. Поэтому наиболее важными составляющими энтропии кристалла являются колебательная, или вибрационная энтропия  $S_{\text{вибр}}$  и конфигурационная энтропия  $S_{\text{конф}}$ .

### Интегральные и парциальные термодинамические функции раствора

Термодинамическая система находится в устойчивом состоянии, если ее энергия Гиббса при рассматриваемых  $PT$ -условиях минимальна. Поэтому если компоненты А и В образуют раствор ( $A_{1-x}, B_x$ ), то энергия Гиббса раствора в границах его устойчивости изображается линией, выпуклой в сторону меньших значений (рис. 1). Отличие интегральной термодинамической функции  $\Phi$  раствора, такой как энергия Гиббса  $G$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , от такой же функции механической смеси компонентов, имеющей тот же состав, выражается интегральной функцией смещения

$$\Delta\Phi^M = \Phi_M - \sum N_i \Phi_i, \quad (I.10)$$

такой как энергия смещения Гиббса  $\Delta G^M$ , энтропия смещения  $\Delta S^M$  и др.

Изменение интегральных термодинамических функций раствора при добавлении к нему бесконечно малого количества одного из компонентов выражается с помощью парциальных термодинамических функций, т. е. частных производных функций  $\Phi$  по числу молей компонента. При постоянстве температуры и давления

$$\bar{\Phi}_i = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j(i \neq j)}} \quad (I.11)$$

Парциальная энергия Гиббса  $\bar{G}_i$  компонента  $i$ , или его химический потенциал  $\mu_i$ , определяет перераспределение вещества между фазами системы при постоянстве  $PT$ -условий. При неравенстве величин  $\mu_i$  в фазах системы компонент  $i$  переходит в фазу с наименьшим значением химического потенциала, поскольку при этом понижается общая энергия Гиббса системы. При ее минимуме химические потенциалы  $\mu_i$  одинаковы во всех фазах.

Наименьшим количеством компонента является его молекула или группировка атомов, соответствующая формульной единице, которые можно считать неизмеримо малыми по сравнению с макро-

скопической фазой. Поэтому химический потенциал в кристалле равен изменению энергии Гиббса после вхождения в его структуру атома или количества атомов, соответствующих формульной единице компонента. Энергия Гиббса кристалла  $(K, Na)Cl$ , к которому добавлен атом  $Na$ , возрастает на  $\mu_{Na}$ , а после добавления атома  $Cl$  — на  $\mu_{Cl}$ . Суммарное возрастание энергии Гиббса равно  $\mu_{NaCl}$ . В общем случае химический потенциал сложного по составу компонента равен сумме химических потенциалов его составляющих, т. е.

$$\mu_{AB_2C} = \mu_{AB_2} + \mu_C = \mu_A + 2\mu_B + \mu_C. \quad (I.12)$$

Связь между величиной энергии Гиббса  $G_i^0$  компонента  $i$  в стандартном состоянии и его химическим потенциалом в фазе переменного состава выражается активностью компонента

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i. \quad (I.13)$$

В стандартном состоянии компонента его активность равна единице. В качестве стандартного состояния компонента выбирается фаза определенной структуры, имеющая состав компонента, при рассматриваемых или каких-либо других  $PT$ -условиях.

Без указания стандартного состояния компонента, позволяющего судить о его энергии Гиббса  $G_i^0$  и разности  $\mu_i - G_i^0$ , значение активности компонента теряет определенность.

### ОДНОПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

В однопозиционных твердых растворах  $(A, B, \dots)$  и  $(A, B, \dots)X$  смешивающиеся атомы занимают одинаковые структурные позиции. Образование раствора из компонентов  $A, B, \dots$  или  $AX, BX, \dots$  может сопровождаться или не сопровождаться тепловыми и объемными эффектами. В последнем случае энергия раствора  $U$  одинакова при любой конфигурации атомов  $A, B, \dots$ , общее число которых

$$g = \frac{n!}{n_A! n_B! \dots}$$

и, следовательно, конфигурационная энтропия смешения, согласно приближению Стирлинга, равна

$$\Delta S^M = k \ln g = -R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B + \dots), \quad (I.14)$$

где  $N_i$  — мольная доля компонента  $i$ ;  $R$  — газовая постоянная.

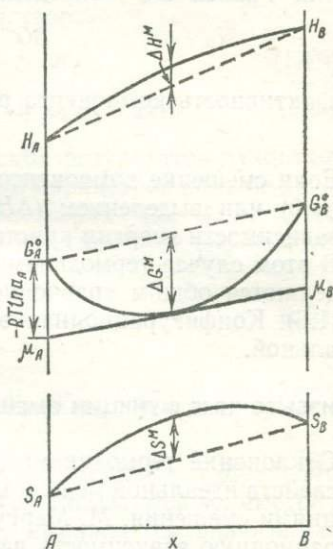


Рис. 1. Соотношение между термодинамическими функциями раствора  $(A_{1-x}B_x)$

Твердый раствор, у которого внутренняя энергия, энтальпия и мольный объем являются линейными функциями состава, а энтропия смешения определяется беспорядочным размещением смешиваемых атомов, получил название идеального. Его энергия смешения Гиббса  $\Delta G^M$  определяется уравнением

$$\Delta G^M = RT \sum_i N_i \ln N_i, \quad (I.15)$$

а активность компонента равна мольной доле (закон Рауля):

$$a_i = N_i.$$

Если смешение компонентов сопровождается поглощением ( $\Delta H^M > 0$ ) или выделением ( $\Delta H^M < 0$ ) энергии, это свидетельствует о зависимости энергии кристалла от взаимного расположения атомов. В этом случае термодинамические характеристики кристалла определяются общим уравнением (I.4) или приближенным уравнением (I.6). Конфигурационная энтропия такого раствора меньше идеальной.

### ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ

Отклонение термодинамических свойств реального раствора от свойств идеальной модели может быть выражено избыточными функциями смешения. М. Маргулес [184] предложил выражать концентрационную зависимость избыточных парциальных функций смешения бинарных растворов рядом Тейлора. В этом приближении избыточная интегральная функция  $\Phi^E$  бинарного раствора определяется [119] уравнением

$$\Phi^E = \sum_{n=1,2,\dots} N_A^n N_B^n (N_B W_{(2n-1)}^\Phi + N_A W_{2n}^\Phi), \quad (I.16)$$

где  $W^\Phi$  — параметр смешения.

Между параметрами  $W^G, W^H, W^S, W^V$ , описывающими избыточные функции смешения, существует такая же связь, как и между соответствующими функциями  $G, H, S, V$ , т. е.  $W^G = W^H - T W^S + P W^V$  [140, 250].

Если избыточные функции симметричны, то  $W_{2n-1} = W_{2n}$ . Простейшим приближением является описание избыточных функций однопараметрическими уравнениями

$$G^E = N_A N_B W^G, \quad (I.17)$$

$$RT \ln \gamma_A = (1 - N_A)^2 W^G. \quad (I.18)$$

Хильдебранд [149] предложил называть «регулярными» растворы с идеальной энтропией смешения ( $S^E = 0$ ) и с избыточной энергией Гиббса  $G^E$ , которая описывается однопараметрическими уравнениями Маргулеса и не зависит от температуры, т. е.  $W^G = W^H$ . Однако термин «регулярные растворы» целесообразно распространить и на другие симметричные растворы с параметром  $W^G$ , зависящим от

температуры и давления, т. е. на «простые смеси», по терминологии Э. А. Гуггенгейма. Это согласуется с предложением Х. К. Харди называть «субрегулярными» растворы, избыточные функции которых описываются двухпараметрическими уравнениями Маргулеса, причем параметры зависят от температуры и давления.

Согласно модели субрегулярного раствора,

$$G^E = N_A N_B (N_A W_{AB}^G + N_B W_{BA}^G), \quad (I.19)$$

$$RT \ln \gamma_A = N_B^2 [W_{BA}^G + 2N_A (W_{AB}^G - W_{BA}^G)]. \quad (I.20)$$

Для более точного отражения эмпирических результатов нужно использовать уравнения Маргулеса с числом параметров больше двух.

В многокомпонентных регулярных растворах (А, В,...) интегральные и парциальные избыточные функции смешения выражаются уравнениями

$$G^E = \sum_i \sum_j W_{ij}^G N_i N_j, \quad (I.21)$$

$$RT \ln \gamma_k = \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^k N_i^2 W_{ik}^G + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{\substack{j=2 \\ (j \neq k)}}^n N_i N_j (W_{ik}^G - W_{jk}^G - W_{ij}^G). \quad (I.22)$$

Избыточные функции смешения многокомпонентного субрегулярного раствора, бинарные сечения которого описываются асимметричными двухпараметрическими моделями, выражаются значительно более сложными уравнениями [60].

Если избыточные функции смешения бинарных растворов описываются уравнениями Маргулеса с числом параметров больше двух, то эти данные не могут быть использованы для оценки избыточных функций смешения многокомпонентных растворов, поскольку необходимый для этого математический аппарат слишком сложен и требует много сведений о термодинамических характеристиках раствора.

## МОДЕЛИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Модели межатомного взаимодействия [29, 100, 140] в отличие от рассмотренного выше формального выражения функций смешения связывают макроскопические функции раствора со свойствами смешивающихся атомов. Они основаны на предположении, что энергия кристалла равна сумме энергий взаимодействия ближайших пар атомов (конфигурационная энергия) и остальной части энергии, одинаковой при всех конфигурациях атомов.

Если в кристалле содержится  $2n$  атомов и каждый из них имеет  $k$  соседей, то общее число связей между атомами равно  $kn$ . Если этот кристалл сложен только атомами А и его энергия равна  $U_{AA}^0$ , то энергия связи между двумя ближайшими атомами А равна  $u_{AA} = U_{AA}^0/kn$ . Аналогично, энергия связи  $u_{BB} = U_{BB}^0/kn$ . В растворе

(А, В) соотношение между энергией связи однопипных и разнотипных атомов выражается с помощью параметра взаимодействия

$$\omega = u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2}. \quad (I.23)$$

### Идеальный раствор

При  $\omega = 0$  конфигурационная энергия раствора одинакова при любом расположении атомов, и поэтому атомы размещены беспорядочно, конфигурационная энтропия выражается уравнением (I.14), а число связей  $n_{AA}$ ,  $n_{BB}$  и  $n_{AB}$  равно  $k n N_A^2$ ,  $k n N_B^2$  и  $2k n N_A N_B$  соответственно.

### Регулярный раствор

Приближение строго регулярного раствора [140] предполагает беспорядочное размещение атомов даже при  $\omega \neq 0$ . Подстановка числа связей и соотношения между их энергией, согласно (I.23), в выражение конфигурационной энергии кристалла

$$U = n_{AA} u_{AA} + n_{BB} u_{BB} + n_{AB} u_{AB}$$

приводит к уравнению энергии смешения

$$U^E = \Delta U^M = N_A N_B p \omega, \quad (I.24)$$

которое совпадает с однопараметрическим уравнением Маргулеса при  $p\omega = W$ .

### Квазихимическое приближение

Предложенный Э. А. Гуггенгеймом [140] квазихимический метод оценки термодинамических характеристик раствора (А, В) основан на предположении, что соотношение между числом связей между атомами и их энергией подобно соотношению между числом молекул АА, ВВ и АВ и их энергией в газовой смеси:

$$\begin{aligned} AA + BB &= 2AB, \\ \frac{n_{AB}^2}{n_{AA} n_{BB}} &= \exp\left(-\frac{\omega}{kT}\right). \end{aligned} \quad (I.25)$$

Принимается, что число  $g$  конфигураций атомов в кристалле с постоянным числом связей  $n_{AA}$ ,  $n_{BB}$  и  $n_{AB}$  пропорционально числу перестановок этих связей:

$$g = \frac{(n_{AA} + n_{BB} + n_{AB})!}{n_{AA}! n_{BB}! n_{AB}!} h, \quad (I.26)$$

где  $h$  — нормирующий коэффициент. Для его определения используется состояние кристалла с беспорядочным размещением атомов,

при котором величину  $g$  и числа связей между атомами нетрудно рассчитать.

Согласно этой модели, функции смещения раствора (А, В) с числом атомов  $n$

$$\Delta U^M = \frac{2}{\beta + 1} N_A N_B n \omega, \quad (I.27)$$

$$\gamma_A = \left\{ \frac{\beta + 1 - 2N_B}{N_A (\beta + 1)} \right\}^{\frac{k}{2}}, \quad (I.28a)$$

$$\gamma_B = \left\{ \frac{\beta - 1 + 2N_B}{N_B (\beta + 1)} \right\}^{\frac{k}{2}}, \quad (I.28б)$$

где

$$\beta = \{1 + 4N_A N_B [\exp(-4\omega/kT) - 1]\}^2.$$

Квазихимическое приближение позволяет найти зависимость между параметром взаимодействия  $\omega$  и стремлением атомов окружить себя атомами того же или противоположного типа, т. е. учесть ближний порядок в размещении атомов.

При  $\omega > 0$  смещение атомов затруднено и требует затраты энергии ( $\Delta U^M > 0$ ). Как видно из уравнения (I.25), число связей  $n_{AA}$  и  $n_{BB}$  больше, чем при беспорядочном размещении атомов ( $\omega = 0$ ). Следовательно, существует тенденция к концентрации одинаковых атомов. Усиление этой тенденции при понижении температуры в связи с возрастанием абсолютной величины  $\omega/kT$  ведет к распаду раствора.

При  $\omega < 0$  смещение атомов, напротив, энергетически выгодно ( $\Delta U^M < 0$ ). Уравнение (I.25) указывает на увеличение числа связей  $n_{AB}$  по сравнению с беспорядочным размещением атомов, т. е. на тенденцию к соседству атомов разного типа. Стремление атомов быть окруженными атомами другого типа ведет к тому, что кристаллическая решетка кристалла разделяется на две подрешетки, причем атомы А преимущественно занимают узлы одной подрешетки, а атомы В — другой. Возникает дальний порядок в размещении атомов как следствие увеличения степени ближнего порядка.

### Дальний порядок

Наиболее простой способ описания дальнего порядка [100] опирается на допущение о беспорядочном и независимом размещении атомов в каждой подрешетке и равенстве конфигурационной энергии кристалла сумме энергии связи пар ближайших атомов. При этом допущении конфигурационная энтропия и конфигурационная энергия кристалла  $(B_{1-x}A_x)^\alpha (B_xA_{1-x})^\beta$  равны

$$S_{\text{конф}} = 2kn [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x],$$

$$\begin{aligned} U_{\text{конф}} &= n_{AA}u_{AA} + n_{BB}u_{BB} + n_{AB}u_{AB} + n_{BA}u_{BA} = \\ &= 2n(1-s^2)(u_{AA} + u_{BB}) + 4n(1+s^2)u_{AB}, \end{aligned}$$

где  $s$  — предложенный У. Бреггом и Э. Вильямсом [100] параметр дальнего порядка, равный нулю при полном беспорядке ( $x = 0,5$ ), и единице при предельном упорядочении ( $x = 1$ ).

Из условия равновесной степени упорядочения  $\partial F/\partial s = 0$  следует зависимость степени упорядочения от температуры

$$\ln \frac{1+s}{1-s} = \frac{ws}{kT}. \quad (1.29)$$

Для кристалла  $A_{1-x}B_x$  с произвольным отношением  $A : B$  эта зависимость выражается уравнением [48]

$$\ln \frac{(1+s)[1-(1-s)x]}{(1-s)[1-(1+s)x]} = \frac{4ws}{kT}. \quad (1.30)$$

### ПРИРОДА ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ

Тепловой эффект при образовании твердого раствора из механической смеси компонентов обусловлен различием химической связи и размеров изоморфных атомов и зависит от особенностей кристаллической структуры твердого раствора и других факторов. Величина теплоты смешения  $\Delta H^M$  определяет устойчивость твердых растворов и границы изоморфных замещений, поэтому этой проблеме посвящено большое количество исследований, рассмотренных в [72, 73].

В. С. Урусов [72, 73] разработал энергетическую теорию изоморфизма, которая позволяет на основе кристаллохимических характеристик твердого раствора и характеристик изоморфных атомов количественно определить теплоту смешения. Последняя рассматривается как сумма энергии деформации кристаллической структуры, которая возникает из-за различия размеров замещающих друг друга атомов, и энергии химического взаимодействия при смешении, возникающей из-за различия химической связи атомов в компонентах. В изовалентных твердых растворах типа  $(A, B)_a X_x^\beta$ , в которых катионы  $A$  и  $B$  смешиваются в позициях  $\alpha$ , теплота смешения  $\Delta H^M$  возрастает с увеличением различия эффективного заряда изоморфных атомов  $\Delta e = e_2 - e_1$ , зарядов катиона  $z_A$  и аниона  $z_X$ , координационного числа  $k_{\alpha-\beta}$ , числа атомов  $m = a + x$  в формульной единице соединения, разницы объемов компонентов:

$$\Delta H^M = N_1 N_2 \left[ \frac{A}{R} (\Delta e)^2 + cmk_{\alpha-\beta} z_A z_X (\Delta R/R)^2 \right],$$

$$c = VK_0/k_{\alpha-\beta}, \quad (1.31)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — мольная доля компонентов  $A_a X_x$  и  $B_a X_x$  соответственно;  $A$  — константа Маделунга;  $R = N_1 R_1 + N_2 R_2$  — среднее межатомное расстояние между анионом и катионом в твердом растворе;  $\Delta R = R_2 - R_1$  — разность межатомных расстояний в компонентах  $A_X$  и  $B_X$ ,  $V$  — мольный объем;  $K_0$  — модуль объемного сжатия;  $c$  — эмпирическая величина, близкая к 140 кДж у алюмосиликатов

(полевых шпатов, фельдшпатоидов), 110—125 у метасиликатов, 105—115 у ортосиликатов, 105 у окислов MO типа NaCl [73].

Вклад различия в химическом взаимодействии катионов А и В с анионом X в теплоту смешения выражает первый член уравнения (I.31). Им можно пренебречь, если разность эффективных зарядов  $\Delta e$  изоморфных атомов не превышает 0,05. Теплота смешения, связанная с энергией деформации (второй член уравнения (I.31)), асимметрична. Для ее описания пригодна субрегулярная модель раствора с параметрами

$$W_{AB} = a(\Delta R/R_B)^2, \quad W_{BA} = a(\Delta R/R_A)^2,$$

где  $a = cmk_{\alpha-\beta}z_Az_X$ .

При гетеровалентном изоморфизме без изменения числа атомов в структуре теплота смешения определяется уравнением

$$\Delta H^M = N_1 N_2 q c k_{\alpha-\beta} (N_1 \zeta_2 + N_2 \zeta_1) (\Delta R/R)^2, \quad (I.32)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — мольная доля компонентов 1 и 2;  $q$  — число позиций, в которых происходит замещение;  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  — коэффициенты, зависящие от числа атомов  $m$  и зарядов ионов компонентов. Коэффициенты  $\zeta$  равны  $mz_{AZX}$  для бинарных соединений  $A_xX_x$ , а для сложных их величина определяется суммированием значений  $\zeta$  простых окислов. Согласно этому уравнению, теплота смешения  $\Delta H^M$  асимметрична, и ее максимум смещен к компоненту с большей разностью валентностей. Факторами, которые способствуют гетеровалентному изоморфизму, являются близость эффективных зарядов атомов и компенсация различий их размеров.

Расчет теплоты смешения многих твердых растворов привел к удовлетворительному согласию с экспериментальными определениями. С помощью энергетической теории получили объяснение эмпирически установленные правила изоморфизма.



Для выражения зависимости термодинамических функций минерала от его состава нередко пренебрегают особенностями внутрикристаллического распределения атомов в кристалле и рассматривают минерал как раствор его мишалов. При этом используется формализм термодинамической теории однопозиционных растворов (A, B, ...), у которых функции смешения выражаются через концентрации компонентов A, B, .... Например, при рассмотрении плагиоклазов как раствора альбита  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  группировки атомов, соответствующие мишалам, уподобляются молекулам молекулярного раствора. Применение модели молекулярного раствора допустимо, если возможно определить отклонение реальных значений термодинамических функций раствора от этой модели и выразить это отклонение избыточными функциями смешения.

Однако значительная часть природных минералов имеет сложный состав и структуру и относится к многопозиционным взаимным твердым растворам. В таких растворах концентрацию отдельного компонента нельзя определить однозначно. Поэтому для оценки термодинамических характеристик природных минералов с помощью модели молекулярных растворов их состав обычно выражают в упрощенном виде с учетом только основных компонентов или же применяют субъективные схемы пересчета состава минералов на мишалы. Оценка конфигурационной энтропии и ее вклада в активность компонентов с помощью этой модели зависит от принятой величины формульных единиц раствора и компонентов. Если в твердом растворе смешение атомов происходит в структурных позициях одного типа, то во избежание значительных погрешностей в определении конфигурационной энтропии формульные единицы раствора и компонентов следует выбирать так, чтобы число атомов, занимающих эти структурные позиции, равнялось единице. Если смешение атомов происходит в структурных позициях более чем одного типа, то конфигурационная энтропия не может быть верно оценена в рамках молекулярной модели при любом выборе формульных единиц.

Корректное определение конфигурационной энтропии — важная задача при исследовании термодинамики многопозиционного твердого раствора. Эта термодинамическая характеристика рассчитывается на основе сведений о структуре минерала, закономерностях размещения атомов в кристаллической решетке и их свойствах. Для этой цели служат термодинамические модели кристаллов. Тео.

ретическая оценка теплоты или энтальпии смешения сталкивается со значительно большими трудностями.

В связи с неразработанностью термодинамической теории твердых растворов сложной структуры и состава, а также недостатком сведений о термодинамических функциях минералов обычно в качестве активности компонентов используются такие эмпирически подобранные параметры состава минералов, применение которых приводит к приемлемым результатам. Разработка термодинамических моделей минералов переменного состава, позволяющих оценить конфигурационную энтропию и другие термодинамические функции, подводит теоретическую базу под выбор параметров состава как показателей активности компонентов.

### КРИСТАЛЛЫ С НЕУПОРЯДОЧЕННЫМ РАЗМЕЩЕНИЕМ АТОМОВ

М. Темкин [70] пришел к заключению, что в твердых растворах замещения с неэквивалентными структурными позициями конфигурационная энтропия определяется не числом перестановок атомных группировок, соответствующих компонентам, а числом перестановок атомов в каждом типе структурных позиций. Он рассмотрел термодинамические свойства раствора  $(A, B, \dots)^\alpha (X, Y, \dots)^\beta$ , в котором атомы, занимающие позиции определенного типа, размещаются беспорядочно и независимо от размещения атомов в позициях другого типа. Число конфигураций атомов в таком кристалле, содержащем  $n$  формульных единиц и  $n_A, n_B, n_X, n_Y$  атомов  $A, B, X, Y$ , равно

$$g = \left( \frac{n!}{n_A! n_B! \dots} \right)^\alpha \left( \frac{n!}{n_X! n_Y! \dots} \right)^\beta, \quad (\text{II.1})$$

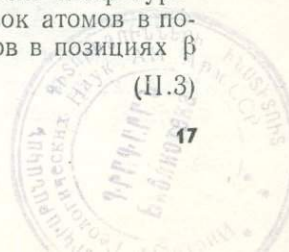
и, следовательно, его конфигурационная энтропия выражается уравнением

$$S_{\text{конф}} = k \ln g = -R [(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B + \dots)^\alpha + (N_X \ln N_X + N_Y \ln N_Y + \dots)^\beta]. \quad (\text{II.2})$$

Если в качестве компонентов рассматривать соединения  $A^\alpha X^\beta$ ,  $B^\alpha Y^\beta$  и т. д., у которых  $S_{\text{конф}} = 0$ , то энтропия смешения  $\Delta S^M$  раствора равна его конфигурационной энтропии.

Представление о хаотичности и независимости размещения атомов в каждом типе структурных позиций было использовано в последующих моделях кристаллов, в формульной единице которых число атомов, занимающих определенный тип структурных позиций, может отличаться от единицы. Конфигурационную энтропию кристаллов типа  $(A, B, \dots)_m^\alpha (X, Y, \dots)_n^\beta$  в общей форме выразил Дж. Б. Томпсон [251]. В таком кристалле общее число конфигураций атомов  $g$  определяется количеством перестановок атомов в позициях  $\alpha$  и независимых от них перестановок атомов в позициях  $\beta$

$$g = g^\alpha \cdot g^\beta. \quad (\text{II.3})$$



В позициях  $\alpha$  содержится  $mn$  атомов и среди них  $mn N_A$  атомов А,  $mn N_B$  атомов В. В позициях  $\beta$  число атомов равно  $np$  и среди них  $np N_X$  атомов Х и  $np N_Y$  атомов Y. Поэтому общее число конфигураций

$$g = \left( \frac{mn!}{mn N_A! mn N_B! \dots} \right)^\alpha \cdot \left( \frac{np!}{np N_X! np N_Y! \dots} \right)^\beta, \quad (II.4)$$

а конфигурационная энтропия кристалла выражается уравнением

$$S_{\text{конф}} = -R [m(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B + \dots) + n(N_X \ln N_X + N_Y \ln N_Y + \dots)]. \quad (II.5)$$

Если в стандартных состояниях компонентов конфигурационная энтропия отсутствует ( $S_{\text{конф}} = 0$ ), то конфигурационная энтропия смешения  $\Delta S_{\text{конф}}^M$  равна конфигурационной энтропии раствора  $S_{\text{конф}}$ . Активность такого компонента в неупорядоченном растворе

$$a_{A_m X_n} = \gamma_{A_m X_n} \cdot N_A^m \cdot N_X^n. \quad (II.6)$$

Коэффициент  $\gamma_{A_m X_n}$  отражает наличие теплоты смешения  $\Delta H^M$  и неконфигурационной энтропии смешения.

Однако компоненты могут иметь сложный состав, в их стандартных состояниях структурные позиции одного типа могут быть заняты атомами разных видов, и поэтому их конфигурационная энтропия не равна нулю. Кроме того, выбор состава компонентов произволен и, в частности, в качестве компонентов допустим выбор соединений сложного и даже нестехиометрического состава. Поэтому необходим вывод уравнений функций смешения твердого раствора с учетом сложности состава компонентов [33].

В общем случае конфигурационная энтропия смешения  $\Delta S^M$  раствора должна определяться как разность между конфигурационной энтропией  $S_{\text{конф}}$  раствора и механической смеси компонентов в стандартном состоянии, т. е.

$$\Delta S^M = S_{\text{конф}(M)} - \sum_i N_i S_{\text{конф}(i)}. \quad (II.7)$$

Условимся в качестве стандартных состояний компонентов выбирать члены (конечные или промежуточные) ряда твердых растворов, к которым принадлежит рассматриваемый нами раствор. Например, в качестве компонентов пироксена  $(\text{Fe}, \text{Mg})^{\text{M}2} (\text{Fe}, \text{Mg})^{\text{M}1} \text{Si}_2\text{O}_6$  можно выбрать как конечные члены  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , так и любой промежуточный состав.

Кроме того, условимся, чтобы формульные единицы твердого раствора и его компонентов были одной величины, т. е. чтобы было одинаковым число узлов в структуре кристаллов, содержащих одинаковое количество этих формульных единиц.

Пусть размещение атомов в структуре раствора выражается формулой  $(A_a B_b \dots)_m^{\alpha} (X_x Y_y \dots)_n^{\beta} \dots$ , а в структуре его компонента в стандартном состоянии — формулой  $(A_{a_i} B_{b_i} \dots)_m^{\alpha} (X_{x_i} Y_{y_i} \dots)_n^{\beta}$ , где  $a, b, x, y$  и  $a_i, b_i, x_i, y_i$  — числа атомов А, В, Х, Y, занимающих

соответствующие структурные позиции, в формульной единице раствора и компонента  $i$  соответственно. Тогда определение конфигурационной энтропии смешения  $\Delta S^M$  одного моля раствора по величинам  $S_{\text{конф}}$  раствора и его компонентов приводит к выражению [33]

$$\Delta S^M = -R \sum_{\lambda} \left[ \sum_{z_{\lambda}} z \ln z - \sum_i N_i \sum_{z_{\lambda}} z_i \ln z_i \right], \quad (\text{II.8})$$

где  $z$  и  $z_i$  — числа атомов  $Z$ , занимающих позиции  $\lambda$ , в формульной единице раствора и компонента  $i$  соответственно.

Активность компонента  $i$  в таком растворе

$$a_i = \gamma_i \prod_{\lambda} \prod_z \left( \frac{z}{z_i} \right)^{z_i}, \quad (\text{II.9})$$

где  $\gamma_i$  — вклад в активность неконфигурационных факторов (теплоты смешения, колебательной энтропии смешения и др.).

Эта модель является наиболее общей моделью неупорядоченного твердого раствора, так как все предыдущие модели представляют собой ее частные случаи. Она может применяться при выборе нестехиометрических соединений в качестве компонентов.

#### ЛОКАЛЬНО ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Рассмотренная выше модель неупорядоченного кристалла предусматривает хаотичность размещения атомов в позициях каждого типа. Но при различии свойств изоморфных атомов, что проявляется в различии энергии химической связи с окружающими атомами, энергии деформации кристаллической решетки и т. д., энергия кристалла зависит от взаимного расположения атомов. И поскольку при постоянстве температуры и давления устойчивое состояние кристалла определяется минимумом разности  $H - TS$ , стремление атомов к упорядоченному размещению возрастает при большом различии свойств изоморфных атомов, когда велика зависимость энтальпии кристалла от размещения атомов, а также при понижении температуры, когда величина энтропийной составляющей энергии Гиббса  $TS$  уменьшается.

Большое различие свойств изоморфных атомов существует при гетеровалентном изоморфизме. Можно полагать, что энергия такого раствора близка к минимуму, когда составляющие его атомы располагаются так, чтобы в каждом участке кристалла соблюдался локальный баланс электростатических зарядов атомов, т. е. все их валентности были скомпенсированы. При таком состоянии пироксена ряда  $\text{Na (Al)}^{M1} \text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Ca (Mg)}^{M1} \text{Si}_2\text{O}_6$  избыток заряда около катиона  $\text{Al}^{3+}$ , занимающего позицию  $M1$ , компенсируется одновалентным катионом  $\text{Na}^+$  в одной из ближайших позиций  $M2$ . Такое размещение атомов — частный случай ближнего порядка.

Рассмотрим термодинамические характеристики кристалла, в котором атомы размещены с соблюдением локальной электронейтральности (ЛЭН). В качестве условия, упрощающего решение

задачи, примем, что энергия кристалла постоянна при любом размещении атомов, если соблюдается локальная электронейтральность. Если ограничиться определением наибольшей, конфигурационной части энтропии смешения, задача сводится к определению числа возможных конфигураций атомов в локально электронейтральном растворе.

Отметим особенность взаимных твердых растворов, в которых атомы смешиваются в позициях двух и более типов, причем в позициях каждого типа есть два или более видов атомов одной валентности. Природные минералы сложного состава и структуры относятся к этому типу растворов. Во взаимных растворах концентрация крайних членов неопределенна. Именно с этим следует связывать имеющийся разноряд в предложенных схемах пересчета на миналы состава природных минералов, например пироксенов. Однако во взаимных растворах однозначно может быть определена сумма концентраций конечных членов, у которых одинаковые структурные позиции заняты изовалентными атомами, т. е. таких миналов, как  $\text{Na (Al) Si}_2\text{O}_6$  и  $\text{Na (Fe}^{3+}) \text{Si}_2\text{O}_6$ . Такие конечные члены и соответствующие им электронейтральные группировки атомов, которые рассматриваются ниже, будем считать однотипными.

### Количество конфигураций атомов

Для нахождения общего числа конфигураций атомов в гетеровалентном растворе сначала определим число конфигураций, считая неразличимыми атомы одной валентности, а затем учтем конфигурации, связанные с перестановкой изовалентных атомов, занимающих одинаковые структурные позиции.

Рассмотрим возможные микросостояния локально электронейтрального раствора, не содержащего изовалентных атомов в одинаковых структурных позициях. В таком растворе можно условно выделить отдельные электронейтральные группировки атомов (далее обозначаемые как ЭН-группировки), имеющие состав крайних членов раствора и включающие атомы, занимающие позиции всех типов. Таковы изоструктурные раствору группировки, соответствующие жадеитовому  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , эгириновому  $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ , чермакитовому  $\text{CaAl [AlSi}_2\text{] O}_6$ , диопсидовому  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  миналам пироксенов. Взаимные перестановки разных ЭН-группировок изменяют конфигурацию атомов в кристалле, не нарушая локальной электронейтральности. Пусть  $g_1$  — число таких перестановок.

При фиксированном положении атомов в одном из видов структурных позиций  $\alpha$ , которое соответствует какому-либо одному размещению ЭН-группировок, атомы в других позициях можно расположить  $g_2$  способами за счет изменения их взаимной ориентировки.

Если одинаковые структурные позиции раствора содержат изовалентные атомы разного вида, их перестановка в каждом из микросостояний, различающихся положением разновалентных атомов, дает  $g_3$  новых конфигураций.

Если два или более разновалентных атома занимают одинаковые структурные позиции в одной ЭН-группировке, как, например, атомы Al и Si в тетраэдрических позициях чермакита  $\text{CaAl}[\text{AlSi}]_6\text{O}_6$ , их перестановки не нарушат локальной электронейтральности и приведут к  $g_4$  различным микросостояниям кристалла. Общее число конфигураций атомов в кристалле при сохранении локальной электронейтральности определяется произведением

$$g_{\text{ЭН}} = g_1 \cdot g_2 \cdot g_3 \cdot g_4. \quad (\text{II.10})$$

Рассмотрим каждый из сомножителей этого уравнения.

### Возможные перестановки ЭН-группировок

Максимальное число возможных перестановок  $g_1$  может быть найдено только в том случае, если ЭН-группировки содержат наименьшее число атомов. В пироксенах этому условию удовлетворяют изоструктурные раствору группировки  $\text{Na}(\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}(\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$  и др. Подсчет перестановок более крупных ЭН-группировок атомов, таких, как  $\text{Na}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , значительно занижает число возможных конфигураций атомов, так как при этом не учитывается возможность размещения более мелких ЭН-группировок разного вида на месте одной крупной.

Пусть в формульной единице твердого раствора числа ЭН-группировок типа K, L, M равны  $k, l, m$  соответственно и, следовательно, его состав может быть выражен формулой  $\text{K}_k\text{L}_l\text{M}_m$ .

Для расчета чисел  $k, l, m$  пригоден следующий прием. Пусть числа атомов A в одинаковых структурных позициях в ЭН-группировках K, L, M и в формульной единице раствора равны  $a_K, a_L, a_M$  и  $a$  соответственно. Тогда справедливо уравнение

$$a_{kK} + a_L l + a_{mM} = a. \quad (\text{II.11})$$

Решение системы аналогичных уравнений, связывающих числа атомов в ЭН-группировках и формульной единице раствора, позволяет найти числа  $k, l, m$ .

Пусть в формульной единице раствора число ЭН-группировок равно  $k + l + m = p$ . Тогда в  $p$  формульных единицах раствора содержится  $pn$  ЭН-группировок и среди них  $kn$  группировок K,  $ln$  группировок L и  $mn$  группировок M. Число различных перестановок этих группировок атомов

$$g_1 = \frac{pn!}{kn! ln! mn!}. \quad (\text{II.12})$$

### Конфигурации атомов в кристалле при фиксированном расположении атомов в позициях $\alpha$

Если в твердом растворе типа  $(\text{A}, \text{B})^\alpha (\text{X}, \text{Y})^\beta$  с гетеровалентным изоморфизмом  $\text{AX} \rightleftharpoons \text{BY}$  содержание компонента AX ничтожно и мала вероятность того, что две соседние позиции  $\alpha$  будут заняты атомами A, то атом X, компенсирующий валентность атома A, может

занимать любую из ближайших к последнему позиций  $\beta$ . Число таких позиций, т. е. координационное число  $k_{(\alpha-\beta)}$ , определяет число вариантов расположения группировки АХ при фиксированном положении атома А. Поскольку в этом случае ориентировка каждой группировки АХ не зависит от ориентировки других таких же группировок, то общее число различных конфигураций атомов при фиксированном расположении атомов в позициях  $\alpha$  равно

$$g_2 = (k_{\alpha-\beta})^{n_{AX}}. \quad (11.13)$$

В общем число конфигураций  $g_2$  зависит от состава и структуры раствора. Рассмотрим его определение на примере пироксенов си-

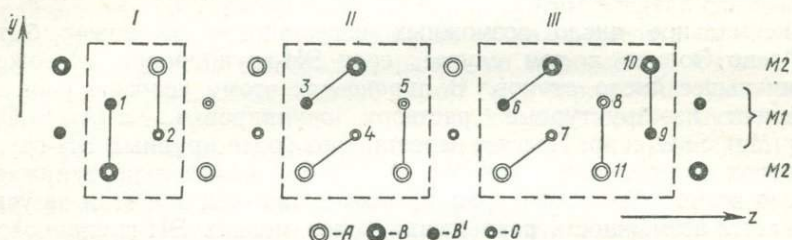


Рис. 2. Взаимное расположение атомов в позициях M1 и M2 в плоскости (100) структуры пироксена  $(A, B)^{M2} (B', C)^{M1} Si_2O_6$ . Пояснения в тексте

стемы диопсид — эгирин — жадеит. Если одно-, двух- и трехвалентные катионы обозначить буквами А, В и С соответственно, то общая формула этих пироксенов запишется \* в виде  $(A, B)^{M2} (B', C)^{M1} Si_2O_6$ .

В структуре пироксена атомы, занимающие позиции M1 и M2, образуют вытянутые вдоль оси z полосы в плоскости (100). В ближайшем окружении каждой позиции M2 находится три позиции M1 и наоборот (рис. 2), т. е.  $k_{M2-M1}$  равно трем. Если позиция M2 занята одновалентным атомом А, для соблюдения локальной электронейтральности одна из трех ближайших позиций M1 должна быть занята трехвалентным атомом С, чтобы суммарная валентность атомов в этих позициях M1 и M2 равнялась четырем. Так же связаны атомы В и В'.

Возможность перемены местами рядом расположенных атомов В' и С в позициях M1 при сохранении их связи с атомами В и А при фиксированном расположении в позициях M2 определяет число конфигураций  $g_2$ . Такая возможность бывает лишь в тех участках полосы, в которых проекции атомов А и В на ось z располагаются рядом. Если условимся обозначать последовательность расположения атомов А и В в полосе в соответствии с их проекцией на ось z, их расположение на рис. 2 изобразится рядом ВВАААВВААВВВ.

Группы в два и более соседних атомов одной валентности, например АА или ВВ, ограничивают выделенные на рис. 2 участки с не-

\* Для различия двухвалентных атомов В, занимающих позиции M1 и M2, первые помечены штрихом.

зависимым от остальной части полосы размещением атомов С и В. Участки I, II, III вместе с ограничивающими их атомами обозначим, как В(ВА)А, А(АВА)А и А(АВАВ)А.

Для определения общего числа конфигураций атомов в позициях М1 нужно знать число возможных конфигураций атомов С и В' в каждом виде независимых участков и количество таких участков.

В участке I атом С может занимать позиции 1 или 2 и число возможных конфигураций равно двум. В участке II атом В' может занимать любую из позиций 3, 4 или 5 и число вариантов расположения атомов в позициях М1 при фиксированном расположении атомов в позициях М2 равно трем. Можно показать [37], что числа допустимых перестановок атомов С и В' в участках с числом атомов, равным 2, 3, 4, 5, 6 и т. д., образуют рекуррентный ряд Фибоначчи 2, 3, 5, 8, 13 и т. д., каждый член которого равен сумме двух предыдущих.

Поскольку в позициях М2 атомы размещены хаотично, можно определить вероятность  $p$  образования независимого участка и найти число таких участков. В частности, вероятность того, что любые четыре подряд взятые атома позиции М2 образуют группу ВВАА, равна  $N_A^2 N_B^2$ , а число таких независимых участков равно  $p N_A^2 N_B^2$ , где  $N_A$  и  $N_B$  — концентрации атомов А и В в позициях М2.

Общее число допустимых конфигураций атомов в позициях М1 равно произведению чисел перестановок атомов во всех независимых участках. Расчет [37] показывает (рис. 3), что оно с хорошей степенью приближенности определяется выражением

$$g_2 \approx 3^{n N_A (1 - N_A)} \quad (II.14)$$

Подчеркнем, что координационное число  $k_{M1-M2}$  также равно 3. Заслуживает внимания то, что уравнения (II.13) и (II.14) подобны. Действительно, величину  $p_{AX} = p N_A$  в уравнении (II.13) можно считать равной  $p N_A (1 - N_A)$ , поскольку при малом числе группировок АХ величина  $(1 - N_A)$  близка к 1. Это дает основание предположить, что уравнение

$$g_2 = (k_{\alpha-\beta})^{n N_A (1 - N_A)} \quad (II.15)$$

выражает число возможных конфигураций атомов  $g_2$  в позициях  $\beta$  при фиксированном расположении атомов в позициях  $\alpha$  гетероэвалентных твердых растворов, в которых замещение происходит по схеме  $AX \rightleftharpoons BY$ .

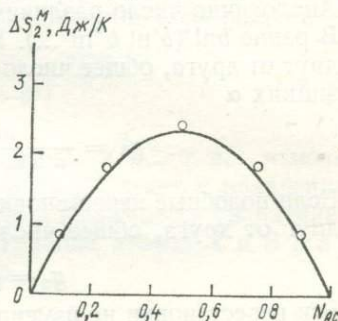


Рис. 3. Рассчитанные значения  $\Delta S_2^M$  в пироксенах (А, В)  $M_2$  (В', С)  $M_1$   $Si_2O_6$  (кружки) и зависимость  $N_A (1 - N_A) R \ln 3$  (линия)



## Перестановки изовалентных атомов, занимающих одинаковые структурные позиции

Пусть в позициях  $\alpha$  одновалентные атомы представлены видами  $A'$ ,  $A''$  и т. д., двухвалентные — видами  $B'$ ,  $B''$  и т. д. Тогда заселенность позиций изобразится формулой  $(A'_\alpha A''_\alpha \dots B'_\alpha B''_\alpha \dots)^\alpha$ .

В  $n$  формульных единицах раствора содержится  $an$  одновалентных атомов  $A$  и в том числе  $a'n$  атомов  $A'$ ,  $a''n$  атомов  $A''$  и т. д. Число различных перестановок этих атомов равно  $an!/(a'n! a''n! \dots)$ . Аналогично число различных перестановок двухвалентных атомов  $B$  равно  $bn!/(b'n! b''n! \dots)$ . Поскольку эти перестановки независимы друг от друга, общее число перестановок изовалентных атомов в позициях  $\alpha$

$$g_3^\alpha = \frac{an!}{a'n! a''n! \dots} \cdot \frac{bn!}{b'n! b''n! \dots} \quad (\text{II.16})$$

Если подобные перестановки атомов в разных позициях не зависят друг от друга, общее число перестановок

$$g_3 = g_3^\alpha \cdot g_3^\beta \cdot \dots \cdot g_3^\lambda \quad (\text{II.17})$$

Эти перестановки не изменяют взаимного расположения атомов разной валентности и поэтому не нарушают локальной электронной нейтральности кристалла.

## Перестановки разновалентных атомов, занимающих одинаковые структурные позиции в электронной нейтральной группировке

Вначале определим число возможных конфигураций разновалентных атомов, занимающих эквивалентные позиции в конечных членах твердых растворов. Примером могут служить магнетит  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$  и другие обращенные шпинели  $A[\text{AB}]_4\text{O}_4$ , санидин  $\text{K}[\text{AlSi}_3]\text{O}_8$  и другие калиевые полевые шпаты.

Решим задачу на примере шпинели  $B[\text{AB}]_4$  или другого кристалла, у которого в ЭН-группировке две позиции  $\beta$  заняты разновалентными атомами  $A$  и  $B$ . Если одна из позиций занята атомом  $A$ , другая, располагающаяся по соседству, занята атомом  $B$ , и наоборот.

Если условно разделим решетку  $\beta$  на две подобные подрешетки  $\beta'$  и  $\beta''$ , возможны различные варианты распределения атомов между этими подрешетками. Подрешетка  $\beta'$  может быть полностью заселена атомами  $A$  или атомами  $B$  или иметь промежуточный состав, причем по соседству с каждым атомом  $A$  в ближайшей позиции  $\beta''$  находится компенсирующий его валентность атом  $B$ , а по соседству с каждым атомом  $B$  — атом  $A$  в позиции  $\beta'$ . Пусть в позициях  $\beta'$  содержится  $p_A$  атомов  $A$  и  $p_B$  атомов  $B$ , причем  $p_A + p_B = n$  и  $p_A/p_B = x$ . Тогда заселенность позиций  $\beta'$  и  $\beta''$  выражается формулой  $(A_x B_{1-x})^{\beta'} (A_{1-x} B_x)^{\beta''}$ . Число возможных конфигураций атомов мож-

но найти, допустив, что при произвольном размещении атомов в позициях  $\beta'$  атомы в позициях  $\beta''$  располагаются так, чтобы соблюдалась локальная электронейтральность. Решение задачи аналогично рассмотренному выше нахождению числа возможных конфигураций атомов в растворе  $(A, B)^\alpha (X, Y)^\beta$  с гетеровалентным изоморфизмом  $AX \rightleftharpoons BY$ .

Число возможных перестановок атомов в позициях  $\beta'$  равно  $n!/(n_A! n_B!)$ , причем при каждой перестановке возможно  $(k_{\beta'-\beta''})^{n_A n_B/n}$  вариантов расположения атомов в позициях  $\beta''$ . Общее число перестановок при рассматриваемом распределении атомов составляет

$$g_4(n_A^{\beta'}) = \frac{n!}{n_A! n_B!} (k_{\beta'-\beta''})^{\frac{n_A n_B}{n}}. \quad (\text{II.18})$$

Изменение распределения атомов между  $\beta'$  и  $\beta''$ , т. е. изменение числа атомов А (и В) в позициях  $\beta'$  (и  $\beta''$ ), ведет к появлению новых конфигураций атомов, число которых выражается уравнением (II.18). Общее число возможных конфигураций атомов А и В в локально электронейтральном кристалле

$$g_4 = \sum_{n_A^{\beta'}=0}^{n_A^{\beta'}=n} \frac{n!}{n_A! n_B!} (k_{\beta'-\beta''})^{\frac{n_A n_B}{n}}. \quad (\text{II.19})$$

Используем применяемый в статистической термодинамике прием — замену суммы  $g_4$  ее максимальным членом:

$$g_4 \approx g_4^* = \frac{n!}{n_A^*! n_B^*!} (k_{\beta'-\beta''})^{\frac{n_A^* n_B^*}{n}}, \quad (\text{II.20})$$

где  $n_A^*$  и  $n_B^*$  — величины  $n_A$  и  $n_B$ , при которых величина  $g_4^*$  достигает максимума. Нетрудно доказать, что  $n_A^* = n_B^* = \frac{1}{2}$ . Подставляя эти значения в (II.20), находим

$$g_4 = 2^n (k_{\beta'-\beta''})^{n/4}. \quad (\text{II.21})$$

### Конфигурационная энтропия кристалла

Из (II.10) следует, что конфигурационную энтропию можно рассматривать как сумму энтропий, связанных с различными типами изменений расположения атомов в кристалле:

$$S_{\text{лэн}} = k \ln g_{\text{лэн}} = S_1 + S_2 + S_3 + S_4, \quad (\text{II.22})$$

а именно, с перестановками ЭН-группировок

$$S_1 = -R \left( k \ln \frac{k}{p} + l \ln \frac{l}{p} + m \ln \frac{m}{p} \right), \quad (\text{II.23})$$

с перестановками изовалентных атомов в эквивалентных позициях  $\lambda$

$$S_3 = -R \sum_{\lambda} \left( a' \ln \frac{a'}{a} + a'' \ln \frac{a''}{a} + \dots + b' \ln \frac{b'}{b} + b'' \ln \frac{b''}{b} + \dots \right), \quad (\text{II.24})$$

с изменением взаимной ориентировки атомов, занимающих разные позиции в ЭН-группировках ( $S_{2, \text{конф}} = k \ln g_2$ ) и с перестановками разновалентных атомов, занимающими эквивалентные позиции в ЭН-группировках ( $S_4 = k \ln g_4$ ).

Энтропийные вклады  $S_2$  и  $S_4$  зависят не только от состава, но и от особенностей структуры кристалла. В пироксенах ряда диопсид — жадеит — эгирин, согласно (II.14), величина  $S_2$  составляет

$$S_2 = k \ln g_2 = N_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} (1 - N_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}) R \ln 3. \quad (\text{II.25})$$

Согласно (II.15), в гетеровалентных твердых растворах  $(A, B)^\alpha (X, Y)^\beta$ , в которых замещение происходит по схеме  $AX \rightleftharpoons BY$ , эта величина равна

$$S_2 = N_{AX} (1 - N_{AX}) R \ln k_{\alpha-\beta}. \quad (\text{II.26})$$

### Модель локально электронейтрального раствора

Рассматриваемая модель основана на допущении, что конфигурационная энтропия смешения определяется числом возможных локально электронейтральных конфигураций атомов как в растворе, так и в стандартных состояниях его компонентов и не зависит от теплоты смешения, т. е.

$$\Delta G_{\text{ЛЭН}}^M = \Delta H^M - T \Delta S_{\text{ЛЭН}}^M.$$

Выбор компонентов раствора произволен. Они могут иметь сложный состав, и поэтому при оценке энтропии смешения следует учитывать конфигурационную энтропию как раствора, так и стандартных состояний компонентов. Величина формульной единицы компонента также может быть выбрана произвольно. Но применение рассматриваемой методики требует одинакового размера формульных единиц компонента и раствора, т. е. они должны содержать одинаковое число узлов кристаллической решетки. В стандартном состоянии компонента  $i$  возможны такие же изменения в расположении атомов, как и в растворе. Поэтому как в растворе, так и в компонентах общее число конфигураций атомов описывается уравнением типа (II.10), а конфигурационная энтропия состоит из подобных вкладов  $S_1, S_2, S_3$  и  $S_4$ . Подставляя их в уравнение  $\Delta S^M = S^M - \sum_i N_i S_i$ , находим, что энтропию смешения раствора также можно разделить на отдельные вклады

$$\Delta S_{\text{ЛЭН}}^M = \Delta S_1^M + \Delta S_2^M + \Delta S_3^M, \quad (\text{II.27})$$

где  $\Delta S_1^M$  — вклад перестановок электронейтральных группировок;  $\Delta S_2^M$  — вклад возможности различной взаимной ориентировки разновалентных атомов, занимающих позиции разного типа;  $\Delta S_3^M$  — вклад перестановок изовалентных атомов, занимающих одинаковые структурные позиции.

Так как раствор и механическая смесь его компонентов в стандартном состоянии содержат одинаковое количество ЭН-группировок атомов, то одинаково и число возможных перестановок разновалентных атомов, занимающих одинаковые позиции в ЭН-группировках и поэтому  $\Delta S_4^M = 0$ .

Величина энтропийных вкладов определяется следующими уравнениями:

$$\Delta S_1^M = -R \left( \sum_M m \ln m - \sum_i N_i \sum_M m_i \ln m_i \right), \quad (\text{II.28})$$

$$\Delta S_3^M = -R \sum_\lambda \left( \sum_{z_\lambda} z \ln \frac{z}{z^*} - \sum_i N_i \sum_{z_\lambda} z_i \ln \frac{z_i}{z_i^*} \right), \quad (\text{II.29})$$

где  $m$  и  $m_i$  — числа ЭН-группировок  $M$  в формульной единице раствора и компонента  $i$  соответственно;  $z$  и  $z_i$  — числа атомов  $Z$ , занимающих позиции  $\lambda$ , в формульной единице раствора и компонента  $i$  соответственно;  $z^*$  и  $z_i^*$  — сумма атомов  $Z$  и других изовалентных им атомов, занимающих позиции  $\lambda$ , в формульной единице раствора и компонента  $i$  соответственно.

Величина энтропийного вклада  $\Delta S_2^M$ , как и величина  $S_2$ , зависит от особенностей структуры раствора. В частности, если в качестве компонентов принять диопсид и жадеит, в которых  $S_2 = 0$ , то величина энтропийного вклада  $\Delta S_2^M$  в пироксенах состава диопсид — жадеит — эгирин (рис. 4) равна

$$\Delta S_2^M = N_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} (1 - N_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}) R \ln 3. \quad (\text{II.30})$$

Активность компонента локально электронейтрального раствора

$$\ln a_i = \frac{\partial \Delta G_{\text{ЛЭН}}^M}{RT \partial \pi_i} = \frac{\partial \Delta H^M}{RT \partial \pi_i} - \frac{\partial \Delta S_{\text{ЛЭН}}^M}{R \partial \pi_i}. \quad (\text{II.31})$$

Используя выражения отдельных составляющих конфигурационной энтропии смешения, согласно уравнениям (II.28) — (II.30),

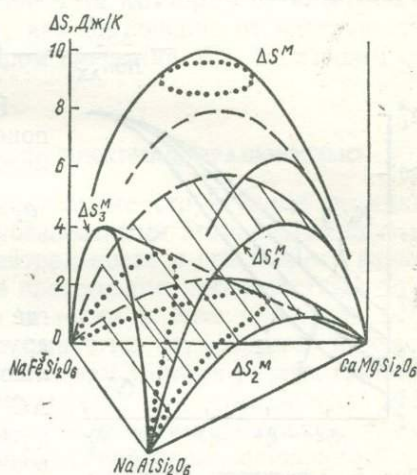


Рис. 4. Энтропийные вклады  $\Delta S_1^M$ ,  $\Delta S_2^M$  и  $\Delta S_3^M$  и энтропия смешения  $\Delta S^M$  в пироксенах системы эгирин — жадеит — диопсид

находим

$$-\frac{\Delta S_1^M}{R\partial n_i} = \ln \left( \frac{k}{k_i} \right)^{k_i} \left( \frac{l}{l_i} \right)^{l_i} \left( \frac{m}{m_i} \right)^{m_i}, \quad (\text{II.32})$$

$$-\frac{\Delta S_3^M}{R\partial n_i} = \sum_{\lambda} \sum_{z_{\lambda}} z_i \ln \frac{z z_i^*}{z^* z_i}, \quad (\text{II.33})$$

а для твердых растворов (A, B) $^{\alpha}$ (X, Y) $^{\beta}$

$$-\frac{\Delta S_2^M}{R\partial n_{AX}} = -(1 - N_{AX})^2 \ln k_{\alpha-\beta}. \quad (\text{II.34})$$

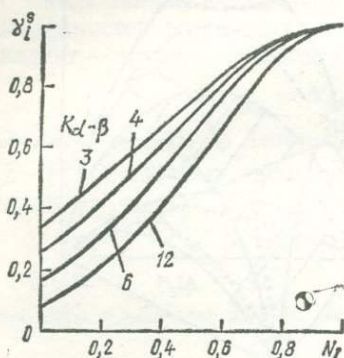


Рис. 5. Зависимость коэффициента  $\gamma_i^S$  от состава  $N_i$  раствора и координационного числа  $k_{\alpha-\beta}$  при соотношении  $\ln \gamma_i^S = - (1 - N_i)^2 \ln k_{\alpha-\beta}$

В общей форме активность компонента  $i$ , согласно (II.31) — (II.33), можно выразить уравнением

$$a_i = \gamma_i^H \gamma_i^S \prod_M \left( \frac{m}{m_i} \right)^{m_i} \prod_{\lambda} \prod_{z_{\lambda}} \left( \frac{z z_i^*}{z_i z^*} \right)^{z_i}, \quad (\text{II.35})$$

где  $\gamma_i^H$  — вклад теплоты смешения и других неконфигурационных составляющих энергии смешения Гиббса  $\Delta G^M$ ;  $\gamma_i^S = -(\partial \Delta S_2^M / R \partial n_i)$  — вклад в активность компонента, связанный с возможностью различной ориентировки разновалентных атомов в ЭН-группировках. В растворах типа (A, B) $^{\alpha}$ (XY) $^{\beta}$  с гетеровалентным изоморфизмом  $AX \rightleftharpoons BY$  величина  $\gamma_{AX}^S$ , согласно (II.26),

$$\gamma_{AX}^S = (k_{\alpha-\beta})^{-(1-N_{AX})^2}. \quad (\text{II.36})$$

Зависимость величины  $\gamma_i^S$  от  $k_{\alpha-\beta}$  и состава  $N_i$  показана на рис. 5. Важной особенностью величины  $\gamma_i^S$  является то, что в растворе определенного состава она одинакова для всех компонентов одного типа, т. е. для компонентов с атомами одинаковой валентности в одинаковых структурных позициях, и зависит лишь от суммы их концентраций [37].

Если в качестве формульных единиц компонентов выбрать ЭН-группировки, например, Ca (Mg) Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Na (Al) Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca (Al) × × [AlSi] O<sub>6</sub> в пироксенах, поскольку в этом случае  $m_i = 1$ ,  $z_i = z_i^*$ , уравнение (II.36) упрощается:

$$a_i = \gamma_i^H \cdot \gamma_i^S \cdot m \cdot \prod_{\lambda} \prod_{z_{\lambda}} \left( \frac{z}{z^*} \right)^{z_i}. \quad (\text{II.37})$$

Если влияние теплоты смешения на активность компонента выразить в приближении регулярного бинарного раствора, подобно

(I.18), и объединить с уравнением (II.37), которое выражает влияние возможности различного расположения разновалентных атомов в ЭН-группировках, получим следующее выражение коэффициента активности компонента  $i$ :

$$\ln \gamma_i = \ln (\gamma_i^H \cdot \gamma_i^S) = (1 - N_i)^2 \frac{W^H - RT \ln k_{\alpha-\beta}}{RT}. \quad (\text{II.38})$$

Таким образом, совместное влияние этих факторов на активность компонентов описывается так же, как отклонение от идеальности в регулярном растворе с параметром смещения  $W^G$ , зависящим от температуры.

### КРИСТАЛЛЫ С НАРУШЕННОЙ ЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТЬЮ

Пусть кристалл, в котором эквивалентные структурные позиции хотя бы одного типа заняты разновалентными атомами, находится в состоянии локальной электронной нейтральности и его энергия равна  $U$ , а энтропия  $S$ . Такое состояние представляет собой частный случай ближнего порядка. Условно выделим в этом кристалле ЭН-группировки, а связи между атомами этих группировок назовем *внутренними*, в отличие от *внешних* между атомами разных группировок. Для упрощения задачи допустим, что перестановки ЭН-группировок не приводят к изменению энергии кристалла, т. е. энергия внешних связей между ЭН-группировками одинакова.

Если поменять местами разновалентные атомы несоседствующих ЭН-группировок, возникнут группировки, в которых валентности атомов некомпенсированы. При этом возрастает энергия кристалла, но увеличивается энтропия вследствие возможности различного размещения эти некомпенсированных группировок в кристалле. Поэтому с повышением температуры вместе с возрастанием энтропийного вклада  $TS$  в энергию Гиббса должно увеличиваться число некомпенсированных группировок.

Рассмотрим термодинамику кристалла  $(A, B)^\alpha (X, Y)^\beta$  с разновалентными атомами в эквивалентных структурных позициях и изоморфизмом  $AX \rightleftharpoons BY$ , примером которого могут быть пироксены  $(A, B) (B' C) Si_2 O_6$  состава диоксид — эгирин — жадеит.

### Конфигурационная энтропия

Если в кристалле  $(A_x B_{1-x})^\alpha (X_x Y_{1-x})^\beta$ , в котором атомы размещены с соблюдением локальной электронной нейтральности,  $n\delta$  атомов  $X$  поменяем местами с  $n\delta$  атомами  $Y$ , которые не являются их ближайшими соседями, получим  $n\delta$  группировок  $AY$  и  $n\delta$  группировок  $BX$  с некомпенсированными электростатическими зарядами. Пометив звездочкой атомы в позиции  $\beta$ , которые нарушают локальную электронейтральность, формулу кристалла запишем в виде  $(A_x B_{1-x})^\alpha \times (X_{x-\delta} X_\delta^* Y_{1-x-\delta} Y_\delta^*)^\beta$ . Если образование двух некомпенсированных

группировок требует затраты энергии  $u$ , то энергия кристалла равна  $U + \rho \delta u$ .

Рассмотрим, какое количество дополнительных конфигураций атомов возможно при образовании  $\rho \delta$  группировок  $A Y^*$  и  $\rho \delta$  группировок  $B X^*$  на основе одного вполне определенного локально электронейтрального размещения атомов. Сделанная выше оговорка о том, что атомы  $X^*$  и  $Y^*$  не должны принадлежать к соседним группировкам, связана с тем, что соседние группировки  $A Y^* + B X^*$

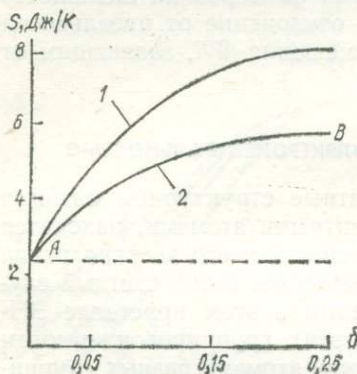


Рис. 6. Энтропийные вклады перестановок атомов в позициях  $\beta$  твердого раствора  $(A_{0,5}B_{0,5})^\alpha \times (X_{0,5}Y_{0,5})^\beta$  при  $k_{\alpha-\beta} = 3$ .

А —  $S_{ЛЭН}^\beta$ ; В —  $S_{сеп}^\beta$ ; 1 —  $k \ln g_{ЛЭН}^\beta$ ; 2 —  $S_\delta^\beta$

следует рассматривать как две электронейтральные группировки  $A X + B Y$ . Но число позиций  $\beta$ , которые не могут занимать атомы  $X^*$  и  $Y^*$ , невелико, и в качестве первого приближения пренебрегаем этим числом.

Нарушение локальной электронейтральности вызвано размещением  $\rho \delta$  атомов  $Y^*$  среди  $\rho x$  позиций, занятых атомами  $X$  в электронейтральном кристалле, и размещением  $\rho \delta$  атомов  $X^*$  среди  $\rho(1-x)$  позиций, занятых атомами  $Y$ . С учетом сделанного допущения эти размещения независимы и поэтому общее число дополнительных конфигураций атомов равно

$$\Pi_1 = \frac{\rho x!}{\rho!(x-\delta)! \rho \delta!} \times \frac{\rho(1-x)!}{\rho!(1-x-\delta)! \rho \delta!} \quad (II.39)$$

Умножив его на число  $g_{ЛЭН}^\beta$  электронейтральных конфигураций атомов в позициях  $\beta$ , получаем

$$\Pi_2 = g_{ЛЭН}^\beta \cdot \Pi_1 \quad (II.40)$$

Однако величина  $\Pi_2$  значительно превышает общее число конфигураций  $g_\delta^\beta$  атомов в позициях  $\beta$  в кристалле с рассматриваемым числом  $\rho \delta$  нескомпенсированных связей. Причина заключается в том, что перестановки атомов  $X$  и  $Y^*$  и перестановки  $Y$  и  $X^*$  на основе различных локально электронейтральных конфигураций могут привести к тождественным конфигурациям атомов в позициях  $\beta$ .

Поэтому необходимо найти некоторое уменьшенное число  $\Pi_1'$ , при помощи которого можно определить число возможных размещений атомов  $g_\delta^\beta$  в позициях  $\beta$  при постоянстве  $\delta$

$$g_\delta^\beta = g_{ЛЭН}^\beta \cdot \Pi_1' \quad (II.41)$$

и, следовательно, энтропийный вклад перестановок атомов в позициях  $\beta$

$$S_\delta^\beta = S_{ЛЭН}^\beta + \Delta S^\beta = k \ln g_{ЛЭН}^\beta + k \ln \Pi_1' \quad (II.42)$$

где  $\Delta S_{\delta}^{\beta}$  — увеличение конфигурационной энтропии кристалла при образовании  $n\delta$  пар нескомпенсированных группировок  $A Y^* + + B X^*$ . При увеличении  $\delta$  величина  $\Pi_1$  достигает максимума, т. е.  $(\partial \ln \Pi_1 / \partial \delta)_x = 0$ , при полном беспорядке размещения атомов в позициях  $\beta$ . Из (II.39) получаем

$$\delta_{\max} = x(1-x), \quad (\text{II.43})$$

$$\ln \Pi_1(\delta=\max) = -n[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (\text{II.44})$$

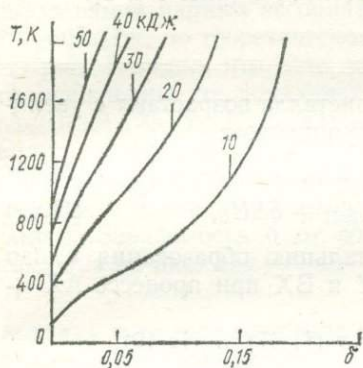


Рис. 7. Зависимость нарушения локальной электронейтральности  $\delta$  от температуры и энергии этого процесса  $\Delta H_{\delta}$  кДж в кристалле  $(A_{0,5}B_{0,5})^{\alpha}(X_{0,5}Y_{0,5})^{\beta}$  при  $k_{\alpha-\beta} = 3$

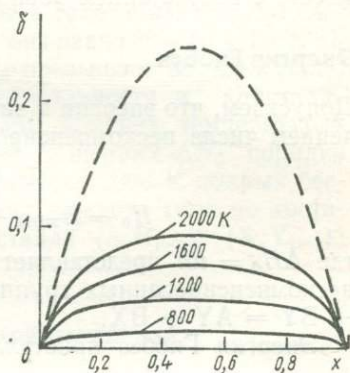


Рис. 8. Зависимость нарушения локальной электронейтральности  $\delta$  от температуры  $T$  К и состава кристалла  $(A_x B_{1-x})^{\alpha}(X_x Y_{1-x})^{\beta}$  при  $\Delta H_{\delta} = 30$  кДж/моль и  $k_{\alpha-\beta} = 3$ . Штриховая линия — величина  $\delta$  при беспорядочном размещении атомов в позициях  $\beta$

Но такое же значение как (II.44) имеет и величина  $g_{\delta=\max}^{\beta}$ , т. е.  $g_{\text{ЛЭН}}^{\beta} \times \times \Pi_1' = \Pi_1$ . Поэтому отношение энтропийного вклада нарушения локальной электронейтральности, равного  $k \ln \Pi_1'$ , к величине  $k \ln \Pi_1$  при  $\delta = \max$  составляет

$$\frac{\ln \Pi_1'(\delta=\max)}{\ln \Pi_1(\delta=\max)} = 1 + \frac{\ln g_{\text{ЛЭН}}^{\beta}}{n[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]}. \quad (\text{II.45})$$

Полагая, что такое соотношение сохраняется и при других значениях  $\delta$ , можем определить увеличение конфигурационной энтропии при образовании  $n\delta$  пар нескомпенсированных группировок

$$\Delta S_{\delta}^{\beta} = k \ln \Pi_1'(\delta) = k \ln \Pi_1(\delta) \left\{ 1 + \frac{\ln g_{\text{ЛЭН}}^{\beta}}{n[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]} \right\}. \quad (\text{II.46})$$

Конфигурационная энтропия кристалла  $(A_x B_{1-x})^{\alpha}(X_x Y_{1-x})^{\beta}$

$$S_{\delta} = S_{\text{бесп}}^{\alpha} + S_{\delta}^{\beta} = S_{\text{бесп}}^{\alpha} + S_{\text{ЛЭН}}^{\beta} + \Delta S_{\delta}^{\beta}. \quad (\text{II.47})$$



На рис. 6 показаны ее отдельные составляющие, связанные с возможными конфигурациями атомов в позициях  $\beta$ : вклад  $S_{\text{лэн}}^\beta$ , отражающий число перестановок атомов в позициях  $\beta$  при локальной электронейтральности, и вклад  $\Delta S_\delta^\beta$ , отражающий увеличение числа возможных перестановок атомов в позициях  $\beta$  при нарушении локальной электронейтральности. Характерно, что величина  $\Delta S_\delta^\beta$  увеличивается с повышением температуры (и понижением  $\Delta H_\delta$ ) вместе с возрастанием равновесного значения  $\delta$  (рис. 7 и 8).

### Энергия Гиббса

Допускаем, что энергия и энтальпия кристалла возрастают с увеличением числа нескомпенсированных группировок:

$$U_\delta = U_{\text{лэн}} + p\delta h, \quad (\text{II.48})$$

$$H_\delta = H_{\text{лэн}} + p\delta h = H_{\text{лэн}} + \delta \Delta H_\delta, \quad (\text{II.49})$$

где  $\Delta H_\delta = p\delta h$  представляет собой энтальпию образования  $p$  пар нескомпенсированных группировок АУ и ВХ при процессе  $\text{AX} + \text{BY} = \text{AY} + \text{BX}$ .

Энергия Гиббса кристалла, согласно (II.47) и (II.49),

$$\begin{aligned} G_\delta &= H_\delta - TS_\delta = H_{\text{лэн}} + \delta \Delta H_\delta - T(S_{\text{бесп}}^\alpha + S_{\text{лэн}}^\beta + \Delta S_\delta^\beta) = \\ &= G_{\text{лэн}} + \delta \Delta H_\delta - T\Delta S_\delta^\beta. \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

Величина  $\Delta G_\delta = \Delta H_\delta - T\Delta S_\delta^\beta$  представляет собой изменение энергии Гиббса кристалла при образовании  $p\delta$  пар нескомпенсированных группировок АУ и ВХ.

### Зависимость нарушения локальной электронейтральности от энергии, температуры, состава кристалла

При равновесном значении  $\delta$  энергия кристалла минимальна, т. е.  $\partial G_\delta / \partial \delta = 0$ . Из (II.50) с учетом (II.46), (II.47) и (II.49) следует

$$\frac{\delta^2}{(x-\delta)(1-x-\delta)} = \exp \left\{ - \frac{\Delta H_\delta}{RT \left[ 1 + \frac{x(1-x) \ln k_{\alpha-\beta}}{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)} \right]} \right\}, \quad (\text{II.51})$$

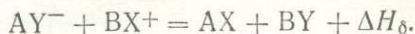
откуда

$$\delta = [D - \sqrt{D^2 - 4x(1-x)D(D-1)}] / 2(D-1),$$

где  $D$  — правая часть уравнения (II.51).

Уравнение (II.51) позволяет рассчитать зависимость нарушения локальной электронейтральности от энергии этого процесса  $\Delta H_\delta$ , состава кристалла  $x$ , температуры  $T$ . О порядке величины  $\Delta H_\delta$  можно судить по энергии взаимодействия между примесными ато-

мами и вакансиями в гетеровалентных твердых растворах. Процесс соединения простых дефектов А и В в ассоциаты АВ и компенсации избыточных валентных зарядов  $A^- + B^+ = AB + \Delta H_{AB}$  аналогичен образованию двух электронейтральных группировок АХ и ВУ из двух нескомпенсированных группировок АУ и ВХ



Согласно экспериментальным определениям [28], энергия  $\Delta H_{AB}$  образования парных ассоциатов дефектов в галогенидах составляет 20—60 кДж, по теоретическому расчету она равна 30—40 кДж [73]. Из рис. 7 видно, что если энергия  $\Delta H_{\delta}$  превышает 30 кДж/моль, то отклонения от локальной электронейтральности в кристалле  $(A_{0,5}B_{0,5})^{\alpha} (X_{0,5}Y_{0,5})^{\beta}$  невелики даже при высоких температурах вплоть до 2000 К. Даже при небольших значениях  $\Delta H_{\delta}$  порядка 10 кДж/моль и высоких температурах порядка 2000 К полный беспорядок в размещении атомов в позициях каждого типа не достигается. Зависимость  $\delta$  от состава кристалла  $(A_x B_{1-x})^{\alpha} (X_x Y_{1-x})^{\beta}$  показана на рис. 8.

### Модель твердого раствора с нарушенной локальной электронейтральностью

Если в качестве компонентов выберем конечные члены АХ и ВУ, в которых  $S_{\text{конф}} = 0$ , то конфигурационная энтропия смешения  $\Delta S_{\text{конф}}^M$  равна конфигурационной энтропии раствора  $S_{\text{конф}(\delta)}$  и определяется уравнением (II.47). Присутствие нескомпенсированных группировок в растворе делает его энтальпию выше, чем энтальпия механической смеси локально электронейтральных конечных членов АХ и ВУ, на

$$\Delta H_{\delta}^M = \delta \Delta H_{\delta}.$$

Зависимость  $\Delta H_{\delta}^M$  от состава подобна зависимости равновесного значения  $\delta$  (рис. 8). Энергия смешения Гиббса

$$\Delta G^M = G_{\delta} - xG_{AX} - (1-x)G_{BY}. \quad (II.52)$$

Подставляя (II.50), получаем

$$\Delta G^M = \Delta G_{\text{ЛЭН}}^M + \delta \Delta H_{\delta} - T \Delta S_{\delta}^{\beta}, \quad (II.53)$$

причем вклад

$$\Delta G_{\delta}^M = \delta \Delta H_{\delta} - T \Delta S_{\delta}^{\beta} \quad (II.54)$$

связан с нарушением локальной электронейтральности кристалла. Активность компонентов определяется уравнением

$$a_i = \exp \left( \frac{\partial (\Delta G_{\text{ЛЭН}}^M + \Delta G_{\delta}^M)}{RT \partial n_i} \right). \quad (II.55)$$

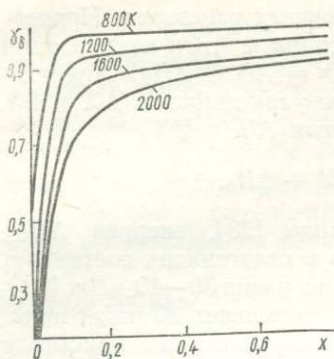


Рис. 9. Зависимость величины  $\gamma_\delta$  от состава твердого раствора и температуры при  $\Delta H_\delta = 30$  кДж и  $k_{\alpha-\beta} = 3$ . Пояснения в тексте

нейтральности выражается в небольшом отрицательном отклонении от модели локально электронейтрального раствора. Причиной этого является противоположное действие положительной энтальпии смешения  $\Delta H_\delta^M$  и энтропии смешения  $\Delta S_\delta^B$ .

Таким образом, анализ термодинамических характеристик раствора с гетеровалентным изоморфизмом приводит к выводу, что наиболее пригодной моделью для его описания является модель локально электронейтрального раствора.

### ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В отличие от модели молекулярного раствора, которая неверно оценивает конфигурационную энтропию многопозиционных растворов и формально выражает избыточные функции смешения, модели твердых растворов позволяют исследовать зависимость этих функций от свойств изоморфных атомов.

Если в твердом растворе  $(A, B, \dots)^\alpha (X, Y, \dots)^\beta$  совокупность атомов, занимающих позиции определенного типа, рассматривать как самостоятельные растворы, то избыточная энергия Гиббса  $G^E$  твердого раствора выразится уравнением

$$G^E = m G_{(A, B, \dots)}^E + n G_{(X, Y, \dots)}^E.$$

Такое допущение использовалось [63] при расчете термодинамических функций ортопироксенов  $(Fe^{2+}, Mg)^{M2} (Fe, Mg)^{M1} Si_2O_6$  по сведениям о внутрикристаллическом распределении катионов, причем позиции M1 и M2 рассматривались как независимые регулярные растворы.

Однако в многопозиционных твердых растворах ближайшими соседями являются атомы, занимающие позиции разного типа. Взаи-

Если влияние нарушения локальной электронейтральности на активность компонента выразить при помощи коэффициента

$$\gamma_\delta = \exp\left(\frac{\partial \Delta G_\delta^M}{RT \partial n_i}\right), \quad (II.56)$$

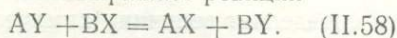
то

$$a_i = \gamma_\delta \exp\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{ЛЭН}}^M}{RT \partial n_i}\right). \quad (II.57)$$

Как видно из рис. 9, нарушение локальной электронейтральности значительно понижает активность компонента при малых его концентрациях, особенно при высоких температурах. Но при содержании компонента, превышающем 5—10 мол.%, особенно при умеренных температурах, влияние нарушения локальной электро-

модействие этих атомов должно отражаться на функциях смещения раствора в большей степени, чем взаимодействие более удаленных друг от друга атомов, занимающих одинаковые позиции. Это учитывают модели взаимных растворов [218, 284], т. е. растворов, компоненты которых связаны обменной реакцией.

Во взаимном твердом растворе  $(A, B)^\alpha (X, Y)^\beta$ , в котором атомы А и В занимают позиции  $\alpha$ , а атомы X и Y — позиции  $\beta$ , связь между компонентами выражает реакция



В таком растворе концентрация компонентов является неопределенной. Как видно из концентрационной диаграммы взаимной системы ABXY (рис. 10), состав I может быть выражен как концентрацией компонентов AX, BX и BY, так и концентрацией компонентов AX, BX, AY. Этот пример показывает условность вычисления концентрации миналов в природных минералах, которые являются взаимными твердыми растворами.

Согласно модели межатомного взаимодействия, энергия раствора равна сумме энергий связи между атомами  $i = A, B$  и  $k = X, Y$ , занимающими соседние позиции  $\alpha$  и  $\beta$ , т. е.

$$U = \sum_i \sum_k n_{ik} u_{ik}, \quad (\text{II.59})$$

причем  $u_{ik} = U_{ik}^0/kp$ , а при беспорядочном размещении атомов в позициях  $\alpha$  и  $\beta$   $n_{ik} = kp N_i^\alpha N_k^\beta$ . Эквивалентное выражение энергии раствора:

$$U = \sum_i \sum_k N_i^\alpha N_k^\beta U_{ik}^0. \quad (\text{II.60})$$

Из этого уравнения следует, что в бинарном растворе AX — BY, у которого  $N_A^\alpha = N_X^\beta = N_{AX}$ , зависимость энергии от состава нелинейна

$$U_{(AX-BY)} = N_{AX} U_{AX}^0 + (1 - N_{AX}) U_{BY}^0 - N_{AX} (1 - N_{AX}) \Delta U_{(\text{II.58})}. \quad (\text{II.61})$$

Отклонение энергии раствора AY — BX от линейности имеет противоположный знак:

$$U_{(AY-BX)} = N_{AY} U_{AY}^0 + (1 - N_{AY}) U_{BX}^0 + N_{AY} (1 - N_{AY}) \Delta U_{(\text{II.58})}. \quad (\text{II.62})$$

Зависимость энергии этих растворов от состава описывается так же, как и регулярных растворов с параметром  $W = \pm \Delta U_{(\text{II.58})}$ . При положительной величине  $\Delta U_{(\text{II.58})}$  энергия раствора AX — BY

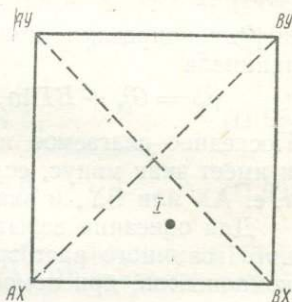


Рис. 10. Тройная взаимная система (A, B) (X, Y)

имеет отрицательное отклонение от аддитивности, а энергия раствора  $AU - BX$  — положительное.

Использование произведения  $N_i^\alpha N_k^\beta$  в качестве мольной доли компонента  $ik$ , как в уравнении (II.60), приводит к следующему выражению энергии Гиббса раствора:

$$G = \sum_i \sum_k N_i^\alpha N_k^\beta G_{ik}^0 - TS, \quad (II.63)$$

дифференцирование которого определяет величину химического потенциала

$$\mu_{ik} = G_{ik}^0 + RT \ln N_i^\alpha N_k^\beta \pm (1 - N_i^\alpha)(1 - N_k^\beta) \Delta G_{(II.58)}. \quad (II.64)$$

Последнее слагаемое правой части выражает величину  $RT \ln \gamma_{ik}$  и имеет знак минус, если  $ik$  — один из продуктов реакции (II.58), т. е.  $AX$  или  $BV$ , и знак плюс в противоположном случае.

Для описания избыточных функций смешения многокомпонентного взаимного раствора необходимо выбрать минимальное число компонентов, при помощи которых выражается его состав и реакции между которыми позволяют получить все остальные возможные компоненты. Если для описания состава раствора  $(A, B, C)^\alpha (X, Y, Z)^\beta$  выбрать компоненты  $AX, AY, AZ, BX, CX$ , то при помощи реакций между ними можно получить остальные компоненты  $BV, BZ, CY$  и  $CZ$ . Избыточная мольная энергия Гиббса подобного раствора выражается уравнением

$$G^E = \sum_i \sum_l N_i^\alpha N_l^\beta \Delta G_{il}^0, \quad (II.65)$$

причем  $il$  — это компонент, который не вошел в число выбранных, а  $\Delta G_{il}^0$  — энергия Гиббса реакции, ведущей к образованию компонента  $il$ . Если  $il = BV$ , то  $\Delta G_{BV}^0$  — энергия Гиббса реакции  $AY + BX = BV + AX$ . Коэффициент активности выбранного компонента  $ik$ , например компонента  $BX$ , определяется уравнением [284]

$$RT \ln \gamma_{ik} = \sum_i (1 - N_i^\alpha) N_i^\beta \Delta G_{il}^0 + \sum_j N_j^\alpha (1 - N_k^\beta) \Delta G_{jk}^0 - \\ - \sum_{(j \neq i)} \sum_{(l \neq k)} N_j^\alpha N_l^\beta \Delta G_{jl}^0. \quad (II.66)$$

Функции смешения раствора  $(A, B, C)_m^\alpha (X, Y, Z)_n^\beta$  при  $m$  и  $n$ , отличном от единицы, также описываются уравнениями (II.65) и (II.66). Но в этом случае, если  $il = B_m Y_n$ , то величина  $\Delta G_{il}^0$  выражает энергию Гиббса  $\Delta G_{B_m Y_n}^0$  реакции  $A_m Y_n + B_m X_n = A_m X_n + B_m Y_n$ .

С помощью модели твердого взаимного раствора Б. Дж. Вуд и Дж. Николс [284] объяснили корреляцию между содержанием Са и Сг в гранатах из гранатовых перидотитов, существенную зависимость коэффициента распределения  $Fe^{2+}$  и Mg между оливином и шпинелью от содержания хрома в последней.

В многопозиционных твердых растворах соотношение параметров смешения и критической температуры зависит от конфигурационной энтропии раствора. Если избыточную энергию смешения Гиббса бинарного раствора 1—2 выразить в приближении регулярного раствора, то

$$\Delta G^M = N_1(1 - N_1) W^G - T \Delta S_{\text{конф}}^M, \quad (\text{II.67})$$

где  $N_1$  — концентрация одного из компонентов. Условия критического распада ( $\partial^2 \Delta G^M / \partial N_1^2 = 0$  и  $\partial^3 \Delta G^M / \partial N_1^3 = 0$ ) в рассматриваемом случае выражаются уравнениями

$$2W^G + T_{\text{кр}} \frac{\partial^2}{\partial N_1^2} \Delta S_{\text{конф}}^M = 0, \quad (\text{II.68})$$

$$\frac{\partial^3}{\partial N_1^3} \Delta S_{\text{конф}}^M = 0. \quad (\text{II.69})$$

Подстановка в эту систему уравнений конфигурационной энтропии неупорядоченного раствора простого типа (А, В) приводит к соотношению  $W^G = 2RT_{\text{кр}}$ , тогда как в растворах более сложного типа с иной конфигурационной энтропией соотношение между  $T_{\text{кр}}$  и  $W^G$  иное. Например, если внутрикристаллическое распределение атомов в твердом растворе герцинита  $\text{Fe}^{2+}(\text{Al}_2)\text{O}_4$  и магнетита  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$  выражается формулой  $(\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})[\text{Al}_{2(1-x)} \times \times \text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_x^{3+}]\text{O}_4$ , то, определяя его конфигурационную энтропию по уравнению (II.5), находим  $W^G = 6RT_{\text{кр}}$ .

### ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ

В минералах изоморфные атомы неравномерно распределяются между позициями разного типа, что является проявлением дальнего порядка. Во многих работах [63, 235 и др.] это распределение описывается как результат равновесия катионов в кристаллической решетке, которое подчиняется закону действия масс. Но такой подход сталкивается с трудностями, так как катионы нельзя рассматривать в качестве независимых компонентов электронейтрального кристалла, неясен физический смысл стандартного состояния этих компонентов и их химических потенциалов [63, 193]. Это же относится и к описанию внутрикристаллического распределения атомов как равновесия подрешеток [51, 52]. Этим трудностей не будет, если при анализе упорядочения рассматривать взаимосвязь внутрикристаллического распределения атомов и макроскопических термодинамических характеристик кристалла, которые определяются минимумом его энергии Гиббса.

Пусть в кристалле  $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)^{\alpha}[\text{A}_x\text{B}_{1-x}]^{\beta}$  или в кристалле с более сложной формульной единицей, например в шпинелях  $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)^{\text{T}} \times \times [\text{A}_x\text{B}_{2-x}]^{\text{M}}\text{O}_4$ , атомы А и В распределены между структурно

неэквивалентными позициями  $\alpha$  и  $\beta$ . Предельными состояниями кристалла являются состояния с  $x = 0$ , когда позиции  $\alpha$  заняты только атомами А, и с  $x = 1$ , когда эти позиции заняты атомами В. Рассмотрим зависимость термодинамических характеристик кристалла от внутркристаллического распределения атомов.

## Энтропия

Конфигурационная энтропия кристалла зависит не только от распределения атомов между позициями, но и от наличия или отсутствия ближнего порядка в размещении атомов разных позиций. В частности, конфигурационная энтропия кристалла  $(A_{1-x}B_x)^\alpha [A_xB_{1-x}]^\beta$  при полной хаотичности размещения атомов в позициях каждого типа равна

$$S_{\text{конф (бесп)}} = -2R [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)], \quad (\text{II.70})$$

но если атомы А и В разновалентны и размещены с соблюдением локальной электронной нейтральности, то, согласно (II.22),

$$S_{\text{конф (ЛЭН)}} = -R [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + Rx(1-x) \ln k_{\alpha-\beta}. \quad (\text{II.71})$$

Известно, что упорядочение сопровождается изменением объема кристалла. А так как существует взаимосвязь между объемом и колебательной энтропией кристалла, то при упорядочении должна изменяться и эта характеристика.

Если колебательная энтропия при  $x = 1$  равна  $S_{1,\text{вибр}}$ , а при  $x = 0$  равна  $S_{0,\text{вибр}}$ , то при линейной зависимости колебательной энтропии кристалла от  $x$  она равна

$$S_{\text{вибр}} = S_{0,\text{вибр}} + x\Delta S_{\text{вибр}}^*$$

где  $\Delta S_{\text{вибр}}^* = S_{1,\text{вибр}} - S_{0,\text{вибр}}$ .

Энтропия кристалла в целом равна

$$S = S_{\text{конф}} + S_{0,\text{вибр}} + x\Delta S_{\text{вибр}}^*. \quad (\text{II.72})$$

## Энтальпия и энергия Гиббса

В общем случае кристалл с различным распределением атомов между позициями  $\alpha$  и  $\beta$  должен иметь различную энергетическую характеристику. Пусть при  $x = 0$  кристалл имеет энтальпию  $H_0$ , при  $x = 1$  энтальпию  $H_1$ , а разница энтальпий  $\Delta H^*$  этих предельных состояний

$$\Delta H^* = H_1 - H_0. \quad (\text{II.73})$$

Если энтальпия кристалла  $H$  является линейной функцией  $x$ , то

$$H = H_0 + x\Delta H^*. \quad (\text{II.74})$$

Отклонение от линейности можно выразить так же, как избыточные функции растворов. В частности, энтальпия кристалла может описываться с помощью однопараметрического уравнения Маргулеса с параметром  $W^H$

$$H = H_0 + x\Delta H^* + x(1-x)W^H. \quad (\text{II.75})$$

Возможно и более сложное отклонение энтальпии  $H$  от аддитивности, для описания которого необходимы уравнения Маргулеса с числом параметров больше одного. С учетом уравнений (II.72) и (II.75) энергия Гиббса кристалла

$$G = H - TS = (H_0 - TS_{0 \text{ вибр}}) + x\Delta H^* + x(1-x)W^H - T(x\Delta S_{\text{вибр}}^* + S_{\text{конф}}). \quad (\text{II.76})$$

### Температурная зависимость внутрикристаллического распределения атомов

В равновесном состоянии энергия Гиббса кристалла минимальна ( $\partial G/\partial x = 0$ ) и по (II.76)

$$\Delta H^* + (1-2x)W^H - T\Delta S_{\text{вибр}}^* - T\left(\frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial x}\right) = 0. \quad (\text{II.77})$$

Если в кристалле  $(A_{1-x}B_x)^\alpha [A_xB_{1-x}]^\beta$  атомы в позициях каждого типа размещены беспорядочно и независимо от размещения атомов в других позициях, дифференцируя (II.70), находим

$$\frac{\partial S_{\text{конф}}(\text{бесп})}{\partial x} = -R \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)^2, \quad (\text{II.78})$$

а если атомы А и В равновалентны и соблюдается локальная электронейтральность, то из (II.71) следует

$$\frac{\partial S_{\text{конф}}(\text{ЛЭН})}{\partial x} = -R \ln\left(\frac{x}{1-x} \cdot k_{\alpha-\beta}^{2x-1}\right). \quad (\text{II.79})$$

Введя обозначение  $\partial S_{\text{конф}}/\partial x = -R \ln K$ , из (II.77) находим уравнение

$$\ln K = -\frac{\Delta H^* + (1-2x)W^H}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{вибр}}^*}{R}, \quad (\text{II.80})$$

которое определяет зависимость  $x$  от температуры. Отметим, что при  $W^H = 0$  величина  $\ln K$  является линейной функцией обратной температуры ( $1/T$ ).

### Зависимость внутрикристаллического распределения атомов от давления

Удобным методом термодинамического анализа внутрикристаллического распределения атомов является применение формализма термодинамики растворов. Кристаллическое вещество можно



рассматривать как твердый раствор изоструктурных компонентов, стандартные состояния которых имеют тот же состав, что и вещество, но различаются заселенностью структурных позиций. Например, можно анализировать термодинамические характеристики шпинели  $(A_{1-x}B_x) [A_xB_{2-x}] O_4$  как твердого раствора нормальной  $A [B_2] O_4$  и обращенной  $B [AB] O_4$  шпинелей, концентрации которых равны  $1 - x$  и  $x$  соответственно. При равновесном внутрикристаллическом распределении атомов в рассматриваемом кристалле его энергия Гиббса минимальна, и в этом случае химические потенциалы изоструктурных компонентов 1, 2, ...  $k$  равны, т. е.

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k.$$

Этот формализм был применен [34] при анализе влияния температуры на внутрикристаллическое распределение катионов в шпинелях. Не менее удобен он при анализе влияния давления.

Если кристалл рассматривать как твердый раствор двух изоструктурных изохимических компонентов 1 и 2, различающихся заселенностью структурных позиций, и обозначить через  $x$  концентрацию компонента 2, то при равновесном распределении атомов  $\partial G/\partial x = 0$  и  $\mu_1 = \mu_2$ . Из равенства химических потенциалов  $\mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i$  следует

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{G_2^0 - G_1^0}{RT}, \quad (\text{II.81})$$

где  $G_1^0$  и  $G_2^0$  — энергии Гиббса стандартных состояний компонентов 1 и 2. Дифференцируя уравнение (II.81) по давлению при постоянной температуре, находим

$$\left( \frac{\partial x}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}{RT \left[ \frac{\partial \ln (a_1/a_2)}{\partial x} \right]_P}, \quad (\text{II.82})$$

где  $\bar{V}_1$  и  $\bar{V}_2$  — парциальные мольные объемы компонентов 1 и 2. Соотношение

$$\frac{\partial \ln a_2}{\partial x} = - \frac{x}{1-x} \frac{\partial \ln a_1}{\partial x},$$

вытекающее из уравнения Гиббса — Дюгема, позволяет преобразовать уравнение (II.82) и получить зависимость заселенности структурных позиций от давления

$$\left( \frac{\partial x}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}{RT} \cdot \frac{1-x}{\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial x} \right)}. \quad (\text{II.83})$$

Поскольку  $1 - x > 0$  и  $(\partial \ln a_1/\partial x) > 0$ , то из этого уравнения следует, что давление ведет к увеличению параметра  $x$  при  $\bar{V}_2 > \bar{V}_1$  и к его уменьшению при  $\bar{V}_2 < \bar{V}_1$ .

В шпинелях  $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ , согласно модели идеального неупорядоченного твердого раствора, активность компонента В  $[AB]O_4$  и ее зависимость от давления выражаются уравнениями

$$a_{В[AB]O_4} = x^2(2-x),$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_{В[AB]O_4}}{\partial x}\right)_P = \frac{(4-3x)}{x(2-x)}.$$

Подставляя эти выражения в (II.83), находим влияние давления на степень обращенности шпинели

$$\left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\bar{V}_{В[AB]O_4} - \bar{V}_{A[B_2]O_4}}{RT} \cdot \frac{x(1-x)(2-x)}{4-3x}. \quad (II.84)$$

У нормальной шпинели  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$  параметр элементарной ячейки на 0,007 нм больше, чем у обращенной шпинели того же состава [256]. Этой разнице параметров ячейки соответствует разность молярных объемов  $\bar{V}_{A[B_2]O_4} - \bar{V}_{В[AB]O_4}$  около 1 см<sup>3</sup>/моль. Подставляя эту величину в уравнение (II.84), приходим к выводу о незначительном увеличении степени обращенности шпинелей при увеличении давления.

Термодинамические функции минералов и в первую очередь конфигурационная энтропия зависят от свойств и особенностей размещения атомов в кристаллической решетке. Поэтому термодинамические характеристики минералов необходимо анализировать с учетом их кристаллохимии. Приведенные в этой главе сведения о кристаллической структуре минералов заимствованы из обобщающих работ У. А. Дира, Р. А. Хауи и Дж. Зуссмана [18], У. Брегга и Г. Кларинбулла [7] и других источников.

Конфигурационная энтропия минералов обычно рассчитывается на основе допущения о полном беспорядке размещения атомов в структурных позициях каждого типа [255, 260]. Видимо, расчет с помощью модели локально электронейтрального кристалла точнее определяет ее величину.

#### ОКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА

При атмосферном давлении в системе Fe—O устойчивы три промежуточные фазы: вюстит  $Fe_{1/x}O^*$ , магнетит  $Fe_{4/x}O_4$  и гематит  $Fe_2O_3$ . Гетеровалентный изоморфизм  $3Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+}$  вызывает отклонение окислов железа от стехиометрии и образование твердых растворов, которые устойчивы лишь при высоких температурах (рис. 11). Наибольшие пределы устойчивых изоморфных замещений у вюстита, более ограниченные — у магнетита и ничтожные — у гематита. При низких температурах возможно метастабильное образование магнетитовых твердых растворов от магнетита  $Fe_3O_4$  до маггемита  $Fe_{8/3}O_4$  и вюститовых растворов вплоть до стехиометрического состава FeO [148].

Изучению термодинамических функций соединений системы Fe—O, которая имеет исключительно важное значение для геохимии и металлургии, посвящено большое количество исследований. Несмотря на большое внимание, уделяемое термодинамическим исследованиям окислов железа, существовали значительные противоречия между оценками термодинамических функций, а нередко несоответствие этих оценок сведениям о фазовых равновесиях. Одной

\* В этом разделе величиной  $x$  обозначено отношение O/Fe;  $x_1$  и  $x_2$  — низко- и высококислородные составы вюстита;  $x_3$  и  $x_4$  — низко- и высококислородные составы магнетита, т. е. составы фаз (вюстита и магнетита), равновесных с менее или более богатой кислородом фазой системы Fe—O.

из причин таких противоречий является недостаточный учет особенностей окислов железа как твердых растворов при высоких температурах.

В системе Fe — O, как и в других окисных системах M — O, надежным источником информации о термодинамических характеристиках фаз являются измерения равновесного парциального давления кислорода.

Если в бинарной системе 1—2 известна зависимость от состава активности  $a_1$  одного компонента, активность другого может быть определена интегральной формой уравнения Гиббса — Дюгема

$$\ln a_2 = \ln a_2^0 - \int_{a_1^0}^{a_1} \frac{N_1}{N_2} d \ln a_1. \quad (\text{III.1})$$

Если принять  $x \equiv B/A$ , в системе  $A_aB_b$  — В отношение концентраций  $N_B/N_{A_aB_b}$  равно  $(ax-b)$  и из (III.1) следует

$$\ln a_{A_aB_b} = \ln a_{A_aB_b}^0 - \int_{a_B^0}^{a_B} (ax - b) d \ln a_B. \quad (\text{III.2})$$

Можно показать, что уравнение (III.2) выражает активность компонента  $A_aB_b$  не только в фазах подсистемы  $A_aB_b$  — В, но и во всех других фазах системы А — В. Для этого с помощью уравнения (III.2) надо определить активность  $a_A$  в системе А — В, а затем по уравнению (III.1) выразить активность  $a_{A_aB_b}$  в системе А —  $A_aB_b$ .

В системе Fe — O  $x = O/Fe$ , а  $a_{O_2}$  при малых давлениях равно  $P_{O_2}$  и, следовательно,

$$\ln a_i = \ln a_i^0 - \frac{1}{2} \int_{P_{O_2}^0}^{P_{O_2}} W d \ln P_{O_2}, \quad (\text{III.3})$$

где величина  $W$  равна  $x$ ,  $(x-1)$ ,  $(3x-4)$  и  $(2x-3)$ , если компонент представляет собой Fe, FeO,  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$  соответственно;  $a_i^0$  — активность компонента  $i$  в фазе с определенным равновесным парциальным давлением  $P_{O_2}^0$ . Уравнение (III.3) пригодно для нахождения активности любого компонента в любой из фаз системы.

Критический анализ и статистическая обработка сведений об активности кислорода в юстите, проведенные Р. А. Гиддингсом и Р. С. Гордоном [136], как и более ранние исследования [220], показали, что зависимость состава юстита от парциального давления

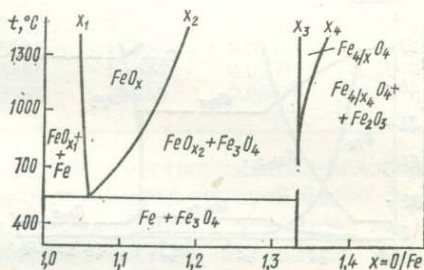


Рис. 11. Часть диаграммы состав — температура системы Fe — O при 0,1 МПа, по [113, 136, 244]

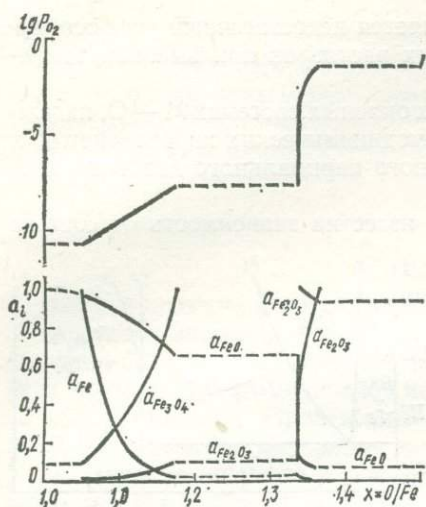


Рис. 12. Активность компонентов в фазах системы Fe — O при температуре 1300° C

Уравнение (III.5) несколько иным путем было выведено в работе П. Ракка и П. Валле [220]. С помощью уравнений (III.5) — (III.8) по коэффициентам линейной зависимости  $\lg P_{O_2}$  от  $x$ , определенным Р. А. Гиддингсом и Р. С. Гордоном [136], рассчитаны активности Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в вюстите в температурном интервале 700—1300° C (рис. 12, табл. 1). При расчете в качестве стандартного состояния Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO и Fe приняты гематит, магнетит и вюстит стехиометрического состава и  $\alpha$ -железо (до 916° C) или  $\gamma$ -железо

кислорода выражается линейными уравнениями типа

$$\lg P_{O_2} = mx + b, \quad (III.4)$$

где  $m$  и  $b$  — коэффициенты, индивидуальные для каждой температуры. Подставляя (III.4) в (III.3), получаем

$$\lg a_{Fe} = -\frac{m}{4}(x^2 - x_1^2), \quad (III.5)$$

$$\lg a_{FeO} = -\frac{m}{4}(x - 1)^2, \quad (III.6)$$

$$\lg a_{Fe_3O_4} = \lg a_{Fe_3O_4}^o - \frac{m}{4} \times x(3x - 8) \Big|_{x_2}, \quad (III.7)$$

$$\lg a_{Fe_2O_3} = \lg a_{Fe_2O_3}^o - \frac{m}{2} \times x(x - 3) \Big|_{x_2}, \quad (III.8)$$

где  $a_{Fe_3O_4}^o$  и  $a_{Fe_2O_3}^o$  — активности Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в вюстите FeO<sub>x</sub>.

Таблица 1. Активность компонентов в вюстите Fe<sub>1/x</sub>O при температуре 700—1300° C и нормальном давлении

$t, ^\circ C$	$x$	$-\lg a_{O_2}$	$-\lg a_{Fe}$	$-\lg a_{FeO}$	$-\lg a_{Fe_3O_4}$	$-\lg a_{Fe_2O_3}$
700	$x_1 = 1,0555$	21,441	0	0,0165	0,3195	—
	1,06	21,344	0,0510	0,0193	0,2635	—
	1,08	20,915	0,2805	0,0343	0,0887	—
1000	$x_2 = 1,0939$	20,617	0,4425	0,0473	0	—
	$x_1 = 1,0514$	14,830	0	0,0154	0,7582	—
	1,06	14,629	0,1059	0,0210	0,6747	—
1300	1,10	13,696	0,6098	0,0583	0,3201	—
	$x_2 = 1,1432$	12,688	1,1749	0,1196	0	—
	$x_1 = 1,0492$	10,741	0	0,0148	1,0242	2,1985
	1,06	10,477	0,1395	0,0220	0,9136	2,0807
	1,10	9,497	0,6685	0,0612	0,5413	1,6692
	1,14	8,517	1,2171	0,1200	0,2278	1,2725
$x_2 = 1,1753$	7,653	1,7183	0,1881	0	1,0010	

Таблица 2. Активность компонентов в магнетите  $Fe_{4/x}O_4$  при температуре 1200—1300°С

$t, ^\circ\text{C}$	$x$	$-\lg a_{O_2}$	$-\lg a_{Fe}$	$-\lg a_{FeO}$	$-\lg a_{Fe_3O_4}$	$-\lg a_{Fe_2O_3}$
1200	$x_3 = 1,3333$	9,119	1,5607	0,1676	0	1,0517
	1,34	3,64	5,2182	1,0857	0,0151	0,1484
	1,35	2,82	5,7694	1,2269	0,0287	0,0208
1300	$x_4 = 1,3532$	2,68	5,8640	1,2215	0,0325	0
	$x_3 = 1,3333$	7,653	1,7146	0,1881	0	1,0010
	1,34	2,65	5,0534	1,0257	0,0111	0,1746
	1,35	1,92	5,5441	1,1514	0,0233	0,0610
	$x_4 = 1,3602$	1,50	5,8286	1,2259	0,0367	0

(выше 916°С). Учитывая незначительную растворимость кислорода в железе, активность  $a_{Fe}$  в равновесном с металлической фазой вюститом принята равной 1. Так как в равновесии с вюститом  $FeO_{x_2}$  находится магнетит стехиометрического состава, активность  $a_{Fe_3O_4}$  в этом вюстите также принята равной единице.

Сведения о погрешности определения величины  $\lg a_{O_2}$  при равновесии железа с вюститом ( $\pm 0,03$ , по [224]), вюстита с магнетитом ( $\pm 0,15$ , по [136]) и для вюстита переменного состава ( $\pm 0,05$  по [136]), а также сведения [136, 224] о погрешности определения составов вюстита  $x_1$  и  $x_2$  дают возможность оценить погрешность расчета активности компонентов, которая для величин  $\lg a_{Fe}$  и  $\lg a_{Fe_2O_3}$  не превышает  $\pm 0,03$  и  $\pm 0,06$  соответственно, а для величины  $\lg a_{FeO}$  составляет около 1%.

Активность в магнетите (табл. 2) рассчитана по уравнению (III.3) графическим интегрированием по экспериментальным определениям [113, 244] зависимости парциального давления кислорода от состава магнетита. Активность  $a_{Fe_2O_3}$  в магнетите  $Fe_{4/x_4}O_4$  принята равной единице, поскольку близкое значение имеет активность  $a_{Fe_3O_4}$  в равновесном с ним гематите [25].

По сведениям об активности компонентов в окислах железа можно рассчитать термодинамические функции твердых растворов в системе  $Fe-O$  (рис. 13).

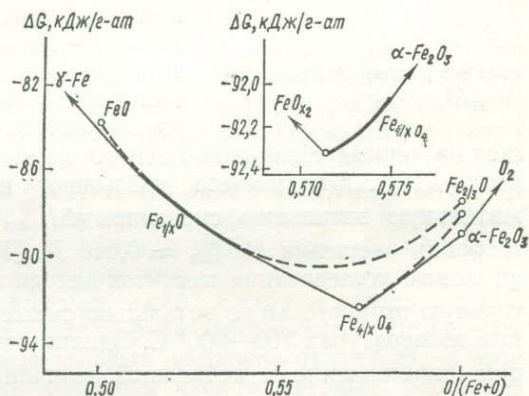


Рис. 13. Энергия Гиббса  $\Delta G_f$  образования окислов железа из элементов при температуре 1300°С и 0,1 МПа

## Вюстит

Структуры вюстита и магнетита имеют много общего. В их основе лежит плотнейшая кубическая упаковка атомов кислорода. В стехиометрическом вюстите  $\text{FeO}$ , который относится к структурному типу  $\text{NaCl}$ , все октаэдрические позиции заняты катионами  $\text{Fe}^{2+}$ , а тетраэдрические — вакантны. При замещении по схеме  $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \square$  катионы  $\text{Fe}^{3+}$  преимущественно занимают тетраэдрические позиции [227]. Можно полагать, что дальний порядок в расположении катионов  $\text{Fe}^{3+}$  отсутствует.

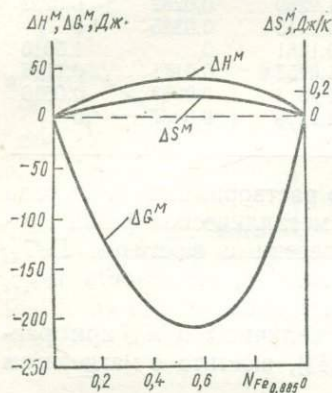


Рис. 14. Интегральные функции смешения вюститовых твердых растворов  $\text{Fe}_{0,943}\text{O}$  —  $\text{Fe}_{0,885}\text{O}$

В области устойчивости вюститов  $\text{Fe}_{1/x}\text{O}$  линия энергии Гиббса  $\Delta G_f$  образования из элементов слабо выгнута в сторону меньших значений  $G$ . Этот изгиб становится явным при оценке  $\Delta G_f$  за пределами области устойчивости вюститов с помощью экстраполяции линейной зависимости  $\lg P_{\text{O}_2}(x)$  вплоть до конечных членов  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_{2/3}\text{O}$ . Функции смешения вюститов в интервале  $\text{Fe}_{0,983}\text{O}$  —  $\text{Fe}_{0,885}\text{O}$  (рис. 14) рассчитаны по энтальпии  $\Delta H_f$ , энтропии  $\Delta S_f$  [136] и энергии Гиббса  $\Delta G_f$  образования вюститов из элементов, оценка которых опирается на определение равновесного парциального давления кислорода.

Результаты расчета указывают на незначительную положительную энтальпию смешения ( $\Delta H_{\text{max}}^M \approx +40$  Дж) и наличие энтропии смешения ( $\Delta S_{\text{max}}^M \approx 0,016$  Дж/К). Ранее С. М. Ария [2] на основе исследования вюститов методом э. д. с. отмечал незначительную отрицательную энтальпию смешения ( $\Delta H_{\text{max}}^M \approx -40$  Дж) при температурах  $700$ — $900^\circ\text{C}$ . Однако независимо от знака энтальпии сопоставление ее небольшой величины с величиной  $\Delta G^M$  показывает, что основным вкладом в энергию смешения Гиббса  $\Delta G^M$  является энтропийный вклад  $-T\Delta S^M$ . Это противоречит известной гипотезе В. А. Кожеурова [24] о неразличимости катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и отсутствию конфигурационной энтропии у окислов железа.

## Магнетит

В стехиометрическом магнетите  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  половина октаэдрических позиций занята катионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а  $1/8$  тетраэдрических позиций — катионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Дальний порядок в расположении катионов отвечает структуре шпинели. При замещении

всех катионов  $\text{Fe}^{2+}$  катионами  $\text{Fe}^{3+}$  конечные члены вюститового и магнетитового рядов должны иметь состав  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом магнетитовые твердые растворы по сравнению с гипотетическими вюститамии того же состава следует рассматривать как более упорядоченные фазы повышенной плотности (рис. 15).

Интересной особенностью зависимости энергии Гиббса окислов железа (см. рис. 13) является излом линии  $G$  при составе стехиометрического магнетита. На такой излом указывает устойчивость стехиометрического магнетита в значительном интервале  $P_{\text{O}_2}$  при постоянной температуре, а также резкое, скачкообразное изменение активности компонентов при переходе от магнетитовых растворов к равновесию магнетит — вюстит (см. рис. 12). Очевидно, вхождение избыточного железа в шпинельную структуру магнетита требует больших затрат энергии, и поэтому гипотетические богатые железом магнетиты  $\text{Fe}_{4/x}\text{O}_4$  с  $x < 4/3$  обладают более высокой энергией Гиббса, чем смесь стехиометрического магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и вюstitа  $\text{Fe}_{1/x_2}\text{O}$ .

Если бы линия  $G$  гипотетических богатых железом магнетитов плавно продолжала линию  $G$  устойчивых магнетитов, то при равновесии вюстит — магнетит изменение температуры должно было бы приводить к изменению состава обеих фаз. Поскольку магнетит имеет стехиометрический состав во всем температурном интервале этого равновесия, из этого следует, что линии  $G$  богатых ( $x < 4/3$ ) и бедных железом ( $x > 4/3$ ) магнетитов пересекаются при стехиометрическом составе ( $x = 4/3$ ), образуя излом линии  $G$ , или дальтоновскую точку, по Н. С. Курнакову.

Таким образом, стехиометрический состав — особая точка, на которой резко меняется закономерная зависимость термодинамических свойств магнетитовых твердых растворов от состава. В этом смысле его можно считать конечным членом твердых растворов  $\text{Fe}_{4/x}\text{O}_4$  с  $x \geq 4/3$ .

Следствием излома линии энергии Гиббса — состав должна быть устойчивость магнетитовых твердых растворов лишь в определенном интервале температур, ниже которого устойчив стехиометрический магнетит. Результатом несовершенства кристаллов может быть вырождение дальтоновской точки на линии  $G$  в дугу малого радиуса, в связи с чем состав магнетита, равновесного с вюститом, а при низких температурах — с железом и гематитом, может ничтожно отклоняться от стехиометрического состава.

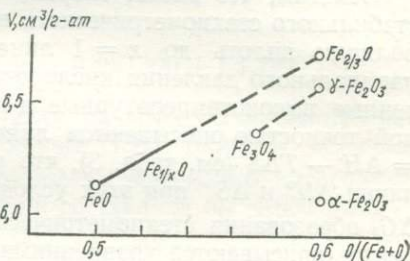


Рис. 15. Грамм-атомные объемы окислов железа в стандартных условиях.



## Термодинамические функции окислов железа

Приведенные выше сведения об активности компонентов в окислах железа при температурах 700—1300° С дают возможность рассчитать термодинамические функции реакций с их участием (табл. 3).

Энергия Гиббса реакции между стандартными состояниями компонентов, между которыми существует соотношение  $\sum v_i i = 0$ , равна

$$\Delta G^\circ, \text{ Дж} = -19,144T \sum v_i \lg a_i.$$

Отметим, что расчет энергии Гиббса реакций с участием метастабильного стехиометрического вюстита FeO опирается на экстраполяцию вплоть до  $x = 1$  линейной зависимости равновесного парциального давления кислорода  $\lg P_{O_2}$  (уравнение III.6). Полученные высокотемпературные значения энергии Гиббса с достаточной точностью описываются линейными уравнениями типа  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (см. табл. 3), что указывает на малые изменения величин  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  при этих условиях. В частности, энергии Гиббса  $\Delta G_f^\circ$  образования стехиометрического вюстита и магнетита из элементов описываются уравнениями

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ (\text{FeO}) \pm 400 \text{ Дж} &= -261240 + 63,535T, \\ \Delta G_f^\circ (\text{Fe}_3\text{O}_4) \pm 6000 \text{ Дж} &= -1079650 + 294,689T. \end{aligned}$$

При расчете линейных зависимостей методом наименьших квадратов не были использованы значения  $\Delta G_f^\circ$  при температуре 1200° С, которые выпадают из общей закономерности.

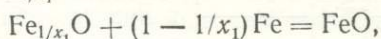
Характерной особенностью полученных термодинамических констант является их внутренняя взаимосогласованность, которая обусловлена тем, что все расчеты опираются на одну и ту же зависимость парциального давления кислорода от состава окислов железа. По этой же причине для них характерно пропорциональное уменьшение погрешности определения с уменьшением их величины. Это связано с тем, что активности всех компонентов и, следовательно, энергия Гиббса реакции между компонентами выражаются в конеч-

Таблица 3. Энергия Гиббса  $\Delta G^\circ$ ; Дж образования окислов железа из элементов;

Окисел	t°		
	700	800	900
FeO	-199414 (-1)	-193058 (0)	-186703 (+3)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-792939 (-63)	-763392 (+17)	-733907 (+33)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—

Примечание. В скобках указана разность между значением  $\Delta G_f^\circ$ , рассчитанным по

ном итоге через парциальное давление кислорода. Поэтому чем меньше величина  $\Delta G^\circ$ , тем меньшую погрешность вносит в ее определение погрешность определения  $P_{O_2}$ . Эта особенность очень ценна при расчете термодинамических функций малой величины как разности более крупных. В частности, разница энергий Гиббса образования вюститов FeO и  $Fe_{1/x_1}O$  из элементов



$$\Delta G \pm 10 \text{ Дж} = -60 + 0,245T,$$

погрешность определения которой равна  $\pm 10$  Дж, может быть рассчитана как разность определенных со значительно большей погрешностью величин  $\Delta G_f^\circ(FeO) \pm 400$  Дж и

$$\Delta G_f^\circ(Fe_{1/x_1}O) \pm 400 \text{ Дж} = -261300 + 63,29T,$$

согласно оценке Х. Риццо и др. [224], на которую опираются расчеты Р. А. Гиддингса и Р. С. Гордона [136]. Если бы величины  $\Delta G_f^\circ(FeO)$  и  $\Delta G_f^\circ(Fe_{1/x_1}O)$  были определены независимо, погрешность определения энергии Гиббса реакции составляла бы  $\pm 600$  Дж.

### Влияние давления на устойчивость твердых растворов окислов железа

Экспериментально влияние давления на фазовые равновесия в системе Fe — O исследовано недостаточно. В. И. Архаров и Д. К. Булычев [3] отметили понижение температуры эвтектичного распада вюстита (до температуры  $450^\circ\text{C}$  при давлении 10 МПа). При давлении более 4,5 ГПа и температуре  $780^\circ\text{C}$  Т. Кацуре и др. [167] удалось синтезировать стехиометрический вюстит FeO.

Результаты термодинамического расчета устойчивости окислов железа при высоких давлениях, проведенного Х. К. Мао [180] и нами [35], указывают на распад вюстита на магнетит и железо при пониженных температурах и распад магнетита на вюстит и гематит при давлениях свыше 15 ГПа. Однако оценка устойчивости вюститовых твердых растворов, очень важная для понимания состояния

рассчитанная по активности компонентов

С				Погрешность
1000	1100	1200	1300	
-180356 (-3)	-173983 (+15)	-167875 (-230)	-161297 -5	$\pm 400$
-704439 (+33)	-674938 (+63)	-646395 (-862)	-616127 (-63)	$\pm 6000$
—	—	-443922	-418839	(?)

активности компонентов, и его оценкой с помощью линейного уравнения

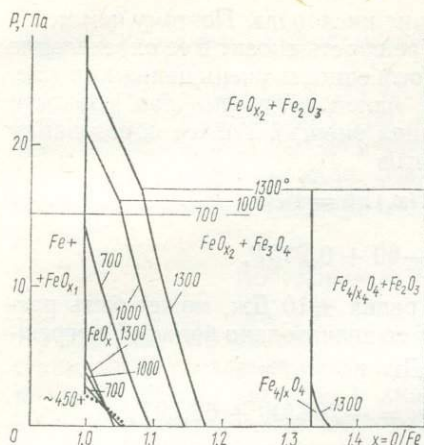


Рис. 16. P-x-диаграмма системы Fe — O. Пунктиром показана линия эвтектоидного распада вюстита

800° С. Однако возможность изменения состава вюstitа даже при его закалке [177] не позволяет рассматривать эти сведения в качестве доказательства устойчивости нестехиометрических вюstitов при сверхвысоких давлениях.

Основной причиной расхождения результатов термодинамического расчета является разная оценка зависимости упругих свойств вюstitа от состава. Х. К. Мао использовал зависимость  $K_0$ , ГПа = 522/x — 340, опирающуюся на экспериментальные определения сжимаемости вюstitов  $Fe_{0,947}O$  [106] и  $Fe_{0,924}O$  [182]. Однако принятая Мао величина  $K_0$  вюstitов противоречит имеющимся сведениям о связи между объемом и сжимаемостью окисных соединений.

Исследование этой связи показывает, что произведение  $K_0V$  — величина, близкая у однотипных соединений одного ряда, таких, как окислы  $M_2O_3$ ,  $MFe_2O_4$  и др. Если же сопоставить сжимаемость этих соединений с их объемом, содержащим одинаковое количество атомов кислорода как основы структуры, связь между сжимаемостью простых и сложных окислов (рис. 17) оказывается приблизительно одинаковой:  $K_0V \approx 2100$  ГПа см<sup>3</sup>/г-атом О. Близкую величину имеет произведение  $K_0V$  как в стехиометрическом, так и в не-

и эволюции вещества мантии Земли, значительно расходится (рис. 16).

Согласно нашему расчету, давление сужает пределы устойчивости вюstitовых растворов, и при давлении 20—25 ГПа устойчив лишь стехиометрический вюстит FeO. По расчету Мао, при этих сверхвысоких давлениях вюстит FeO снова становится неустойчивым и распадается на нестехиометрический вюстит  $Fe_{1-x}O$  и металлическое железо. Свидетельством этого, по Х. К. Мао, является нахождение нестехиометрических вюstitов среди продуктов распада шпиннели  $Fe_2SiO_4$  при давлении 25 ГПа и температуре около

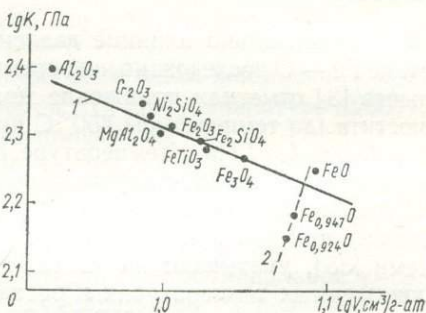


Рис. 17. Связь между объемом V и изометрическим модулем объемного сжатия  $K_0$  в стандартных условиях: 1 — у окислов [39]; 2 — у вюstitов, по [180]

стехиометрическом магнетите [39], и это указывает на то, что отклонение окислов железа от нестехиометрии не сопровождается аномальной сжимаемостью. Поэтому можно считать, что принятая Мао зависимость упругих свойств вюстита от его состава маловероятна, а вывод о разложении стехиометрического вюстита и устойчивости вюститовых твердых растворов при сверхвысоких давлениях (20—25 ГПа) недостаточно обоснован, так же как и гипотеза о нестабильности соединений двухвалентного железа в глубинных частях Земли.

## ИЛЬМЕНИТ

В структуре ильменита  $\text{FeTiO}_3$  атомы кислорода образуют искаженную гексагональную упаковку, в которой октаэдрические пустоты заняты катионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Слои катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и слои катионов  $\text{Ti}^{4+}$  расположены перпендикулярно к оси  $z$  и чередуются между собой. Это дает основание считать такие октаэдрические позиции неэквивалентными и отражать это в структурной формуле  $(\text{Fe}^{2+})^{M1} (\text{Ti}^{4+})^{M2} \text{O}_3$ . В ближайшем окружении катиона  $\text{Fe}^{2+}$  находится только один катион  $M2$ , т. е.  $k_{M1-M2} = 1$ . Гетеровалентный изоморфизм  $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}$  приводит к существованию твердых растворов  $(\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})^{M1} (\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Fe}_x^{3+})^{M2} \text{O}_3$  с ильменитовой структурой. При наблюдении локальной электронейтральности конфигурационная энтропия такого кристалла имеет величину

$$S_{\text{конф(ЛЭН)}} = -R [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)],$$

поскольку в ближайшем окружении позиции  $M1$  находится только одна позиция  $M2$  и наоборот. Активность компонентов пропорциональна их мольной доле, т. е.  $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x$  и  $a_{\text{FeTiO}_3} = \gamma_{\text{FeTiO}_3} \cdot (1-x)$ . При беспорядочном размещении атомов в позициях  $M1$  и  $M2$  величина конфигурационной энтропии должна быть в два раза больше, а активность компонентов выражается уравнениями  $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x^2$  и  $a_{\text{FeTiO}_3} = \gamma_{\text{FeTiO}_3} \cdot (1-x)^2$ . При анализе экспериментальных данных об ильменит-титаномагнетитовом равновесии Р. Пауэл и М. Пауэл [219] показали возможность использования мольной доли ильменитового и гематитового компонентов вместо их активности. Это свидетельствует о применимости модели локально электронейтрального кристалла к твердому раствору ильменит — гематит.

## ШПИНЕЛИ

### Простые шпинели

В структуре простых шпинелей  $\text{AB}_2\text{O}_4$  катионы А и В занимают половину октаэдрических и восьмую часть тетраэдрических пустот в плотнейшей кубической упаковке атомов кислорода. В общем виде их структурная формула  $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)^T [\text{A}_x\text{B}_{2-x}]^M \text{O}_4$ , где  $x$  — степень

обращенности, равная нулю в нормальной шпинели  $A[B_2]O_4$ , и единице — в обращенной шпинели  $B[AB]O_4$ .

Термодинамические свойства шпинелей и закономерности катионного распределения между структурными позициями рассмотрены в [34, 195] на основе допущения о беспорядочном размещении атомов в структурных позициях. Здесь применена модель локального электронейтрального кристалла.

### Конфигурационная энтропия

При оценке конфигурационной энтропии шпинели  $(A_{1-x}B_x) \times [A_xB_{2-x}]O_4$ , в которой соблюдается локальная электронейтральность, наибольшую сложность представляет подсчет числа возможных микросостояний кристалла, различающихся расположением октаэдрических атомов в группировках  $B[AB]O_4$ . Для этого среди октаэдрических позиций условно выделим две одинаковые подрешетки  $M1$  и  $M2$ . Там же, как сделано выше, покажем, что при решении задачи можно ограничиться исследованием состояния кристалла с одинаковой заселенностью позиций  $M1$  и  $M2$ , т. е. шпинели

$(A_{1-x}B_x)^T [A_x B_{2-x}]^{M1} [A_x B_{2-x}]^{M2} O_4$ . В этом случае в кристалле можно выделить  $n(1-x)$  группировок  $A [B^{M1}B^{M2}]O_4$ ,  $\frac{1}{2}nx$  группировок  $B [A^{M1}B^{M2}]O_4$  и  $\frac{1}{2}nx$  группировок

$B [B^{M1}A^{M2}]O_4$ . Количество возможных электронейтральных микросостояний кристалла определяется числом различных перестановок  $g_1$  этих груп-

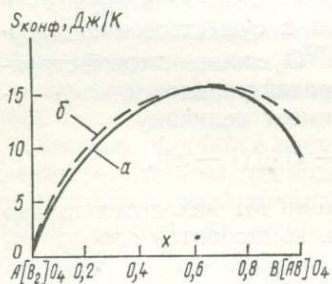


Рис. 18. Конфигурационная энтропия шпинели:

*a* — при локальной электронейтральности; *b* — при беспорядочном размещении атомов в структурных позициях

пировок и числом  $g_2$  возможных взаимных расположений атомов, принадлежащих к этим группировкам. Последнее может быть определено подсчетом возможных расположений атомов в позициях двух типов, например,  $T$  и  $M2$  при вполне определенном положении атомов в позициях третьего типа, например  $M1$ . Количество способов расположения  $n(1-x)$  атомов  $A$  и  $nx$  атомов  $B$  в позициях  $T$  и  $nx/2$  атомов  $A$  и  $n[(1-x) + x/2]$  атомов  $B$  в позициях  $M2$  при фиксированном положении атомов в позициях  $M1$  определяем по уравнению (II.15). При этом учитываем, что в структуре шпинели каждую тетраэдрическую позицию окружает 12 октаэдрических, а каждую октаэдрическую — 6 тетраэдрических позиций. Поскольку в решетке октаэдрических позиций выделяем две подобные подрешетки  $M1$  и  $M2$ , то  $k_{M1-T} = 6$  и  $k_{M1-M2} = 6$ .

Общее число конфигураций атомов в локально электронейтральной шпинели

$$g = g_1 \cdot g_{2(M1-T)} \cdot g_{2(M1-M2)}. \quad (\text{III.9})$$

При полной хаотичности размещения ЭН-группировок

$$g = \frac{n!}{n(1-x)! \frac{nx}{2}! \frac{nx}{2}!} \cdot 6^{nx(1-x)} \cdot 6^{\frac{nx(2-x)}{4}}, \quad (\text{III.10})$$

а конфигурационная энтропия шпинели

$$S_{\text{конф(лЭН)}} = k \ln g = R [ - (1-x) \ln (1-x) - x \ln \frac{x}{2} + \frac{1}{4} x (6-5x) \ln 6 ]. \quad (\text{III.11})$$

В полностью неупорядоченной шпинели  $(A_{1-x}B_x)^T [A_xB_{2-x}]^M O_4$  конфигурационная энтропия

$$S_{\text{конф(бесп)}} = -R [ (1-x) \ln (1-x) + x \ln x + x \ln \frac{x}{2} + (2-x) \ln \frac{2-x}{2} ]. \quad (\text{III.12})$$

Расхождение между двумя моделями существенно лишь для обращенных шпинелей с  $x > 0,8$  (рис. 18). Конфигурационная энтропия шпинелей В  $[AB]O_4$  равна 9,5 Дж/К при соблюдении локальной электронейтральности и 11,5 Дж/К — при полном беспорядке размещения атомов в позициях каждого типа.

### Внутрикристаллическое распределение атомов

Зависимость степени обращенности шпинелей от температуры была объектом внимания многих исследователей. Начало термодинамического анализа катионного распределения в шпинелях положил Л. Неель [196], который, исходя из уравнения Больцмана и предполагая позиционную беспорядочность катионов в позициях каждого типа, вывел следующую зависимость для простых шпинелей  $(A_{1-x}B_x) [A_xB_{2-x}] O_4$

$$\frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \exp \left( - \frac{u}{kT} \right), \quad (\text{III.13})$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $u$  — энергия катионного обмена. Эта зависимость использовалась в последующем при исследовании термодинамики катионного распределения в шпинелях.

Х. Шмальцрид [235] и А. Навроцки и О. Клеппа [195] рассматривали степень обращенности шпинели как результат равновесия катионов



к которому можно применить закон действия масс, т. е.

$$\ln K = \ln \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}, \quad (\text{III.14})$$

что аналогично уравнению Нееля, если энтропия катионного обмена  $\Delta S^\circ$  равна нулю. По линейной зависимости  $\ln K$  от  $1/T$  была определена величина энтальпии  $\Delta H^\circ$  катионного обмена в шпинелях  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и сделан вывод о близости  $\Delta S^\circ$

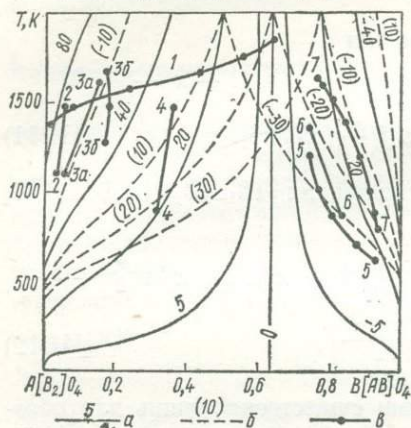


Рис. 19. Температурная зависимость распределения катионов в простых шпинелях:

*a* — модель локально электронейтрального кристалла с определенной величиной  $\Delta H^*$  кДж,  $W^H = 0$ ,  $\Delta S_{\text{вibr}}^* = 0$ ; *б* — то же при  $\Delta H^* = 40$  кДж,  $W^H = 0$  и определенной величине  $\Delta S_{\text{вibr}}^*$ ; *в* — экспериментальные данные: 1 —  $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  [114]; 2 —  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [107]; 3а —  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [114]; 3б —  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [130]; 4 —  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  [107]; 5 —  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  [97]; 6 —  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [118]; 7 —  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [107]

таны величины энтальпии  $\Delta H^\circ$  катионного обмена многих шпинелей, у которых степень обращенности была известна лишь при одной температуре [195].

Обозначим разность функции состояния  $\Phi$  обращенной и нормальной шпинели через

$$\Delta\Phi^* = \Phi_{\text{B[AB]O}_4} - \Phi_{\text{A[B]O}_4}.$$

Модель Нееля предполагает полную неупорядоченность шпинели, отсутствие изменений колебательной энтропии ( $\Delta S_{\text{вibr}}^* = 0$ ) и линейную зависимость энтальпии от  $x$  ( $W^H = 0$ ). Как показывают новые экспериментальные данные, у многих шпинелей зависимость обращенности от температуры значительно отклоняется от модели Нееля. Поэтому при анализе внутрикристаллического распределе-

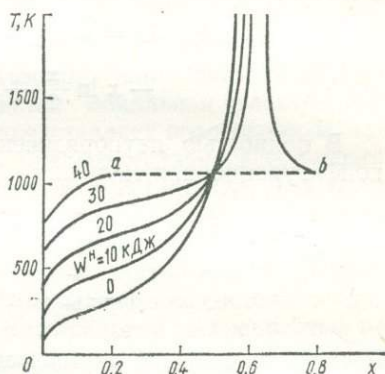


Рис. 20. Температурная зависимость катионного распределения в простых шпинелях при локальной электронейтральности кристалла,  $\Delta H^* = 10$  кДж и определенной величине  $W^H$ , кДж

к нулю, т. е. об отсутствии изменений неконфигурационной энтропии при катионном обмене. На основе этого допущения по уравнению (III.14) были рассчитаны

ния катионов необходимо учитывать возможность ближнего порядка, изменения колебательной энтропии, нелинейность энтальпии.

В полностью неупорядоченной шпинели, согласно (III.12),

$$\frac{\partial S_{\text{конф(бесп)}}}{\partial x} = -R \ln \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} \equiv -R \ln K_{\text{бесп}}, \quad (\text{III.15})$$

а при соблюдении локальной электронейтральности, согласно (III.11),

$$\frac{\partial S_{\text{конф(ЛЭН)}}}{\partial x} = -R \ln \left[ \frac{x}{2(1-x)} 6^{\frac{5x-3}{2}} \right] \equiv -R \ln K_{\text{ЛЭН}}. \quad (\text{III.16})$$

Рассчитанная по уравнениям (II.80) и (III.16) зависимость внутрикристаллического распределения катионов в локально электронейтральной шпинели от температуры, величины  $\Delta H^*$  и  $\Delta S^*_{\text{вибр}}$  показаны на рис. 19, а от  $T$  и  $W^H$  — на рис. 20. В шпинелях с  $\Delta H^* > 0$  степень обращенности  $x$  тем больше изменяется с температурой, чем больше величина  $\Delta S^*$ . В шпинелях с  $\Delta H^* < 0$  зависимость  $x$  от температуры возрастает при  $\Delta S^* < 0$ . При постоянной температуре в шпинелях с одинаковой величиной  $\Delta H^* > 0$  с возрастанием величины  $W^H$  уменьшается степень обращенности  $x$  (вплоть до  $x = 0,5$ ).

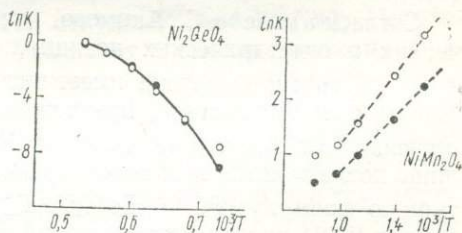


Рис. 21. Температурная зависимость константы  $K$  в шпинелях  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ni}_2\text{GeO}_4$  при локальной электронейтральности (светлые кружки) и беспорядочном размещении атомов в структурных позициях каждого типа (темные кружки)

При больших положительных величинах  $W^H$  при повышении температуры возможно скачкообразное изменение степени обращенности ( $x_a \rightarrow x_b$  на рис. 20), которое, сопровождаясь скачкообразным изменением энтальпии  $H$ , объема  $V$  и других функций состояния, кроме энергии Гиббса  $G$ , является фазовым переходом I рода. Такое явление можно ожидать при большой разнице характеристик (размера, электроотрицательности, валентности) атомов, занимающих одинаковые позиции.

Сравнение экспериментальных определений обращенности шпинелей с моделями (см. рис. 19) показывает, что в шпинелях  $\text{GeNi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  величина  $\Delta H^* > 0$ , а в шпинелях  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  величина  $\Delta H^* < 0$ . Линии экспериментально установленной обращенности шпинелей пересекают линии модели, предполагающей  $\Delta S^*_{\text{вибр}} = 0$  и  $W^H = 0$ , что указывает на отличные от нуля значения этих параметров.

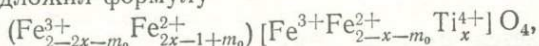


Согласно расчету по экспериментальным данным [97], в шпинели  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  внутрикристаллическое распределение катионов описывается уравнениями  $\ln K_{\text{лэн}} = 3200/T - 1,953$  и  $\ln K_{\text{бесп}} = 2580/T - 1,859$  (рис. 21), выражающими существенную зависимость колебательной энтропии шпинели от степени обращенности ( $\Delta S^* \sim 16$  Дж/К), что требует проверки. У шпинелей  $\text{GeNi}_2\text{O}_4$  зависимость  $\ln K$  от  $1/T$  нелинейна, и это указывает на отклонение энтальпии  $H(x)$  от аддитивности ( $W^H > 0$ ).

### Титаномагнетит

Конечными членами титаномагнетитов  $\text{Fe}_{2-2x}^{3+}\text{Fe}_{1+x}^{2+}\text{Ti}_x\text{O}_4$  являются обращенные шпинели — магнетит  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  и ульвит  $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\text{Ti}]\text{O}_4$ . Катионы  $\text{Ti}^{4+}$  предпочтительно занимают октаэдрические позиции, а катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  распределены между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями [205].

Согласно модели С. Акимото, число катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях одинаково, т. е. структурная формула титаномагнетита имеет вид  $(\text{Fe}_{1+x}^{3+}\text{Fe}_x^{2+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Ti}_x^{4+}]\text{O}_4$ . Модель титаномагнетита, предложенная Л. Неелем и П. Шевалье, предполагает вхождение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрические позиции лишь после занятия ими всех тетраэдрических позиций, т. е. структурную формулу  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{1+x}^{2+}\text{Fe}_{1-2x}^{3+}\text{Ti}_x]\text{O}_4$  при  $x < 0,5$ . А. Стефенсон [246] провел теоретический анализ зависимости катионного распределения от энергии взаимообмена катионов и температуры, допуская беспорядочное размещение катионов в позициях каждого типа, и предложил формулу



$$m_0 = 1 - 3\gamma/2(1 - \gamma) - x \pm \{[(1 + \gamma)/2(1 - \gamma)]^2 - x(1 - x)\}^{1/2},$$

$$\gamma = \exp(-\Delta U/RT).$$

Эта модель совпадает с моделью Акимото при очень высоких температурах ( $T \rightarrow \infty$ ,  $\gamma = 1$ ), а также Нееля и Шевалье при очень низких температурах ( $T \rightarrow 0$ ). Расчет по значениям магнитного момента титаномагнетитов при температуре  $1150^\circ\text{C}$  показал, что энергия катионного обмена  $(\text{Fe}^{3+}) + [\text{Fe}^{2+}] = (\text{Fe}^{2+}) + [\text{Fe}^{3+}]$  близка к 20 кДж [246].

### Ряд герцинит — магнетит

Э. Фрезе [125] с помощью субрегулярной модели раствора по сольвусу системы герцинит — магнетит рассчитал избыточные функции смешения шпинели  $\text{Fe}_{0,5}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{O}_2$  при температуре  $600 - 900^\circ\text{C}$ . Из полученных им результатов следуют значения параметров  $W_{\text{Fe}}$ , Дж =  $21370 - 4,656 T$  и  $W_{\text{Al}} = 22780 - 2,162 T$ .

## ОЛИВИНЫ

В структуре оливинов расположение атомов кислорода близко к гексагональной плотнейшей упаковке. Катионы  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  занимают тетраэдрические пустоты и эти обособленные кремнекислородные  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  или подобные тетраэдры соединены двухвалентными атомами  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}$  и др., находящимися в окружении шести атомов кислорода. Октаэдрические позиции разделяются на более крупные позиции M2 и меньшие по размеру M1. Первые преимущественно заселяются более крупными катионами, такими как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}$ .

### Ряд фаялит — форстерит

Исследования оливинов — ортопироксенового равновесия в системе  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  при высоких температурах [170, 194, 267, 268] показали, что оливины  $(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{Si}_{0,5}\text{O}_2$  имеют небольшое положительное отклонение от закона Рауля ( $W^G/RT = 0,16$  при температуре  $1200^\circ \text{C}$  и давлении 0,1 МПа, откуда  $W^G = 4,1$  кДж). На близость оливинов к идеальности указывает и анализ высокотемпературных равновесных данных с помощью субрегулярной модели раствора [63]. Напротив, анализ распределения компонентов между оливином и раствором хлоридов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$  при умеренных температурах ( $450-650^\circ \text{C}$ ) привел к выводу о значительном отклонении оливинов от идеальности и даже о возможности распада при температурах ниже  $450^\circ \text{C}$  [239].

М. Обата и др. [204] критически рассмотрели сведения о высокотемпературных оливин-ортопироксеновых равновесиях в системе  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  и на основе наиболее достоверных экспериментальных данных оценили параметр  $W^G$  в 2,1—2,5 кДж для температур  $900-1300^\circ \text{C}$  при условии идеального распределения катионов между позициями M1 и M2 в ортопироксенах. Но если ортопироксены подчиняются закону Рауля, параметр  $W^G$  равен 0,12—0,25 кДж.

Х. О'Нил и Б. Дж. Вуд [209] по распределению  $\text{Fe}$  и  $\text{Mg}$  между оливином и гранатом при температуре  $900-1400^\circ \text{C}$  и давлении 3 ГПа определили  $W^G = 2,07 \pm 0,04$  кДж для оливина  $(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{Si}_{0,5}\text{O}_2$ .

Оливины обладают положительным отклонением мольного объема от аддитивности с параметром  $W^V$ , равным  $0,301 \text{ см}^3$ , по [124], или  $0,126 \text{ см}^3$ , по [83]. О'Нил и Вуд [209] указывают на хорошее согласие между расчетами с применением последней величины и экспериментальными результатами.

## Оливины (Mg, Ca) MgSiO<sub>4</sub>

Р. Д. Уорнер и У. С. Лат [262] по равновесию оливина и монтичеллита в системе CaO — MgO — SiO<sub>2</sub> при температуре 800—1300°С и давлении 200, 500 и 1000 МПа определили функции смешения твердых растворов (Mg, Ca) MgSiO<sub>4</sub>

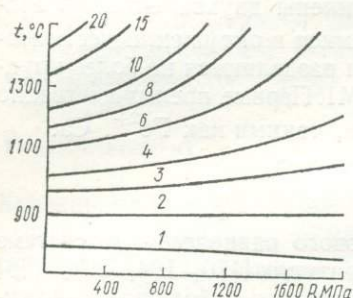


Рис. 22. Предельная растворимость монтичеллитового компонента CaMgSiO<sub>4</sub> (мол. %) в оливине (Mg, Ca) MgSiO<sub>4</sub>, по [262]

Оливины (Fe, Mn) Si<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, по сведениям о фазовых равновесиях в системе FeO — MnO — SiO<sub>2</sub>, подчиняются закону Рауля при температуре 1150°С и давлении 0,1 МПа [240].

## ГРАНАТЫ

В структуре гранатов  $M_3^{2+}M_2^{3+}Si_3O_{12}$  кремнекислородные тетраэдры SiO<sub>4</sub> обособлены друг от друга и соединены катионами  $M^{3+}$ , занимающими октаэдрические пустоты между атомами кислорода, и катионами  $M^{2+}$ , занимающими кубические пустоты.

В природных гранатах двухвалентные катионы  $M^{2+}$  представлены Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ca, Mn и др., а трехвалентные катионы  $M^{3+}$  — Al, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Cr. Гетеровалентный изоморфизм  $[Si]O_4 \rightleftharpoons [\square](OH)_4$  приводит к образованию гидрогроссуляров  $Ca_3Al_2[Si_{3-x}\square_x](O_{12-4x} \times (OH)_{4x})$ .

## Ряд пироп — алмадин

И. Гангули и Дж. Кеннеди [133] по составам сосуществующих гранатов и биотитов из ставролитсодержащих метапелитов рассчитали функции смешения гранатов, принимая идеальность смешения Fe и Mg в биотитах и температуру минерального равновесия, близкой к 630°С. Для гранатов (Fe, Mg) Al<sub>2/3</sub>SiO<sub>4</sub> они получили  $W_{FeMg}^G = 12,5$  кДж. Более поздняя оценка И. Гангули [12]:  $W_{FeMg}^G = 10,7 \pm 0,4$  кДж. С ней согласуется величина этого параметра

$$W^G, \text{ Дж} = 85,1 - 0,0567T + 0,0152T^2 - 0,015P + 0,013PT$$

и рассчитали зависимость максимального содержания CaMgSiO<sub>4</sub> в оливине от *PT*-условий (рис. 22).

Т. А. Финнерти [123] провел расчет функций смешения по тем же экспериментальным данным, но оливины и монтичеллиты рассматривал как твердые растворы (Ca, Mg) SiO<sub>4</sub> с беспорядочным размещением катионов Ca и Mg, что противоречит сведениям о предпочтительном вхождении катионов Ca в позиции M2 [211].

$W_{\text{FeMg}}^G = 10,8$  кДж, которую получили Г. Ока и Т. Мацумото [207] при анализе природных гранат-клинопироксеновых парагенезисов.

К другому результату пришли Х. О' Нил и Б. Дж. Вуд [209], которые с помощью модели регулярного раствора Fe—Mg—Ca гранатов по оливин-гранатовому равновесию в системе CaO—FeO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> при температуре 900—1400°С и давлении 3 ГПа определили параметр  $W_{\text{MgFe}}^G = 0,8 \pm 0,9$  кДж для гранатов (Fe, Mg) Al<sub>2/3</sub>SiO<sub>4</sub>. Величина ( $W_{\text{CaMg}}^G - W_{\text{CaFe}}^G$ ) = 11,2 ± 0,8 кДж характеризует зависимость равновесия от содержания Ca в гранате. По этим данным, смешение Fe<sup>2+</sup> и Mg в гранатах близко к идеальному. На это указывает и проведенный И. Кравчук [27] расчет теплоты смешения гранатов на основе энергетической теории изоморфизма В. С. Урусова.

Мольные объемы пироп-альмандиновых гранатов близки к аддитивности:  $W^V = -0,012 \pm 0,016$  см<sup>3</sup> при температуре 25°С и давлении 0,1 МПа [168].

### Ряд пироп — гроссуляр

По расчету И. Гангули и Дж. Кеннеди [133] на основе анализа природного материала,  $W_{\text{CaMg}}^G = 16,0 \pm 0,9$  кДж для гранатов (Ca, Mg) Al<sub>2/3</sub>SiO<sub>4</sub>. Б. И. Хенсен и др. [147] экспериментально установили зависимость состава пироп-гроссулярового граната, равновесного с анортитом, кианитом и кварцем при температуре 1300°С, от давления и рассчитали активность гроссулярового компонента. По их оценке, параметр  $W_{\text{CaMg}}^G$ , кДж = 31,2 — 0,018  $T$  уменьшается с возрастанием температуры. Экстраполяция полученной зависимости к 630°С дает величину  $W_{\text{CaMg}}^G$ , близкую к оценке Гангули и Кеннеди [133]. С ней согласуется и величина  $W_{\text{CaMg}}^G = 8,45 \pm \pm 1,5$  кДж, рассчитанная Д. М. Дженкинсом и Р. Ньютоном [164] по фазовому равновесию  $Gp + Ol + Pn + Mn + Shn$  в системе CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> при температуре 1000°С и давлении 1,6 ГПа. Используя новые сведения об условиях равновесия  $An = = Gros + Ki + Kv$ , Б. Дж. Вуд [278] пересмотрел результаты Хенсена и соавторов и предложил зависимость  $W_{\text{CaMg}}^G$ , кДж = 24,18 — 0,0147  $T$ . Поскольку приведенные выше параметры  $W^G$  определены по составам гранатов с содержанием гроссулярового компонента не выше 22 мол.%, они не могут быть отнесены ко всему ряду пироп-гроссуляровых гранатов.

Р. Ньютон и др. [201] калориметрически определили теплоту смешения гранатов (Ca, Mg) Al<sub>2/3</sub>SiO<sub>4</sub>, которая в субрегулярной модели раствора выражается параметрами  $W_{\text{MgCa}}^H = 16,0$  кДж и  $W_{\text{CaMg}}^H = 8,4$  кДж [199]. Эти результаты могут быть выражены, но с меньшей точностью, в приближении регулярного раствора с  $W_{\text{MgCa}}^G = 13,4$  кДж [123].

## Ряд альмандин — гроссуляра

По оценке И. Гангули и Дж. Кеннеди [133],  $W_{\text{FeCa}}^G = 5,7$  кДж для гранатов  $(\text{Fe, Ca})\text{Al}_{1/3}\text{SiO}_4$  при температуре  $630^\circ\text{C}$ . Дж. Кресси и др. [108] экспериментально определили  $PT$ -зависимость состава альмандин-гроссулярового граната, равновесного с анортитом, кварцем и кианитом или силлиманитом при температуре  $850\text{--}1100^\circ\text{C}$  и давлении  $1200\text{--}2500$  МПа. По этим данным рассчитаны функции смещения гранатов, которые имеют сложную зависимость от состава. Мольные объемы  $\text{CaFe}$ -гранатов существенно отклоняются от аддитивности, и это отклонение носит знакопеременный характер (рис. 23). Точно такая же зависимость мольного объема от содержания  $\text{Ca}$  характерна для  $\text{CaMg}$ -гранатов.

При расчете условий природного минералообразования удовлетворительные результаты дало применение величин  $W_{\text{FeCa}} = 0$  или  $-5$  кДж [185].

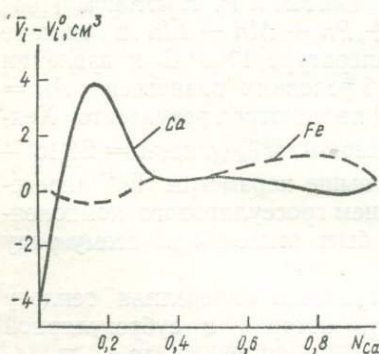
## Марганцовистые гранаты

Сведения о функциях смещения  $\text{Mn}$ -содержащих гранатов ограничиваются приближенными оценками  $W_{\text{MgMn}}^G = 13,4 \pm 2,5$  кДж и  $W_{\text{FeMn}}^G = 9,7 \pm 6,3$  кДж, которые получены И. Гангули и Дж. Кеннеди [133] для гранатов ставролитсодержащих пород.

## КОРДИЕРИТ

В структуре кордиерита кольца  $(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})^{13-}$  из кремне- и алюмокислородных тетраэдров располагаются друг над другом, образуя полый канал, параллельный оси  $z$ . В боковых направлениях такие колонны соединены катионами  $\text{Al}^{\text{T}}$  и  $\text{Mg}^{\text{M}}$ . При высокой температуре устойчива гексагональная модификация — индиалит  $(\text{Mg}_2)^{\text{M}}(\text{Al}_3)^{\text{T}}(\text{AlSi}_5)\text{O}_{18}$  с беспорядочным расположением атомов  $\text{Al}$  и  $\text{Si}$  в кольцах. При понижении температуры появляется дальний порядок в размещении атомов  $\text{Al}$  и  $\text{Si}$  в кольцах  $\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ , что искажает структуру и приводит к ромбической симметрии кордиерита. В кордиеритах октаэдрические позиции могут быть заняты катионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , а тетраэдрические позиции вне колец — катионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Рис. 23. Относительные парциальные мольные объемы  $(\bar{V}_i - V_i^0)$  гранатов ряда  $(\text{Ca, Fe})\text{Al}_{1/3}\text{SiO}_4$ , по [108]



Расширенный участок канала между двумя шестичленными коль-

цами представляет собой полость с радиусом  $R = 0,22$  нм. В каналах кордиерита могут находиться молекулы  $H_2O$ , аргона, гелия,  $CO$ ,  $CO_2$ , катионы металлов.

Анализ минеральных равновесий приводит к выводу о том, что смешение катионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg$  в кордиерите близко к идеальному [51, 249].

### Конфигурационная энтропия и активность компонентов

Вхождение воды и других компонентов в структуру кордиерита превращает его в фазу переменного состава. Согласно наиболее простой модели кордиерита как твердого раствора [38], каждая из входящих в кордиерит молекул летучих компонентов занимает одну полость. И поскольку на формульную единицу приходится одна полость, структурная формула кордиерита, содержащего  $H_2O$  и  $CO_2$ , должна быть записана в виде  $Mg_2Al_4Si_5O_{18} \cdot \{(CO_2)_m (H_2O)_n \square_{1-m-n}\}$ , где  $\square$  — вакантная полость. Конечными членами такого раствора являются кордиерит  $Kорд = Mg_2Al_4Si_5O_{18} \{ \square \}$ , в котором все полости вакантны, и кордиериты  $Kорд \cdot H_2O = Mg_2Al_4Si_5O_{18} \{ H_2O \}$  и  $Kорд \cdot CO_2 = Mg_2Al_4Si_5O_{18} \{ CO_2 \}$ , в которых все полости заняты или молекулами воды, или молекулами углекислоты. При заполнении молекулами  $H_2O$  или  $CO_2$  всех полостей в структуре  $Mg$ -кордиерита последний должен содержать 2,99 мас.%  $H_2O$  или 7 мас.%  $CO_2$ .

Согласно этой модели, конфигурационная энтропия, связанная с возможностью различного размещения молекул  $H_2O$  и  $CO_2$ , определяется формулой

$$S_{\text{конф}} = -R [N_{H_2O} \ln N_{H_2O} + N_{CO_2} \ln N_{CO_2} + N_{\square} \ln N_{\square}].$$

При отсутствии теплоты смешения, т. е. при линейной зависимости энтальпии кордиерита  $H$  от  $m$  и  $n$ , активность компонентов в таком кордиерите

$$a_{Kорд \cdot CO_2} = N_{CO_2} = m,$$

$$a_{Kорд \cdot H_2O} = N_{H_2O} = n,$$

$$a_{Kорд} = N_{\square} = 1 - m - n.$$

### Водосодержащий кордиерит

Связь между компонентами кордиерита и их химическими потенциалами выражается уравнениями типа

$$MgAl_4Si_5O_{18} \{ \square \} + i = Mg_2Al_4Si_5O_{18} \cdot \{ i \}, \quad (III.17)$$

$$\mu_{Mg-Kорд} + \mu_i = \mu_{Mg-Kорд \cdot \{ i \}}.$$

Если в качестве стандартного состояния компонентов  $Kорд$ ,  $Kорд \cdot \{ i \}$ , где  $i = H_2O, CO_2$  или другие летучие компоненты, выбрать кордиериты этого состава при рассматриваемых  $PT$ -условиях и

компонент  $i$  в газообразном состоянии при давлении  $P_0 = 0,1$  МПа и температуре  $T$ , то, подставив в (III.17) выражения химических потенциалов, получим

$$\Delta G^\circ = -RT \ln a_{\text{Корд}} \cdot \{i\} \cdot a_{\text{Корд}}^{-1} \cdot f_i^{-1}. \quad (\text{III.18})$$

Вхождение воды не изменяет объема кордиерита [198, 238], т. е.  $\Delta V_s = 0$ .

Зависимость содержания воды в кордиерите от температуры и давления  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  исследована экспериментально. Результаты исследований В. Шрайера и Х. Иодера [238], как и новые данные П. Мирвальда и В. Шрайера [189], указывают на возрастание содержания воды в кордиерите при увеличении давления  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  и понижении температуры (рис. 24). Шрайер и Иодер отметили, что гидратация кордиерита происходит очень быстро, и поэтому полученные ими оценки содержания воды в кордиерите могут быть завышены из-за вхождения  $\text{H}_2\text{O}$  в минерал при закалке. Согласно рассмотренной выше модели константа равновесия



между компонентами водосодержащего кордиерита  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \times \{(\text{H}_2\text{O})_n \square_{1-n}\}$  равна

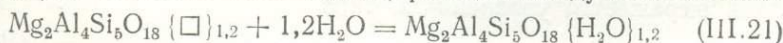
$$K_{(\text{III.19})} = \frac{n}{(1-n) f_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Расчет по данным Мирвальда и Шрайера [189] приводит к уравнению

$$\ln K_{(\text{III.19})} = \frac{5763}{T} - 13,65, \quad (\text{III.20})$$

т. е.  $\Delta H^\circ = 47,91$  кДж,  $\Delta S^\circ = 113,5$  Дж/К.

С этой зависимостью (рис. 25) не согласуются лишь отдельные определения высокого содержания воды в кордиерите ( $\sim 3$  мас. %) при сравнительно низких температурах и высоком давлении (500—600° С и 700—1000 МПа). Учитывая это, Р. Ньютон и Б. Дж. Вуд [203] предположили, что при очень высоком давлении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  могут не только занимать полости в структуре кордиерита, но и располагаться в каналах между полостями. По их мнению, все экспериментальные результаты Мирвальда и Шрайера наилучшим образом описываются моделью водосодержащего кордиерита как члена ряда твердых растворов  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \{\square\}_{1,2} - \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \times \{\text{H}_2\text{O}\}_{1,2}$ . Согласно этой модели, реакция между компонентами



описывается уравнением

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_{(\text{III.21})} = -1,2RT \ln \frac{n}{(1,2-n) f_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где  $n$  — число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в формульной единице кордиерита  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Согласно расчету по экспериментальным дан-

ным Мирвальда и Шрайера,

$$\ln K_{(111,21)} = \frac{6190}{T} = 16,56,$$

т. е.  $\Delta H^\circ = 54,46$  кДж,  $\Delta S^\circ = 137,53$  Дж/К. По термодинамическим расчетам [38, 203] с применением обеих моделей, парциальная энтропия воды в кордиерите близка к энтропии водяного пара при рассматриваемых  $PT$ -условиях.

Детальное исследование заселенности каналов в природных кордиеритах [138] показало, что у молекул  $H_2O$ , занимающих полости, существует два варианта ориентации. Эти молекулы ориентированы в плоскости (100), но у большинства направление Н—Н параллельно [001],

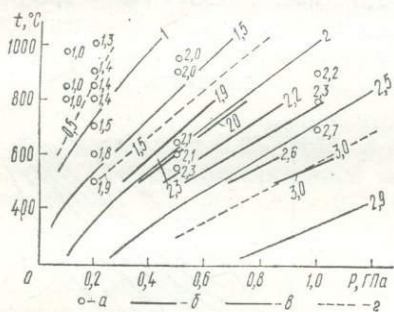


Рис. 24. Содержание воды (мас. %) в Mg-кордиерите при давлении  $P = P_{H_2O}$ :

а, б — по экспериментальным данным (а — [238], б — [189]), в — расчет по уравнению (11.20), г — расчет по модели Ньютона—Вуда [203]

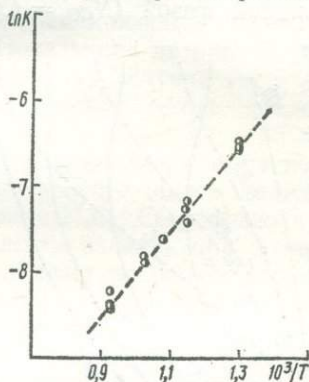


Рис. 25. Константа равновесия  $Mg\text{-}Kord + H_2O = Mg\text{-}Kord \cdot H_2O$  при температуре 500—800°С и давлении 300—1000 МПа, рассчитанная по экспериментальным данным [189]

а у меньшей части — [010]. При этом число молекул с последней ориентацией коррелируется с количеством катионов  $Fe^{2+}$ , которые также находятся в каналах. Это указывает на то, что заселенность каналов природных кордиеритов сложнее, чем ее отражение с помощью предложенных моделей.

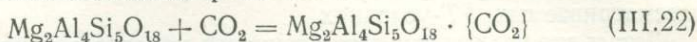
Как видно из рис. 24, результаты расчета с помощью модели Ньютона—Вуда согласуются с экспериментальными определениями содержания воды в кордиерите при высоких давлениях (0,7—1 ГПа) и систематически занижают это содержание при более низких давлениях. Напротив, результаты расчета с применением модели кордиерита  $Mg_2Al_4Si_5O_{18} \cdot \{(H_2O)_n \square_{1-n}\}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными Мирвальда и Шрайера, за исключением данных для температуры 500—600°С и давления 0,7—1 ГПа, и близки к данным Шрайера и Йодера. Поэтому применение модели кордиерита  $Mg_2Al_4Si_5O_{18} \cdot \{(H_2O)_n \square_{1-n}\}$  предпочтительнее, особенно при низких и умеренных давлениях.



## Кордиерит, содержащий H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>

В. Йоханнес и В. Шрайер [165] экспериментально исследовали распределение H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> между газовой фазой и кордиеритом при давлении до 500 МПа и установили преимущественное вхождение H<sub>2</sub>O в кордиерит при этих условиях.

Для расчета константы равновесия



можно воспользоваться полученными ими сведениями о равновесии при давлении 500 МПа и температуре 600° С между богатой CO<sub>2</sub> флюидной фазой ( $N_{\text{CO}_2} = \text{CO}_2 / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 0,94$ ) и кордиеритом, который содержит около 1,5 мас. % CO<sub>2</sub> ( $m = 0,22$ ) и имеет  $N_{\text{CO}_2} = 0,79$ . Заселенность полостей в этом кордиерите можно выразить формулой

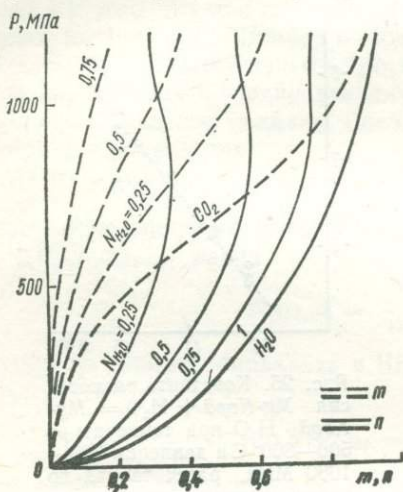


Рис. 26. Зависимость содержания H<sub>2</sub>O (сплошные линии) и CO<sub>2</sub> (пунктирные линии) в кордиерите  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \times \{(\text{CO}_2)_m (\text{H}_2\text{O})_n \square_{1-m-n}\}$  от состава  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  и давления флюида  $P_{f1}$  при температуре 600° С

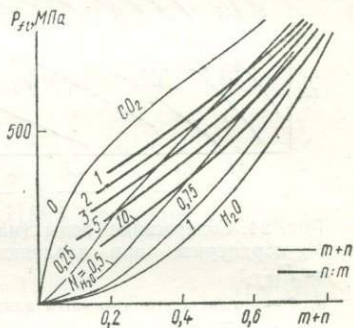


Рис. 27. Зависимость суммарного содержания  $m+n$  и отношения  $n:m$  воды и углекислоты в кордиерите  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \times \{(\text{CO}_2)_m (\text{H}_2\text{O})_n \square_{1-m-n}\}$  от состава  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  и давления флюида  $P_{f1}$  при температуре 600° С

$\{(\text{CO}_2)_{0,22} (\text{H}_2\text{O})_{0,06} \square_{0,72}\}$ . Допуская в качестве первого приближения идеальность кордиерита и флюида как растворов и отсутствие изменения молярного объема при вхождении углекислоты в кордиерит, по приведенным данным и фугитивности  $f_{\text{CO}_2}$  [46] определяем константу равновесия

$$K_{(\text{III.22})} = \frac{a_{\text{Корд} \cdot \text{CO}_2}}{a_{\text{Корд}} \cdot f_{\text{CO}_2}} = \frac{0,22}{0,72 \cdot 28426} = \frac{1}{93030}$$

По сведениям о константах  $K_{(\text{III.19})}$  и  $K_{(\text{III.22})}$  при допущении идеальности растворов рассчитано содержание H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в кордиерите при температуре 600° С в зависимости от давления и состава флюида (рис. 26).

Результаты расчета показывают значительное различие между поведением воды и углекислоты. Если флюид имеет преимущественно водный состав, общее содержание летучих в кордиерите довольно велико даже при сравнительно невысоком давлении. При преимущественно углекислотном составе флюида высокая концентрация летучих в кордиерите достигается лишь при большом давлении ( $>400-500$  МПа). Поэтому повышенное содержание  $\text{CO}_2$  в кордиерите указывает не только на богатый углекислотой состав флюида, но и на высокое давление.

Зависимость общего содержания летучих в кордиерите от отношения  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$  во флюиде и общего давления флюида может быть использована для оценки последнего. Показанная на рис. 27 зависимость позволяет по суммарному количеству летучих ( $m + n$ ) и отношению  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$  в кордиерите определить общее давление флюида и его состав.

По данным В. С. Сукнева и др. [69], в кордиеритах из пород гранулитовой фации Алданского и Анабарского щитов величина  $m + n$  составляет  $0,25-0,35$ , а отношение  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$  близко к четырем. Согласно рассчитанной заселенности каналов при температуре  $600^\circ\text{C}$  (см. рис. 26 и 27), это указывает на общее давление флюида около  $350$  МПа и его существенно углекислотный состав ( $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 \approx 1 : 2$ ). Этот расчет, свидетельствующий о принципиальной возможности оценки флюидного давления, должен быть уточнен при появлении более полных сведений о растворимости  $\text{CO}_2$  в кордиерите и учете неидеальности флюида и, возможно, кордиерита как растворов.

При использовании кордиерита как показателя флюидного режима весьма важно знать, отражает ли содержание летучих условия образования минерала или его последнее изменение. Известно, что при высоких температурах гидратация или дегидратация кордиерита осуществляется весьма быстро [198, 238]. Длительность этого процесса становится ощутимой в геологическом масштабе времени лишь при низких температурах [176]. Как видно из рис. 24, линии одинакового содержания воды в кордиерите примерно соответствуют изменению  $PT$ -условий в земной коре. Поэтому на регрессивной стадии метаморфизма содержание воды в кордиерите не должно существенно измениться, если не изменяется состав флюида.

## эпидот

В структуре эпидота есть три типа неэквивалентных структурных позиций М1, М2 и М3, которые заняты трехвалентными катионами. При этом катионы  $\text{Fe}^{3+}$  преимущественно занимают позиции М3 и в меньшем количестве находятся в позициях М1, а катионы Al полностью занимают позиции М2 и располагаются в позициях М1 и М3 [116]. Структурная формула эпидота имеет вид  $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+})^{\text{M1}} \times \text{Al}^{\text{M2}}(\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y^{3+})^{\text{M3}}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ , причем  $y \gg x$ . Х. Хелгесон и др.

[143] по экспериментальным данным при температуре 900—1050°С оценили температурную зависимость внутрикристаллического распределения катионов, которая может быть выражена уравнением

$$\ln \left[ \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Al}} \right)^{\text{M1}} : \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Al}} \right)^{\text{M3}} \right] = 0,317 - \frac{3570}{T}. \quad (\text{III.23})$$

Л. Я. Аранович [1] экспериментально исследовал равновесие эпидота с водным раствором хлоридов Al и Fe<sup>3+</sup> при температуре 500 и 580°С и давлении 100 и 200 МПа и обнаружил положительное отклонение этих твердых растворов от идеальности.

### АНДАЛУЗИТ, СИЛЛИМАНИТ, КИАНИТ

В андалузите Al<sup>VI</sup>Al<sup>V</sup>[OSiO<sub>4</sub>] цепи алюмокислородных октаэдров (AlO<sub>6</sub>) соединены катионами Si в четвертой и катионами Al в пятерной координации. Структура силлиманита Al<sup>VI</sup>[AlSi]<sup>IV</sup>O<sub>5</sub> состоит из цепей алюмокислородных октаэдров, параллельных оси z, которые соединены катионами Al и Si, находящимися в тетраэдрических позициях. В кианите

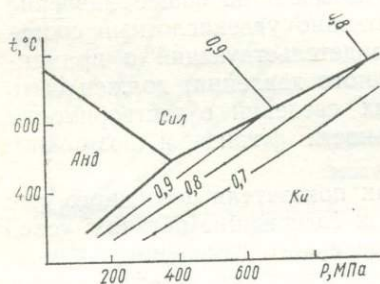


Рис. 28. Расширение поля устойчивости андалузита при вхождении в него Fe<sup>3+</sup> или Mn<sup>3+</sup>. Цифры на линии — константа равновесия  $K = a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{Анд}} / a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^j$  ( $j = \text{Ки}, \text{Сил}$ ). Поле устойчивости полиморфов Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, по [151]

Al<sup>VI</sup>(Al)<sup>VI</sup>[Si]<sup>IV</sup>O<sub>5</sub> цепи октаэдров AlO<sub>6</sub> соединены атомами Si в тетраэдрических позициях, атомами Al в октаэдрических позициях и атомами кислорода. В природный андалузит в существенных количествах могут входить Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>3+</sup>, замещающие Al, тогда как в силлиманит и кианит входят лишь незначительные количества Fe<sup>3+</sup>. При высоких давлениях в кианит изоморфно входят катионы Cr<sup>3+</sup> [243]. Марганец входит в андалузит в трехвалентной форме [82] и занимает октаэдрические позиции вплоть до образования конечного члена (Mn<sup>3+</sup>)<sup>VI</sup>(Al)<sup>V</sup>[SiO<sub>5</sub>] [258].

В связи с преимущественным вхождением Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>3+</sup> в андалузит поле его устойчивости расширяется за счет полей устойчивости его полиморфов. Изолинии констант равновесия  $K_{\text{Ки}} = \text{Анд}$  и  $K_{\text{Сил}} = \text{Анд}$ , показанные на рис. 28, рассчитываются с помощью уравнения  $\Delta V^\circ (P - P_1) = -RT \ln K$ , где  $\Delta V^\circ$  — объемный эффект реакции,  $P_1$  — давление равновесия в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> при  $K = 1$ . Если пренебречь вхождением Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>3+</sup> в кианит и силлиманит и допустить идеальность смещения катионов в октаэдрических позициях андалузита, константа равновесия равна концентрации ка-

тионов Al в этих позициях. В связи с малой величиной объемного эффекта реакции  $And = Sil$  вхождение дополнительных компонентов в минералы значительно изменяет условия этого равновесия.

### КЛИНОПИРОКСЕНЫ

В структуре клинопироксенов цепочки кремнекислородных тетраэдров  $[SiO_4]$ , ориентированные параллельно оси  $z$ , в боковом направлении соединены катионами, которые образуют обособленные полосы (см. рис. 2), также параллельные оси  $z$ . Более крупные катионы (Ca, Na и др.) занимают позиции M2, окруженные восемью атомами кислорода. Катионы меньшего размера (Mg,  $Fe^{2+}$  и др.) предпочтительно занимают октаэдрические позиции M1. Среди тетраэдрических позиций выделяются неэквивалентные позиции T1 (или SiA) и T2 (или SiB). Каждая позиция M1 в ближайшем окружении имеет три позиции M2, три позиции T1 и три позиции T2.

### Ряд диопсид — геденбергит

Анализ природного материала показывает, что клинопироксены Ca (Mg, Fe)  $Si_2O_6$  имеют положительное отклонение от закона Рауля.

Э. Фрезе и Т. М. Гордон [127] по дупироксеновому равновесию в гранулитах Австралии рассчитали для клинопироксенов параметр  $\alpha = W^G/RT = 0,625$  в приближении регулярного раствора. Если температуру минерального равновесия в этих породах, относящихся к гранулитовой фации, принять равной  $750^\circ C$ ,  $W^G = 5,3$  кДж.

Я. Ока и Т. Мацумото [207] по природным гранат-клинопироксеновым парагенезисам, образованным при температуре около  $550^\circ C$ , определили  $W^G/RT = 1,47 \pm 0,24$ , откуда  $W^G = 10$  кДж.

### Пироксены (Ca, Mg) $MgSi_2O_6$

Пироксены (Ca, Mg)  $MgSi_2O_6$  в связи с существенным различием размера катионов Ca и Mg обладают значительным отклонением от закона Рауля. Т. А. Финнерти [123] по экспериментальным равновесным данным в системе  $CaMgSi_2O_6 - Mg_2Si_2O_6$  [178] рассчитал параметр  $W^G = 35,1 \pm 7$  кДж.

Т. Холланд и др. [153] на основе критического анализа экспериментальных данных о равновесии пироксенов [178, 190, 197, 263] с учетом различия их структуры рассчитали параметры  $W^H = 24,47$  кДж и  $W^V = 1,05$  см<sup>3</sup> для клинопироксенов (CaMg)  $MgSi_2O_6$  и величины  $\Delta H^\circ = 6,8$  кДж и  $\Delta S^\circ = 2,75$  Дж/К для фазового перехода  $(Mg_2Si_2O_6)_{Pn} = (Mg_2Si_2O_6)_{Mn}$ .

К близкому результату пришли Р. Ньютон и др. [200], которые calorиметрически определили теплоты растворения клинопироксенов  $(Ca_{1-x}Mg_x)MgSi_2O_6$  с  $0 \leq x \leq 0,78$ , синтезированных при температуре  $1600-1700^\circ C$  и давлении 3 ГПа, и по этим данным

определили параметр  $W^H \sim 29$  кДж и энтальпию  $\Delta H^\circ$  перехода  $(Mg_2Si_2O_6)_{Pn} = (Mg_2Si_2O_6)_{Mn}$ , равную  $\sim 8$  кДж. По объему элементарной ячейки рассчитан мольный объем пироксенов  $V$ ,  $см^3 = 62,49 + 6,405(1-x) - 2,835(1-x)^2$ , откуда следует  $W^V = 2,835$   $см^3$ .

### Пироксены, содержащие чермакит $CaAl_2SiO_6$

Б. Дж. Вуд и С. Банно [282] предположили, что в природных чермакитсодержащих клинопироксенах октаэдрические катионы Al занимают меньшие по размеру позиции M1, а каждый тетраэдрический катион Al образует пару с катионом Al (M1), в результате чего соблюдается локальная электронейтральность. Согласно «идеальной двухпозиционной» модели Вуда и Банно, размещение атомов в тетраэдрических позициях, зависящее от размещения атомов в позициях M1, не вносит вклада в конфигурационную энтропию, и поэтому активность компонентов определяется лишь беспорядочным размещением атомов в октаэдрических позициях M1 и M2:

$$a_{Ca(Al) [AlSi] O_6} = N_{Ca}^{M2} \cdot N_{Al}^{M1}, \quad (III.24)$$

$$a_{Ca(Mg) [Si_2] O_6} = N_{Ca}^{M2} \cdot N_{Mg}^{M1}. \quad (III.24a)$$

Однако, как показано выше при описании модели локально электронейтрального кристалла, возможность различного расположения атомов, компенсирующих избыток или недостаток заряда атомов другой позиции, увеличивает конфигурационную энтропию кристалла и сказывается на ее вкладе в активность компонентов. По (II.35) и (II.36), активность чермакита в пироксене  $(Ca, Mg)^{M2} (Mg, Al)^{M1} [Al, Si]_2O_6$

$$a_{Ca(Al) [AlSi] O_6} = \gamma_{CaAl_2SiO_6}^H \cdot N_{Ca}^{M2} \cdot N_{Al}^{M1} \cdot k^{-(1-N_{Al}^{M1})}. \quad (III.25)$$

Последний множитель отражает вклад в активность локально электронейтральных конфигураций атомов в тетраэдрических позициях. Величина  $k_{M1-T}$  равна трем, если тетраэдрические атомы Al находятся только в позициях T2, и равна шести, если атом Al (T) может располагаться в любой из шести тетраэдрических позиций, окружающих атом Al (M1). Оценки активности чермакита по (III.24) и (III.25) могут совпадать, если влияние на активность положительной теплоты смешения ( $\gamma_{CaAl_2SiO_6}^H$ ) компенсируется влиянием различных конфигураций атомов в тетраэдрических позициях ( $k^{-(1-N_{Al}^{M1})} < 1$ ). В неупорядоченном клинопироксене  $Ca(Mg, Al) [Al, Si]_2O_6$ , согласно (II.9), активность чермакита

$$a_{Ca(Al) [AlSi] O_6} = \gamma_{CaAl_2SiO_6}^H \cdot 4N_{Al}^{M1} N_{Al}^T N_{Si}^T. \quad (III.26)$$

Б. Дж. Вуд [280] экспериментально определил составы пироксенов ряда  $CaMgSi_2O_6 - CaAl_2SiO_6$  и  $CaFeSi_2O_6 - CaAl_2SiO_6$ , равно-

весных с анортитом и кварцем при температуре 900—1300°С и давлении 1—3,2 ГПа, и рассчитал активность  $a_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6}$  по уравнению

$$RT \ln a_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6} = \int_P^{P_0} \Delta V^0 dP,$$

где  $P_0$  — давление метастабильного равновесия  $A_n = \text{Черм} + K_v [279]$ . В пироксенах с  $N_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6} < 0,15$  активность чермакита при температуре 1200—1300°С и давлении 0,1 МПа составляет

$$a_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6} = \left( 1,1 - 0,3 \frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}} \right) N_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6},$$

при температуре 900—1100°С

$$a_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6} = \left( 1,3 - 0,4 \frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}} \right) N_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6}.$$

Сравнение с (III.25) и (III.26) показывает, что клинопироксеновый раствор может иметь такую активность чермакитового компонента лишь при значительной положительной теплоте смешения. Это подтверждают результаты Р. Ньютона и др. [201], которые путем калориметрии растворения при температуре 700°С определили теплоту смешения синтетических клинопироксенов  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})[\text{Al}, \text{Si}]_2\text{O}_6$  (рис. 29), которая асимметрична с максимумом, смещенным к диопсидовому миналу. При такой теплоте смешения активность чермакита может быть близкой к его мольной доле лишь при полной неупорядоченности размещения атомов в позициях M1 и T.

Подчеркнем, что если природные клинопироксены имеют более высокую степень упорядоченности атомов, их термодинамические характеристики как твердых растворов будут значительно отличаться от характеристик неупорядоченных синтетических аналогов.

### Ряд диопсид — жадеит

Р. М. Белл и Б. Т. Девис [6] экспериментально установили существование сольвуса у пироксенов ряда  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  —  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  при давлении 3 ГПа, что указывает на положительное отклонение пироксенов от закона Рауля (согласно модели молекулярного раствора, параметр  $W^G$  равен 28,4 кДж). По объему элементарной ячейки пироксенов они определили отклонение мольного объема от аддитивности ( $W^V = 2,56 \text{ см}^3$ ). И. Гангули [131] высказал сомнение в существовании такого сольвуса. Анализ экспериментальных

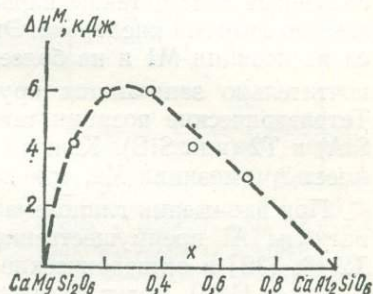


Рис. 29. Теплота смешения клинопироксенов  $\text{Ca}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x) \times [\text{Al}_x\text{Si}_{2-x}]\text{O}_6$  ряда диопсид — чермакит при температуре 700°С, по [201]

данных привел его к выводу о близости пироксенов к идеальности при температуре 1100°С и отрицательном отклонении от закона Рауля при более низких температурах.

### ОРТОПИРОКСЕНЫ

Структура ортопироксенов близка к структуре клинопироксена. Цепочки кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , параллельные оси  $z$ , в боковом направлении соединены катионами, образующими обособленные ленты, также параллельные  $z$ . Каждый катион окружен шестью атомами кислорода. Эти октаэдрические позиции разделяются на позиции M1 и на более крупные позиции M2, которые предпочтительно занимают крупными катионами (Ca,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.). Тетраэдрические позиции также разделяются на позиции T1 (или SiA) и T2 (или SiB). Каждая позиция M1 в ближайшем окружении имеет три позиции M2, три позиции T1 и три позиции T2.

При вхождении глинозема в ортопироксен по схеме  $\text{M}^{2+}\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}_2$  катионы Al преимущественно заселяют тетраэдрические позиции T2 [8, 132] и октаэдрические M1, хотя, по данным И. Гангули и С. Гхоза [132], могут занимать и позиции M2.

### Ряд энстатит — ферросилит

Р. Нафziger и А. Муан [194] и К. Китаяма и Т. Кацура [170] оценили активность ферросилитового компонента в пироксенах [Fe, Mg]  $\text{SiO}_3$  при температуре 1200°С и атмосферном давлении по парциальному давлению кислорода  $P_{\text{O}_2}$  при фазовом равновесии пироксена с тридимитом и железом:

$$a_{\text{FeSiO}_3} = \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где  $P_{\text{O}_2}^*$  — парциальное давление кислорода метастабильного равновесия ферросилит + тридимит + железо. Обработка согласующихся экспериментальных измерений привела к различной оценке неидеальности пироксенов. Нафziger и Муан [194] применили приближение регулярных растворов ко всему интервалу пироксенов ( $0 < x < 0,56$ ), устойчивому при температуре 1200°С, и нашли  $\alpha = 0,4343$   $W^G/RT = 0,07 \pm 0,12$ , т. е.  $W^G = 2,1 \pm 3,5$  кДж. Напротив, Китаяма и Кацура [170] применили это приближение лишь к железистым составам пироксенов, свойства которых лучше согласуются с регулярной моделью. В результате они пришли к выводу о значительном положительном отклонении от закона Рауля. Для температур 1154, 1204 и 1250°С были получены величины  $\alpha$ , равные 0,28, 0,22 и 0,17, что соответствует значениям  $W^G$  в 7,8, 6,2 и 5,1 кДж соответственно.

С. К. Саксена [63] оценил неидеальность ортопироксенов на основе анализа внутрикристаллического распределения катионов Fe

и Mg между позициями M1 и M2 при температурах 500—800° С. Согласно его расчету, даже при этих температурах ортопироксены обладают умеренным положительным отклонением от закона Рауля, которое уменьшается с ростом температуры.

Дж. Мацуи и О. Нисизава [186], подводя итоги изученности активности компонентов в ортопироксенах (Fe, Mg) SiO<sub>3</sub>, пришли к выводу, что по имеющемуся на 1974 г. состоянию знаний величина  $W^G$  может быть принята равной  $2,1 \pm 2,1$  кДж. Э. Фрезе и Т. М. Гордон [127] по составу сосуществующих орто- и клинопироксенов в гранулитах Австралии определили для ортопироксенов величину  $\alpha = W^G/RT = 0,447$ , которая при 750° С соответствует  $W^G = 3,8$  кДж, что близко к результату С. К. Саксены.

В. И. Фонарев и др. [76] по экспериментальным данным о равновесии  $Pn + Kv + Mt$  при температуре 800° С и давлении 100 и 500 МПа рассчитали, что ортопироксены с  $N_{FeSiO_3} = 0,6 \div 0,7$  имеют положительное отклонение от закона Рауля с  $W^G = 5,4$  кДж.

В целом можно отметить удовлетворительную согласованность сведений об умеренном положительном отклонении пироксенов от идеальности (рис. 30). Л. Л. Перчук и др. [56] указывают на небольшое положительное отклонение богатых магнием ортопироксенов от закона Рауля и небольшое отрицательное — у железистых.

Мольные объемы ортопироксенов (Fe, Mg) SiO<sub>3</sub> подчиняются аддитивности.

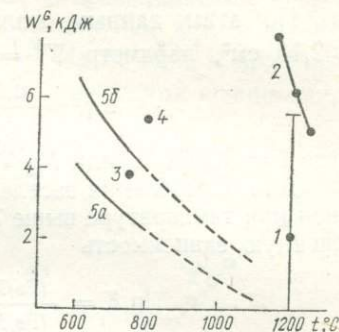


Рис. 30. Параметр смешения  $W^G$  ортопироксенов (Fe, Mg)  $\times$  SiO<sub>3</sub> в приближении регулярного раствора (1 — [194]; 2 — [170]; 3 — [127]; 4 — [76]) и субрегулярного раствора (5а —  $W_{FeMg}^G$ , 5б —  $W_{MgFe}^G$ , по [65])

### Глиноземистые ортопироксены

Б. Дж. Вуд и С. Банно [282] для описания термодинамики глиноземсодержащих ортопироксенов предложили рассмотренную выше модель «идеального двухпозиционного» пироксенового раствора, согласно которой катионы Al занимают позиции M1 и тетраэдрические позиции с соблюдением локального баланса электростатических зарядов. Конечным членом такого раствора Mg (Mg, Al) [Al, Si]<sub>2</sub>O<sub>6</sub> является Mg-чермакит Mg (Al) [AlSi] O<sub>6</sub>.

Активность компонентов раствора выражается формулами, подобными (III.24) и (III.24а). Коэффициенты активности  $\gamma_i$  принимаются равными единице при 0,1 МПа, а при более высоком давлении определяются по сведениям об отклонении объемов глиноземистых ортопироксенов от аддитивности.



Из зависимости параметров элементарной ячейки от состава ортопироксенов, содержащих до 30 мол. %  $MgAl_2SiO_6$  [282], следует

$$V, \text{ см}^3 = 62,66 - 0,541N_{MgAl_2SiO_6} - 3,76N_{MgAl_2SiO_6} \cdot N_{Mg_2Si_2O_6}.$$

По этим данным, мольный объем  $Mg$ -чермакита  $MgAl_2SiO_6$  62,13  $\text{см}^3$ , параметр  $W^V = -3,76 \text{ см}^3$ ,

$$\ln \gamma_i = \frac{0,0452}{T} (1 - N_i)^2 P \text{ (МПа)}, \quad (\text{III.27})$$

где  $i = Mg_2Si_2O_6$  или  $MgAl_2SiO_6$ .

Для определения заселенности позиций M1 и M2 в ортопироксенах при температуре выше  $700^\circ \text{C}$  Вуд и Банно предложили приближенную зависимость

$$\ln K = \frac{(Fe/Mg)^{M1}}{(Fe/Mg)^{M2}} = -\frac{3523}{T} + 1,208, \quad (\text{III.28})$$

которая опирается на результаты экспериментального изучения внутрикристаллического распределения катионов в ортопироксенах [232]. Иная оценка этой зависимости [248]:

$$\ln K = -\frac{2429}{T} + 0,508. \quad (\text{III.29})$$

Как отмечено выше, модель «идеального двухпозиционного» раствора неточно отражает конфигурационную энтропию смешения пироксенов и ее вклад в активность компонентов.

Б. Дж. Вуд [274] отметил хорошее согласие между термодинамическим расчетом с применением модели «идеального двухпозиционного» раствора и экспериментальными определениями содержания Al в ортопироксене, равновесном с пиропом. Это можно объяснить взаимной компенсацией влияния на активность компонентов положительной теплоты смешения ( $\gamma_i^H > 1$ ) и возможности различного размещения катионов в тетраэдрических позициях. При этом условия модель локально электронейтрального раствора совпадает с моделью Вуда — Банно.

## АМФИБОЛЫ

В структуре амфиболов алюмо- и кремнекислородные тетраэдры образуют бесконечные ленты  $[(Al, Si)_4O_{11}]_n$ , расположенные вдоль оси  $z$ , которые в боковом направлении переслаиваются с лентами катион-кислородных октаэдров. Выделяются неэквивалентные октаэдрические позиции M1, M2, M3 и M4 и тетраэдрические позиции T1 и T2. Среди октаэдрических позиций наиболее крупные — M4, наименьшие — M2, а M1 и M3 близки по размеру. Кроме того, существуют крупные октаэдрические позиции А, которые могут быть заняты крупными катионами (Na и K у эденита, паргасита) или быть вакантными. Структурная формула имеет вид  $(A)_1 (M4)_2 (M2)_2 (M1 + M3)_3 [(T1)(T2)]O_{22} (OH)_2$ . В кальциевых и щелочных амфиболах

крупные катионы (Ca, Na) занимают позиции M4, а прочие ( $\text{Fe}^{2+}$ , Mg и др.) — M1, M2 и M3, причем более мелкие катионы ( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) предпочтительно размещаются в позициях M2. В бескальциевых амфиболах (куммингтонитах, антофиллитах) позиции M4, как и другие октаэдрические позиции, заняты катионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др. Распределение катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и Mg между октаэдрическими позициями, по Р. Пауэлу [216], описывается уравнениями

$$\ln \frac{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{M4}}}{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{M1}+\text{M3}}} = \frac{2510}{T} - 0,2,$$

$$\ln \frac{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{M4}}}{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{M2}}} = \frac{2720}{T} + 1,6,$$

которые вместе с соотношением

$$\text{Fe}(\text{Кум}) = \frac{2}{7} \text{Fe}(\text{M1}) + \frac{3}{7} \text{Fe}(\text{M1} + \text{M3}) + \frac{2}{7} \text{Fe}(\text{M4})$$

дают возможность рассчитать заселенность позиций в куммингтоните. Эти же уравнения рекомендуются для роговых обманок, у которых температурная зависимость внутрикристаллического распределения катионов не исследована.

Р. Мюллер [191, 192] первым применил теорию неидеальных растворов к природным минералам и по распределению компонентов в парагенезисах  $\text{Кум} + \text{Акт}$  и  $\text{Кум} + \text{Мп}$  при допущении идеальности актинолита и клинопироксена рассчитал отрицательное отклонение куммингтонитов  $(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{Si}_{8/7} \text{O}_{22/7} (\text{OH})_{2/7}$  от закона Рауля

$$\lg \gamma_{\text{Fe}} = -0,1737 (1 - N_{\text{Fe}})^2.$$

При температуре куммингтонит-актинолитовых равновесий, близкой к  $500^\circ \text{C}$ , из полученной зависимости следует  $W^G = -2,57$  кДж. Эта величина требует уточнения в связи с отклонением клинопироксена и актинолита от идеальности.

В. И. Фонарев и др. [75] по экспериментальным результатам изучения равновесия  $\text{Кум} + \text{Мт} + \text{Кв}$  при 100 и 500 МПа рассчитали зависимость параметра смещения  $W^G$  от температуры:  $W^G$ , кДж =  $17,6 - 44,38 (10^3/T) + 84,12 (10^3/T)^2 - 57,64 (10^3/T)^3$ . По этим данным, куммингтонит имеет положительное отклонение от закона Рауля при температуре выше  $730^\circ \text{C}$  и отрицательное при более низкой температуре (рис. 31). Если полученную температурную зависимость параметра смещения представить в виде  $W^G = W^H - TW^S$ , получим приближенные значения параметров  $W^H \approx$

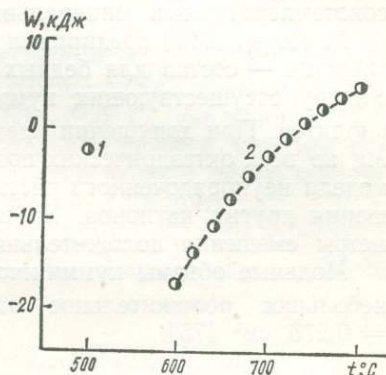


Рис. 31. Параметр смещения  $W^G$  куммингтонитов  $(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{Si}_{8/7} \text{O}_{22/7} (\text{OH})_{2/7}$  в приближении регулярного раствора: 1 — [191], 2 — [75]

$\approx -113$  кДж и  $W^S \approx -110$  Дж/К, согласно которым энтропия твердого раствора меньше, чем у смеси компонентов, а его устойчивость связана лишь с чрезвычайно большой отрицательной тепловой смешения, что не может быть принято для куммингтонита.

Отметим, что применение при термодинамических расчетах модели куммингтонитового раствора, согласно которой  $a_{\text{MgSi}_{3/7}\text{O}_{22/7}(\text{OH})_{2/7}} = N_{\text{MgSi}_{3/7}\text{O}_{22/7}(\text{OH})_{2/7}}$ , приводит к приемлемым оценкам условий высокотемпературных минеральных равновесий.

Р. Пауэл [216] предпринял попытку рассчитать зависимость активности — состав для бедных и богатых кальцием амфиболов по составу сосуществующих куммингтонитов и роговых обманок из риолитов. При допущении идеальности смешения катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и Mg во всех октаэдрических позициях ( $W_{\text{FeMg}} = 0$ ) и использовании модели неупорядоченного раствора были получены параметры смешения других катионов. За исключением  $W_{\text{AlFe(M2)}}$ , другие параметры смешения положительны и имеют значительную величину.

Мольные объемы куммингтонитов ( $\text{Fe, Mg}$ )  $\text{Si}_{3/7}\text{O}_{22/7}(\text{OH})_{2/7}$  имеют небольшое положительное отклонение от аддитивности,  $W^V = 0,276$  см<sup>3</sup> [75].

## БИОТИТЫ

В структуре флогопита  $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  катионы Mg образуют гексагональную сетку, которая разделяет две одинаковых гексагональных сетки алюмо- и кремнекислородных тетраэдров (Si, Al)  $\text{O}_4$ .

Такие трехслойные пакеты соединены между собой слоем крупных одновалентных катионов  $\text{K}^+$ . Каждый катион Mg находится в центре октаэдра, образованного четырьмя атомами O и двумя OH-группами. Различаются октаэдрические *цис*-позиции, или M1, если OH-группы занимают два соседних узла, и более крупные *транс*-позиции, или M2, если OH-группы занимают два противоположных узла анионного октаэдра. В плоскости (001) *цис*-позиции образуют гексагоны, в центре которых располагаются *транс*-позиции (рис. 32). В ближайшем окружении каждой тетраэдрической позиции находится три октаэдрических узла ( $k_{\text{T-M}} = 3$ ), а каждая октаэдрическая позиция окружена четырьмя тетраэдрическими позициями ( $k_{\text{M-T}} = 4$ ).

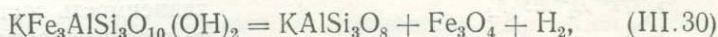
Для триоктаэдрических слюд характерен изовалентный изоморфизм двух- ( $\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  и др.), трех- ( $\text{Al, Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ) и одновалентных ( $\text{K}^+, \text{Na}^+$ , а также  $\text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  и др.) катионов и одновалентных

анионов (ОН, F). Кроме того, в слюдах широко развит гетеро-валентный изоморфизм с сохранением общего числа атомов или же с образованием вакансий. Последний способ ведет к образованию диоктаэдрических слюд  $K(M_2^{3+}\square)[AlSi_3]O_{10}(OH)_2$ , в которых *транс*-позиции вакантны и в ближайшем окружении каждого тетраэдрического катиона находятся две *цис*-позиции ( $k_{T-M} = 2$ ).

### Ряд аннит — флогопит

Д. Р. Уонс и Х. П. Югстер [272] экспериментально установили отношение  $Fe^{2+} : Fe^{3+} : Mg$  в биотите, равновесном с санидином и магнетитом в интервале температур 500—900°С, давлении 103,5 и 207 МПа и окислительно-восстановительном режиме, который поддерживался буферными смесями, и по этим данным рассчитали параметры смешения биотитов ряда аннит — флогопит.

Компоненты биотита, санидина и магнетита связаны с реакцией



константа равновесия которой

$$K_{(III.30)} = a_{KAlSi_3O_8} \cdot a_{Fe_3O_4} \cdot f_{H_2} \cdot a_{KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2}^{-1}.$$

В связи со стехиометрией санидина и магнетита активность аннитового компонента в биотите связана с равновесной фугитивностью  $f_{H_2}$  соотношением

$$a_{KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2} = \frac{f_{H_2}}{f_{H_2}^\circ},$$

где  $f_{H_2}^\circ$  — фугитивность водорода при равновесии аннита  $KFe_3^{2+}AlSi_3O_{10}(OH)_2$ , санидина и магнетита. Уонс и Югстер при расчете использовали зависимость [120]

$$\ln f_{H_2}^\circ = -9341/T + 11,05 (\pm 0,11)$$

и в результате пришли к выводу о значительном отрицательном отклонении биотитов  $K(Fe^{2+}, Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$  от закона Рауля.

Однако для характеристики смешения  $Fe^{2+}$  и Mg необходимо рассчитать термодинамические функции биотитов  $K_{1/3}(Fe^{2+}, Mg) \times Al_{1/3}SiO_{10/3}(OH)_{2/3}$ . Такой расчет также обнаружил отрицательное отклонение от закона Рауля с параметром  $W^G$ , равным 4,2 кДж, по [45], — 3,85, по [56], и — 7,95, по [12].

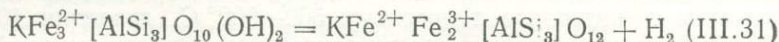
И. Гангули [12] и Л. Л. Перчук и др. [56] отмечают, что анализ природных минеральных равновесий указывает на значительно меньшие отклонения биотитов от закона Рауля, отрицательные ( $W^G = -0,96$  кДж [56]), или даже положительные ( $0,38 \pm \pm 0,04$  кДж [12]).

Однако результаты расчета функций смешения биотита по экспериментальным данным сильно зависят от принятой величины  $f_{H_2}^\circ$ .

Использование при расчете уточненных характеристик  $f_{H_2}^0$  [270] и кислородных буферов привело Д. Р. Уонса [269] к выводу об идеальности смешения катионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg$  в биотите. Следовательно, значительного противоречия между оценкой функций смешения биотитов по экспериментальным данным и природным равновесиям минералов не существует.

### Система аннит — оксибиотит — флогопит

Окисление катионов  $Fe^{2+}$  и одновременная потеря биотитом водорода



увеличивают содержание оксианнитового компонента. Экспериментальные результаты Х. П. Югстера и Д. Р. Уонса [120] позволяют

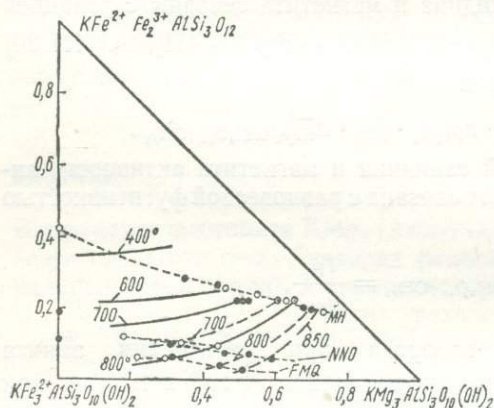


Рис. 33. Зависимость состава биотита, равновесного с санидином и магнетитом, от температуры  $t$ , °C и окислительного потенциала при 207 МПа (светлые кружки, сплошные линии) и 103,5 МПа (темные кружки, пунктир), по экспериментальным данным [272]. Пунктиром показаны составы биотита при окислительных условиях, контролируемых буферами

$\times OH_{2-2x}$  ряда аннит — оксианнит с санидином и магнетитом при температуре 631—812° С и давлении 100 МПа

$$\lg f_{H_2} = -5376/T + 6,95 \pm 0,05.$$

В этом биотите мольная доля аннитового компонента составила 0,89 при температуре  $746 \pm 12^\circ C$  и 0,81 при температуре  $631 \pm 6^\circ C$ , тогда как в таком же биотите, равновесном с санидином и магнетитом при температуре примерно  $440^\circ C$ , давлении водного флюида 200 МПа и буфере *Gem — Mt*, мольная доля аннита равнялась лишь 0,58 [143].

наметить температурную зависимость состава биотита, равновесного с калиевым полевым шпатом и магнетитом, а также равновесного при определенных окислительно-восстановительных условиях (рис. 33). Понижение температуры сопровождается увеличением пределов вхождения оксианнита в биотит, и при температуре около  $400^\circ C$  биотит, равновесный с кварцем и магнетитом, содержит около 40 мол.% оксианнита. Д. Р. Уонс и др. [270] экспериментально определили температурную зависимость фугитивности водорода  $f_{H_2}$  при равновесии биотита  $KFe_{3-2x}^{2+} \times Fe_{2x}^{3+} [AlSi_3] O_{10} (O_{2x} \times$

Р. Е. Бин (цит. по [143]) по экспериментальным данным [120] рассчитал зависимость активности аннита  $KFe_3^{2+} [AlSi_3] O_{10} (OH)_2$  от содержания  $Fe^{3+}$  в биотите

$$\lg \gamma_{Ann} = - \frac{7799}{T} \left( \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}} \right).$$

При этом биотиты рассматривались как твердые растворы между аннитом  $KFe_3^{2+} [AlSi_3] O_{10} (OH)_2$  и мнимым компонентом  $KFe_3^{3+} \times [AlSi_3] O_{10} H_{-1}$ , имеющим дефицит протонов. Однако удобнее в качестве конечного члена биотитов рассматривать оксианнит  $KFe^{2+}Fe_2^{3+} [AlSi_3] O_{12}$  как реальный компонент. Тогда из результатов расчета Бина следует  $W^G/R = -7981$  и  $W^G = -66,36$  кДж для биотитов ряда аннит — оксианнит, согласно модели регулярного молекулярного раствора, по которой  $a_{Ann} = \gamma_{Ann} (1-x)$  и  $RT \ln \gamma_{Ann} = W^G x^2$ .

Экспериментальные данные о равновесии  $Bu + San + Mt$  [270] вместе со сведениями о функциях смешения биотита дают возможность рассчитать константу равновесия

$$KFe^{2+}Fe_2^{3+} [AlSi_3] O_{12} = KAlSi_3O_8 + Fe_3O_4,$$

$$\ln K_{(III.32)} = \ln a_{Oan}^{-1} = - \left[ \ln x - \frac{W^G}{RT} (1-x)^2 \right]. \quad (III.32)$$

Расчет с применением величины  $W^G$ , по оценке Бина, приводит к уравнению

$$\ln K_{(III.32)} = -9053/T + 17,36,$$

согласно которому энтропия реакции (III.32) очень велика (144 Дж/К). Но энтропия твердофазных реакций обычно близка к нулю, и поэтому приведенные параметры смешения биотитов требуют уточнения.

### Глиноземистые биотиты

Гетеровалентный изоморфизм  $M^{2+}Si \rightleftharpoons Al_2$  ведет к образованию глиноземистых слюд  $K (Mg_x Fe_y Al_z)_3 [Al_{1+z} Si_{3-z}]^+ O_{10} (OH)_2$ , к которым принадлежат истонит ( $y = 0, z = 0,5$ ) и сидерофиллит ( $x = 0, z = 0,5$ ). Так как *цис*-позиции (M1) меньше по размеру, чем *транс*-позиции (M2), можно предполагать тенденцию к размещению более мелких катионов  $Al^{3+}$  в позициях первого типа.

Д. А. Хьюит и Д. Р. Уонс определили зависимость мольных объемов синтетических глиноземистых биотитов от состава

$$V, \text{ см}^3 = 154,83 + 5,21 \frac{x}{x+y} + 4,31z + 2,20 \frac{zx}{x+y}.$$

Эти результаты указывают на заметный объемный эффект обменной реакции  $Ann + Ist = Fl + Sid$  и, следовательно, на зависимость

ее энергии Гиббса от давления. Согласно модели взаимного раствора, при значении  $\Delta G^0$  этой реакции, отличном от нуля, коэффициент распределения  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$  между биотитом и другим железомagneзильным минералом должен зависеть от содержания  $\text{Al}$  в биотите.

### МУСКОВИТЫ

Структура мусковита  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  подобна структуре флогопита, но *транс*-позиции вакантны, а *цис*-позиции заняты атомами  $\text{Al}$ . Слюды низко- и среднетемпературных метаморфических пород представлены фенгитами и относятся к полиморфам  $1M$ ,  $2M_1$  и  $3T$ . В высокометаморфизованных и изверженных породах состав слюд приближается к мусковиту, причем они преимущественно относятся к полиморфу  $1M$ . Единственной устойчивой модификацией мусковита  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , по экспериментальным данным [256], является  $2M_1$ . Широкое распространение других полиморфов в природе, возможно, связано с отличием состава диоктаэдрических слюд от мусковита.

### Ряд мусковит — парагонит

Х. П. Югстер и др. [119] экспериментально определили пределы разрыва смесимости  $1M$ -слюд  $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_2[\text{AlSi}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  при температуре  $300\text{--}600^\circ\text{C}$  и давлении  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 207\text{ МПа}$ . По этим данным с учетом результатов изучения мольных объемов были определены параметры смешения:

$$W_{\text{KNa}}^G, \text{ Дж} = 12\,895 + 0,710T + 3,44P \text{ (МПа)},$$

$$W_{\text{NaK}}^G, \text{ Дж} = 17\,420 + 1,654T + 5,27P \text{ (МПа)}.$$

У слюд этого ряда обнаружилось положительное отклонение от правила Ретгерса:

$$V, \text{ см}^3 = 131,52 + 9,510N_{\text{K}} + 3,439N_{\text{Na}}N_{\text{K}}^2 + 5,267N_{\text{K}}N_{\text{Na}}^2.$$

К близкой величине избыточных функций смешения привел расчет по экспериментальным данным о равновесии слюд с растворами хлоридов  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  [161]. Согласно полученным результатам, при давлениях менее  $1\text{ ГПа}$  сольвус ряда мусковит — парагонит имеет критический состав  $N_{\text{Na}} = 0,39$  и критическую температуру  $T = 768,8 + 3,1P$  ( $\text{ГПа}$ ). Использование этого сольвуса в геотермобарометрии затруднено из-за вхождения в природные слюды оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , кальция, сложного полиморфизма слюд.

Н. Д. Чаттерджи и Э. Фрезе [105] на основе анализа сведений о мольных объемах природных слюд и результатов экспериментального исследования устойчивости минеральных ассоциаций  $Mu + Kv$  и  $Par + Kv$  рассчитали

$$W_{\text{KNa}}^G, \text{ Дж} = 12\,230 + 0,710T + 6,65P \text{ (МПа)},$$

$$W_{\text{NaK}}^G, \text{ Дж} = 19\,456 + 1,654T - 4,56P \text{ (МПа)}.$$

## ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

В структуре щелочных полевых шпатов алюмо- и кремнекислородные тетраэдры посредством общих атомов кислорода соединены друг с другом и образуют трехмерный каркас  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{-1}$ . В этом каркасе большие пустоты заняты одновалентными катионами. Крупные катионы  $\text{K}^+$  занимают позиции, окруженные девятью атомами кислорода, а катионы  $\text{Na}^+$  окружены шестью или семью атомами кислорода.

### Калиевые полевые шпаты

Среди калиевых полевых шпатов выделяются три полиморфных модификации: санидин, ортоклаз и микроклин, различающиеся размещением атомов Al и Si в тетраэдрических позициях.

В моноклинном санидине тетраэдрические позиции структурно не эквивалентны, разделяются на типы T1 и T2, причем атомы Al и Si одинаково распределены между этими позициями. В ортоклазе, также относящемся к моноклинной сингонии, атомы Al предпочтительно занимают позиции T1. Фазовое превращение моноклинных калиевых полевых шпатов в триклинные происходит при температуре  $451 \pm 47^\circ \text{C}$  [155].

В микроклине имеется четыре типа тетраэдрических позиций (T1o, T1m, T2o, T2m), что понижает его симметрию до триклинной. Атомы Al предпочтительно занимают позиции T1o, а в максимальном микроклине заселяют только эти позиции.

### Конфигурационная энтропия

С учетом распределения атомов Al между позициями T1 и T2 структурная формула моноклинных калиевых полевых шпатов имеет вид  $\text{K} [(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})^{\text{T1}} (\text{Al}_x\text{Si}_{2-x})^{\text{T2}}] \text{O}_8$ . При беспорядочном размещении атомов в позициях каждого типа конфигурационная энтропия, согласно (II.5), равна

$$S_{\text{конф}} (\text{бесп}) = -R \left[ (1-x) \ln \frac{1-x}{2} + (1+x) \ln \frac{1+x}{2} + x \ln \frac{x}{2} + (2-x) \ln \frac{2-x}{2} \right].$$

Для нахождения конфигурационной энтропии локально электронейтрального калиевого полевого шпата необходимо учесть особенности его кристаллической структуры. Позиции T1 расположены попарно и каждая пара изолирована от других позиций T1. То же характерно для размещения позиций T2. Каждая позиция T1 окружена тремя позициями T2, а каждая позиция T2 — тремя позициями T1. Для наглядности на рис. 34 показаны аналогичные соотношения между расположением позиций на плоской сетке.

Локально электронейтральный кристалл  $\text{K} [(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})^{\text{T1}} \times (\text{Al}_x\text{Si}_{2-x})^{\text{T2}}] \text{O}_8$  можно условно разделить на группировки



атомов  $K(AlSi)^{T1}(Si_2)^{T2}O_8$  и  $K(Si_2)^{T1}(AlSi)^{T2}O_8$ , причем число первых равно  $n(1-x)$ , а вторых —  $nx$ . Количество их перестановок

$$g_1 = \frac{n!}{nx!n(1-x)!}$$

При каждом расположении ЭН-группировок перестановки атомов в каждой паре  $(AlSi)^{T1}$ , не нарушая электронейтральности, дают новые конфигурации, число которых  $g_4^{T1} = 2^{n(1-x)}$ , а перестановки атомов в каждой паре  $(AlSi)^{T2}$  дают  $g_4^{T2} = 2^{nx}$  новых независимых конфигураций. Общее число конфигураций, отличающихся положением атомов Al и Si в позициях T1 и T2 при определенном выборе электронейтральных группировок равно

$$g_4 = g_4^{T1} \cdot g_4^{T2} = 2^{n(1-x)} \cdot 2^{nx} = 2^n$$

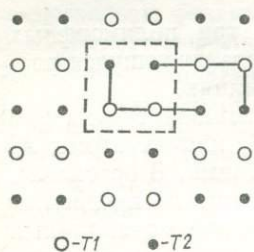


Рис. 34. Расположение позиций на плоской сетке, моделирующее расположение позиций T1 и T2 в структуре калиевого полевого шпата

Кроме того, возможны дополнительные конфигурации атомов в кристалле вследствие изменения взаимной ориентировки атомов в ЭН-группировках. Если первоначально в качестве ЭН-группировки выбрать группу атомов  $AlSi_3$ , заключенную на рис. 34 в квадрат, при перестановках атомов Al и Si в позициях T1 или T2 одна из четырех позиций обязательно занята атомом Al.

Но если изменить взаимное положение атомов в группировках (новые положения атомов соединены линией), возможны новые конфигурации и, в частности, возможен вариант, когда все четыре позиции, заключенные в квадрат, заняты атомами Si. Рассмотрим число конфигураций, которые могут принимать атомы позиций T2 при фиксированном расположении атомов T1. Как видно из рис. 34, каждая пара позиций T1 окружена шестью позициями T2. В кристалле  $K[(Al_{1-x}Si_{1+x})^{T1}(Al_xSi_{2-x})^{T2}O_8]$   $n(1-x)$  пар позиций T1 заняты парами атомов  $(AlSi)$  и  $nx$  пар позиций заняты атомами  $(SiSi)$ . При ничтожной величине  $x$  почти все позиции T2 заняты атомами Si, а каждый атом Al, компенсирующий избыток валентности группы  $(SiSi)^{T1}$ , может занимать любую из шести окружающих эту группу позиций T2. Общее количество возможных размещений атомов в позициях T2 равно  $6^{nx}$ , тогда как при определенно выбранных ЭН-группировках оно равно  $2^{nx}$ . Следовательно, в результате изменения взаимной ориентировки атомов, принадлежащих к ЭН-группировкам, появляется  $6^{nx}/2^{nx} = 3^{nx}$  дополнительных конфигураций атомов.

При  $x = 1$  в кристалле  $K(Si_2)^{T1}(AlSi)^{T2}O_8$  из шести позиций T2, окружающих пару позиций T1, в среднем три позиции заняты атомами Si и три — атомами Al. Если при фиксированном размеще-

нии всех атомов поменять местами атомы одной электронейтральной группировки  $\text{Si}^{\text{T}1} + \text{Al}^{\text{T}2} = \text{Al}^{\text{T}1} + \text{Si}^{\text{T}2}$ , то атом  $\text{Si}^{\text{T}2}$  можно поместить на место любого из трех атомов  $\text{Al}^{\text{T}1}$ . Поэтому при  $x$ , близком к единице в кристалле, содержащем  $n(1-x)$  групп  $(\text{AlSi})^{\text{T}1}$ , число конфигураций атомов, вызванных различной взаимной ориентировкой атомов, принадлежащих к одной ЭН-группировке, равно  $3^{n(1-x)}$ . Оценка числа таких конфигураций в кристалле с малой величиной  $x$  и с  $x \approx 1$  указывает на то, что при  $0 < x < 1$  число конфигураций описывается уравнением

$$g_2 = 3^{nx(1-x)},$$

как и в твердом растворе  $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})^\alpha \times (\text{X}_x\text{Y}_{1-x})^\beta$  с числом  $k_{\alpha-\beta} = 3$ .

Общее число конфигураций атомов в локально электронейтральном кристалле

$$g = g_1 \cdot g_2 \cdot g_4 = \frac{n!}{nx! n(1-x)!} \cdot 2^n \cdot 3^{nx(1-x)},$$

а конфигурационная энтропия кристалла

$$S_{\text{конф(ЛЭН)}} = k \ln g = S_1 + S_2 + S_4 = = R [-x \ln x - (1-x) \ln (1-x) + + \ln 2 + x(1-x) \ln 3].$$

Конфигурационная энтропия высокого санидина ( $x = 0,5$ ) и моноклинного калиевого полевого шпата ( $x = 0$ ) при локально электронейтральном размещении атомов (13,8 и 5,8 Дж/К соответственно) значительно меньше, чем при их беспорядочном размещении (18,7 и 11,5 Дж/К соответственно) (рис. 35).

### Внутрикристаллическое распределение атомов

Дж. Л. Ховис [155] калориметрически определил теплоту растворения моноклинных полевых шпатов разной упорядоченности при температуре 49,7° С. По этим данным, зависимость энтальпии калиевых полевых шпатов от степени их упорядоченности [143] выражается уравнением

$$H(x), \text{ Дж} = H(x=0) + 22180x,$$

т. е.

$$\Delta H^* = 22,18 \text{ кДж.}$$

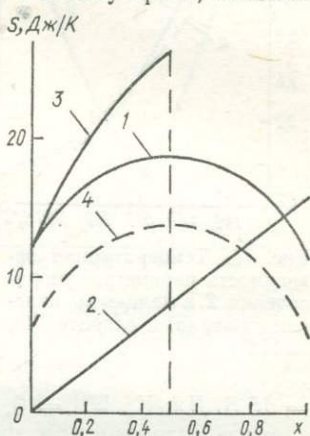


Рис. 35. Зависимость энтропии моноклинных калиевых полевых шпатов  $\text{K}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})^{\text{T}1}(\text{Al}_x\text{Si}_{2-x})^{\text{T}2}\text{O}_8$  от внутрикристаллического распределения катионов:

при отсутствии ближнего порядка (1 —  $S_{\text{конф(бесп)}}$ ; 2 —  $x\Delta S_{\text{вibr}}^*$ ; 3 —  $S_{\text{конф(бесп)}} + x\Delta S_{\text{вibr}}$ ) и при локальной электронейтральности кристалла (4 —  $S_{\text{конф(ЛЭН)}}$ )

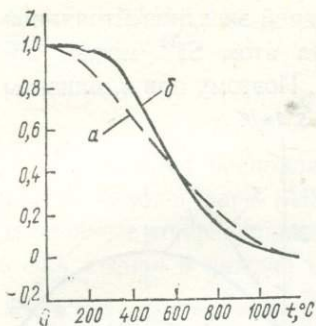


Рис. 36. Температурная зависимость параметра упорядочения  $Z$  в калиевом полево-м шпате (а) и альбите (б), по [155]

$= 15,5$  Дж/К,  $W^H = 0$ , т. е. на существенное изменение колебательной энтропии при упорядочении. Этому противоречат результаты калориметрического исследования микроклина и высокого санидина, которые указывают на близкую теплоемкость и колебательную энтропию этих минералов [143].

## Альбит

В отличие от калиевого полевого шпата альбит имеет моноклинную симметрию лишь при весьма высокой температуре, превышающей  $900-1100^\circ\text{C}$ . Переход в триклинный альбит представляет собой наложение фазового перехода второго рода, вызванного перераспределением атомов между неэквивалентными тетраэдрическими позициями  $T_{1o}$ ,  $T_{1m}$ ,  $T_{2o}$  и  $T_{2m}$  с концентрацией атомов Al в позициях  $T_{1o}$ , и когерентного фазового перехода второго рода, сопровождающегося коллективным смещением частиц кристаллической решетки [143].

Для триклинных щелочных полево-м шпатов Дж. Б. Томпсон [251] предложил параметры дальнего порядка

$$Z \equiv (N_{Al}^{T_{1o}} - N_{Al}^{T_{1m}}) - (N_{Al}^{T_{2o}} - N_{Al}^{T_{2m}}),$$

$$Y \equiv N_{Al}^{T_{2o}} - N_{Al}^{T_{1m}}.$$

Зависимость параметра  $Z$  от температуры (рис. 36) определена экспериментально [155]. На основании сведений о теплоте растворения альбитов [253], Х. Хелгесон и др. [143] рассчитали энтальпию упорядочения атомов Al и Si

$$\Delta H, \text{кДж} = H_Z - H_{Z=1} = 11,0(1 - Z)$$

и изменение энтальпии при смещении атомов при температуре выше  $623$  К

$$\Delta H, \text{Дж} = [10,33 - 11,0(Z - 0,06)](T - 623).$$

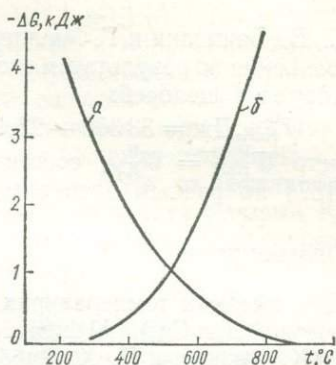
Если на основе результатов расчета конфигурационной энтропии и сведений [155] о температурной зависимости  $x$  (рис. 36), как и выше (см. уравнения (II.78)—(II.80)), провести термодинамический анализ внутрикristаллического распределения атомов в калиевых полево-м шпатах, то при допущении полного беспорядка в позициях каждого типа находим

$$\ln K_{\text{бесп}} = \ln \frac{x(1-x)}{(1-x)(2-x)} =$$

$$= \frac{-22180 \text{ Дж}}{RT} + \frac{15,5 \text{ Дж}}{R}.$$

Сравнение этого уравнения с (II.80) указывает на  $\Delta H^* = 22,18$  кДж,  $\Delta S^* =$

Рис. 37. Энергия Гиббса превращения санидина ( $Z = 0$ ) в калишпат с равновесной степенью упорядочения ( $a$ ) и превращения низкого альбита ( $Z = 1$ ) в альбит с равновесной степенью упорядочения ( $b$ ), по [143]



Разница между энтропией высокого и низкого альбита, согласно calorиметрическим данным с учетом когерентного фазового перехода, составляет 11,67 Дж/К при температуре 25° С. Это близко к конфигурационной энтропии высокого альбита (12,97 Дж/К), рассчитанной Р. М. Мазо [187]

на основе принципа несоседства атомов Al, но гораздо меньше оценки конфигурационной энтропии (18,7 Дж/К) при допущении полного беспорядка размещения атомов в позициях каждого типа [259]. Разница энергии Гиббса низкого альбита ( $Z = 1$ ) и альбита с равновесной степенью упорядочения, по [143] (рис. 37), в интервале температур 500—900° С приблизительно выражается уравнением  $\Delta G, \text{Дж} = 11033 - 14,81 T$ .

## Анортит

В структуре низкотемпературного анортита предполагается упорядоченное размещение катионов Al и Si, выражаемое формулой  $\text{Ca}(\text{Al}_2)^{\text{T1}}(\text{Si}_2)^{\text{T2}}\text{O}_8$  [63]. Х. Хелгесон и др. [143] на основании разницы энтальпии синтетического и природного анортитов допускают возможность когерентного разупорядочения при высоких температурах, связанного с изменением углов связи между атомами.

## Щелочные полевые шпаты

Щелочные полевые шпаты образуют полный ряд (K, Na)  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$  при высоких температурах и имеют ограниченную смесимость при умеренных и низких температурах, что указывает на достаточно высокую положительную теплоту смешения.

Для расчета избыточных функций смешения полевых шпатов ряда санидин — высокий альбит использовались [55] результаты исследования области несмесимости равновесия с хлоридами щелочей, двуполевошпатового равновесия, calorиметрические измерения. По оценке Г. Л. Ховиса и др. [156, 158], 252],  $W_{\text{KNa}}^G, \text{Дж} = 31\,270 - 21,76 T + 3,61P$  (МПа) и  $W_{\text{NKa}}^G, \text{Дж} = 17\,230 + 3,61P$  при субрегулярной модели раствора (K, Na)  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ . В последующей работе Г. Л. Ховис рекомендовал значения  $W_{\text{NaK}}^H = W_{\text{KNa}}^H$  23,8 кДж для ряда санидин — высокий альбит и 29,6 для ряда микроклин — низкий альбит. Для последнего

С. В. Бачински и Г. Мюллер [89] рассчитали избыточные функции смешения по результатам исследования ионного обмена с расплавами хлоридов щелочей:

$W_{\text{NaK}, \text{Дж}}^G = 33\,360 - 27,11T$  и  $W_{\text{KNa}, \text{Дж}}^G = 31\,340 - 9,08T$ . Параметр  $W_{\text{NaK}}^V = W_{\text{KNa}}^V$  составляет 5,15 [212]; 4,60 [261] и 3,75 см<sup>3</sup> [157] по разным экспериментальным определениям.

## Плаггиоклазы

При высоких температурах существует непрерывный ряд плаггиоклазов  $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x) [\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}] \text{O}_8$  от высокого альбита к анортиту. С. К. Саксена и П. Х. Риббе [234] рассчитали параметры смешения плаггиоклазов в субрегулярном приближении по результатам экспериментального изучения двуполевошпатового равновесия в системе  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [241] ( $W_{\text{NaCa}}^G = 3,54$  и  $W_{\text{CaNa}}^G = 1,98$  кДж) и равновесия между плаггиоклазами и растворами хлоридов Na и Ca [213] ( $W_{\text{CaNa}}^G = 3,52$  и  $W_{\text{NaCa}}^G = 0,53$  кДж).

У низкотемпературных плаггиоклазов обнаруживаются сингулярные точки на линиях концентрационной зависимости оптических свойств и параметров элементарной ячейки при составах с простыми отношениями Na/Ca и Al/Si. В частности, сингулярные точки отмечены в плаггиоклазах с отношением Na/Ca 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1 [117]. Это следствие существования упорядоченных стехиометрических соединений и твердых растворов между этими дальтонидами. Пластинчатое двухфазное строение плаггиоклазов указывает на распад твердых растворов в этих рядах.

## НЕФЕЛИНЫ

Структура нефелина  $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSiO}_4$  представляет собой тридимитоподобный каркас, в котором тетраэдры  $[\text{AlO}_4]$  ориентированы одной из вершин в одном направлении  $z$ , а тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  — в противоположном. Избыточный заряд компенсируется щелочными атомами, которые занимают крупные и малые полости в каркасе, число которых относится как 1 : 3. Атомы K преимущественно занимают крупные полости, а атомы Na — более мелкие. При составе  $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$  предполагается существование упорядоченного соединения [102], на что указывает сингулярная точка на линиях концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки и мольных объемов [20, 254] (рис. 38).

У кальсилита  $\text{KAlSiO}_4$  параметры элементарной ячейки в два раза меньше, чем у нефелина, что свидетельствует о меньшей степени упорядоченности атомов Al и Si.

Таким образом, в системе  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{KAlSiO}_4$  выделяются два ряда нефелиновых твердых растворов  $(\text{K}, \text{Na})\text{Na}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$  и  $\text{K}(\text{K}, \text{Na})_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$  с общим конечным членом  $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$  и ряд кальсилитовых твердых растворов  $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSiO}_4$  (рис. 38).

Гетеровалентный изоморфизм  $M^+ [Al^{3+}] \rightleftharpoons \square [Si^{4+}]$  приводит к появлению избытка кремнезема в нефелине и появлению вакансий в позициях щелочей, причем преимущественно в крупных. Излом кривой зависимости параметров решетки от химического состава нефелинов, богатых  $SiO_2$ , сохраняется при составах  $(K_{1-x} \square_x) Na_3 [Al_{1-x} Si_{1+x}] O_{16}$  [11], разделяющих нефелины, у которых все шесть малых полостей заняты атомами Na, от нефелинов, в которых часть этих полостей вакантна или занята атомами K. В структуру нефелина могут входить атомы кальция при гетеровалентном замещении  $Ca^{2+} [Al^{3+}] \rightleftharpoons Na^+ [Si^{4+}]$ .

Функции смешения нефелинов рассчитаны Л. Л. Перчуком, В. Н. Зыряновым и др. [51, 57, 287], причем твердые растворы системы  $NaAlSiO_4 - KAlSiO_4$  рассматриваются как единый ряд растворов, а результаты расчета представлены в графической

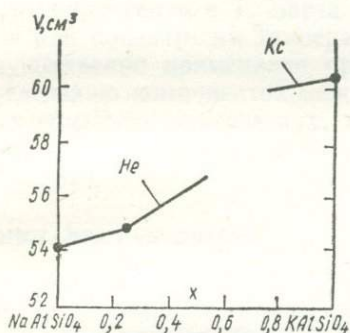


Рис. 38. Молярные объемы нефелинов и кальситов, по [57,254]

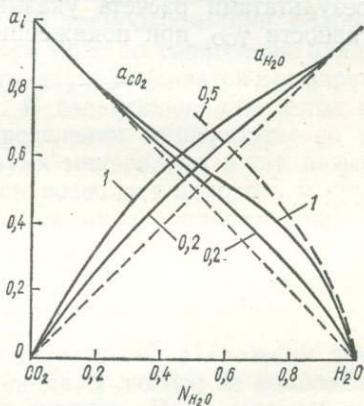


Рис. 39. Зависимость активности — состав в системе  $H_2O - CO_2$ :

сплошные линии — при температуре  $700^\circ C$  и давлении 0,2 и 1 ГПа [154], пунктирные — при температуре  $500^\circ C$  и давлении 0,5 ГПа [79]

форме или в виде уравнений с большим числом параметров.

Р. Пауэл и М. Пауэл [219а] по нефелин-кальситовому равновесию [254], пренебрегая различием структур нефелинов и кальситов, рассчитали параметр  $W_{NaK}^G = 62,8$  кДж для нефелинов  $K (Na, K)_3 Al_4 Si_4 O_{16}$ , а по сведениям о равновесии между нефелином и раствором хлоридов щелочей определили, что энергия Гиббса реакции обмена катионов между крупными и мелкими полостями  $(Na) + K = (K) + Na$  равна  $-18$  кДж.

Дж. М. Ферри и Дж. Г. Бленко [121] рассчитали избыточные функции нефелинов, рассматривая равновесие нефелина с кальситом как сольвус твердых растворов  $K (Na, K)_3 Al_3 Si_3 O_{16}$ . По экспериментальным определениям этого равновесия при давлении 50, 200 и 500 МПа и температуре  $400-1000^\circ C$  найдены параметры  $W_{KNa}^G$ ,  $Dж = 33430 + 26,669T + 5,59P$  (МПа) и  $W_{NaK}^G$ ,  $Dж = 85990 - 21,171T - 5,20P$ .

## ВОДНО-УГЛЕКИСЛОТНЫЙ ФЛЮИД

Состав природного флюида оказывает большое влияние на процессы природного минералообразования. В земной коре важнейшие компоненты флюида — вода и углекислота [74]. Дж. Р. Холлоуэй [154] с помощью модифицированного уравнения Редлиха — Квонга рассчитал зависимость активности — состав в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  при температуре  $700^\circ\text{C}$  и давления до 10 ГПа. Согласно результатам расчета, водно-углекислотный флюид имеет умеренное положительное отклонение от закона Рауля (рис. 39), которое возрастает с давлением. К. И. Шмулович [79] экспериментально определил зависимость активности углекислоты в богатом  $\text{CO}_2$  флюиде при температуре  $500^\circ\text{C}$  до давления 500 МПа. Сравнение этих данных с результатами расчета указывает на возрастание коэффициента активности  $\gamma_{\text{CO}_2}$  при понижении температуры.

Анализ связи между химическими потенциалами компонентов и выражение ее через константу равновесия представляют собой наиболее плодотворный метод термодинамического исследования минеральных равновесий. Начало применения термодинамики распределения компонентов в геологической термобарометрии положено работами Г. Рамберга и Дж. Де Вора [222] по равновесию оливина с ортопироксеном и Т. Барта [91] по двуполевошпатовому равновесию как показателям температуры. В дальнейшем этот метод преимущественно применялся при определении температуры по распределению компонентов между двумя минералами в так называемых обменных равновесиях, хотя он позволяет находить и другие параметры термодинамического режима минералообразования [36, 275, 282].

#### КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

При достижении системой термодинамического равновесия температура, давление и химические потенциалы любого из компонентов одинаковы во всех фазах и частях системы. Если компоненты  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ... равновесных фаз связаны соотношением

$$lL + mM + nN + \dots = 0, \quad (IV.1)$$

где  $l$ ,  $m$ ,  $n$  — коэффициенты, между величинами химических потенциалов этих компонентов существует зависимость

$$l\mu_L + m\mu_M + n\mu_N + \dots = 0 \quad (IV.2)$$

или в общем виде

$$\sum v_i \mu_i = 0,$$

где  $v_i$  — коэффициент при компоненте  $i$ .

Подставляя в уравнение (IV.2) выражения химического потенциала  $\mu_i = G_i^\circ(P, T) + RT \ln a_i(P, T, X)$ , где  $G_i^\circ(P, T)$  — энергия Гиббса компонента  $i$  в стандартном состоянии при  $PT$ -условиях равновесия;  $a_i(P, T, X)$  — активность компонента  $i$ , получаем уравнение

$$\begin{aligned} -lG_L^\circ(P, T) - mG_M^\circ(P, T) - nG_N^\circ(P, T) + \dots = \\ = -RT \ln [(a_L)^{-l} (a_M)^{-m} (a_N)^{-n} \dots]. \end{aligned} \quad (IV.3)$$

Если стандартным состоянием компонента  $L$  флюидной фазы выбрать его состояние при нормальном давлении ( $P_0 = 0,1$  МПа)



и рассматриваемой температуре, химический потенциал равен  $\mu_L = G_L^\circ(P_0, T) + RT \ln f_L$ , где  $f_L$  — фугитивность компонента L. В этом случае из (IV.2) получаем уравнение

$$-lG_L^\circ(P_0, T) - mG_M^\circ(P, T) - nG_N^\circ(P, T) + \dots = -RT \ln [(f_L)^{-l} (a_M)^{-m} (a_N)^{-n} \dots]. \quad (IV.4)$$

Стоящая в левой части уравнений (IV.3) и (IV.4) алгебраическая сумма энергий Гиббса  $G_i^\circ$  получила название энергии Гиббса реакции  $\Delta G^\circ$  между стандартными состояниями компонентов, а стоящее под знаком логарифма произведение активностей компонентов — константы равновесия  $K$ . Уравнения (IV.3) и (IV.4) сокращенно записываются в виде

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (IV.5)$$

Энергия Гиббса стандартного состояния каждого компонента, а поэтому и энергия Гиббса реакции  $\Delta G^\circ$ , имеют вполне определенную величину при каждом значении температуры и давления и изменяются с изменением  $PT$ -условий. Поэтому константа равновесия, которая отражает соотношение между активностями компонентов и, следовательно, между составами равновесных фаз, имеет вполне определенное значение при определенных температуре и давлении и изменяется с изменением  $PT$ -условий.

При повышенных температурах энергию Гиббса реакции  $\Delta G^\circ$  можно в первом приближении рассматривать как линейную функцию температуры, т. е.  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , принимая величины  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  постоянными. Зависимость  $\Delta G^\circ$  от давления

$$\Delta G^\circ(P, T) = \Delta G^\circ(P_0, T) + \int_{P_0}^P \Delta V^\circ dP \quad (IV.6)$$

при допущении постоянства объемного эффекта  $\Delta V^\circ$  реакции между стандартными состояниями компонентов выражается уравнением

$$\Delta G^\circ(P, T) = \Delta G^\circ(P_0, T) + \Delta V^\circ(P - P_0). \quad (IV.7)$$

Если в качестве стандартного состояния флюидных компонентов выбрано их состояние при нормальном давлении ( $P_0 = 0,1$  МПа), то изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G^\circ$  связано только с изменением энергии Гиббса  $G^\circ$  стандартных состояний других компонентов. Поэтому объемный эффект реакции  $\Delta V_s^\circ$  в этом случае рассчитывается только по мольным объемам твердых фаз, принимаемых за стандартные состояния компонентов. При принятых допущениях зависимость константы равновесия  $K(P, T)$  от температуры и давления равна

$$\ln K(P, T) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta V_s^\circ(P - P_0)}{RT}. \quad (IV.8)$$

## КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Наиболее простым и широко используемым методом геологической термобарометрии является применение  $PT$ -,  $TX$ - и других диаграмм состояния петрогенетических систем, построенных на основе экспериментальных равновесных данных и термодинамического анализа парагенезисов минералов. Однако возможна значительная погрешность при определении термодинамических условий природного минералообразования по этим диаграммам, поскольку никакая диаграмма не в состоянии одновременно отразить зависимость минеральных равновесий от состава многокомпонентной системы, температуры, давления, флюидного режима, структурной упорядоченности минералов, хотя влияние каждого из этих факторов может быть значительным. Возможность определения термодинамических условий минеральных равновесий с учетом множества факторов, которые контролировали состав сосуществующих минералов, дает термодинамический расчет констант равновесия между компонентами сосуществующих минералов и использование сведений о  $PT$ -зависимости этих констант.

Константа равновесия имеет определенное значение при определенных  $PT$ -условиях. Магматические и метаморфические горные породы — многокомпонентные системы, и поэтому множество констант равновесия регулировало отношения между активностями компонентов минералов и определяло состав последних при минералообразовании. И если есть возможность по составу сосуществующих минералов рассчитать константы равновесия между компонентами, по их величинам можно судить о термодинамических условиях минерального равновесия.

Величина константы равновесия может служить показателем температуры, если она мало зависит от давления и значительно — от температуры, т. е. если реакция между компонентами характеризуется небольшим объемным  $\Delta V^0$  и большим тепловым  $\Delta H^0$  эффектами. Чем больше величина  $\Delta H^0$ , тем более чувствительна к температуре константа равновесия. Напротив, при малой зависимости константы равновесия от температуры, т. е. при малой величине  $(\partial P/\partial T)$ , она может служить показателем давления.

Надежным источником сведений о  $PT$ -условиях, при которых константа равновесия равна единице, являются экспериментальные определения твердофазовых равновесий между минералами в простых искусственных системах, таких, как равновесие  $\Phi_a + K_v = \Phi_c$  в системе  $FeO - SiO_2$ . Если равновесные фазы приняты за компоненты в стандартном состоянии, то при  $P_1T$ -условиях равновесия энергия Гиббса реакции между компонентами равна нулю, а при  $PT$ -условиях выражается уравнением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \int_P^{P_1} \Delta V^0 dP \approx \Delta V^0 (P - P_1), \quad (IV.9)$$

которое позволяет рассчитать давление  $P$  по величине константы равновесия

$$P = P_1 - \frac{RT \ln K}{\Delta V^0}. \quad (IV.10)$$

Если при твердофазовом равновесии некоторые фазы представлены твердыми растворами, давление  $P_1$ , при котором константа равновесия между стандартными состояниями компонентов равна единице, может быть определено с помощью уравнения (IV.10).

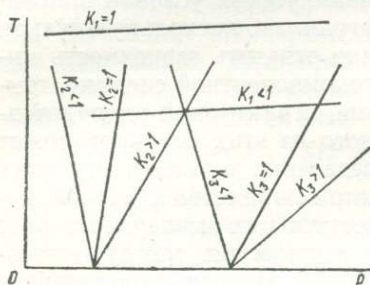
Если  $PT$ -условия равновесия между компонентами в их стандартном состоянии выражаются линейным уравнением

$$P_1 = a + bT,$$

то при условии постоянства объемного эффекта  $\Delta V^0$  изолинии константы равновесия  $K$  образуют на  $PT$ -диаграмме пучок прямых (рис. 40), описываемых уравнением

$$P = a + \left( b - \frac{R \ln K}{\Delta V^0} \right) T, \quad (IV.11)$$

Рис. 40. Изолинии константы равновесия  $K_1$ , мало зависящей от давления, и констант равновесия  $K_2$  и  $K_3$ , мало зависящих от температуры



а  $PT$ -зависимость константы равновесия выражается уравнением

$$\ln K = \Delta V^0 \left( \frac{a}{RT} + \frac{b}{R} - \frac{P}{RT} \right). \quad (IV.11a)$$

Значение констант двух и более равновесий между компонентами сосуществующих минералов при известной зависимости этих констант от  $PT$ -условий дает принципиальную возможность определить и температуру, и давление минерального равновесия.

Константу равновесия с участием летучего компонента можно представить в виде

$$\ln K = \ln \prod_i a_i^{\nu_i} + l \ln f_L. \quad (IV.12)$$

Реакцию между компонентами удобно записывать так, чтобы величина  $l$  равнялась единице.

Фугитивность  $f_L$  компонента  $L$  во флюидном растворе можно выразить через активность  $a_L$  и фугитивность  $f_L^0$  флюида  $L$  при рассматриваемых  $PT$ -условиях:

$$f_L = a_L \cdot f_L^0. \quad (IV.13)$$

Тогда из (IV.12) следует

$$\ln f_L = \ln f_L^0 + \ln a_L = \ln K - \ln \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (IV.14)$$

Для определения режима летучего компонента  $L$  необходимо:

1) знать  $PT$ -условия минералообразования, от которых зависит

величина константы равновесия  $K$  и фугитивность  $f_L^0$  чистой фазы  $L$ , и 2) иметь возможность по составу минералов определить величину  $\Pi a_i^v$ . Для этого удобно использовать графическое соотношение

(рис. 41) между величинами, входящими в уравнение (IV.14). С повышением температуры константа равновесия — показатель флюидного режима — возрастает быстрее, чем фугитивность  $f_L^0$ . Равенство  $\ln K = \ln f_L^0$  достигается при условиях равновесия между стандартными состояниями компонентов (точка  $A$  на рис. 41). При более высокой температуре константа равновесия  $K$  превышает фугитивность  $f_L^0$ . Точка  $B$ , отражающая разность  $\ln K - \ln \Pi a_i^v$ , показывает величины фугитивности  $f_L$  и активности  $a_L$  компонента  $L$  во флюиде. Линии, характеризующие равные значения активности  $a_L$ , отстоят от линий  $\ln f_L^0$  на расстояние  $-\ln a_L$ . В связи с различной температурной зависимостью величин  $\ln K$  и  $\ln f_L^0$  занижение температуры равновесия ведет к занижению оценки активности  $a_L$ .

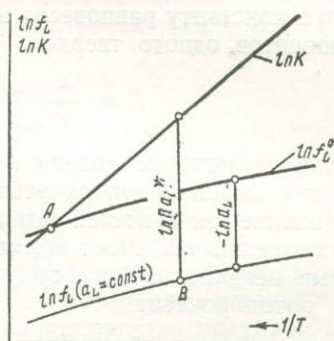


Рис. 41. Соотношение между величинами, входящими в уравнение (IV.14), при постоянном давлении. Пояснения в тексте

### КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Если в выражении константы равновесия активность компонента заменить произведением  $\gamma_i X_i$ , где  $X_i$  — какая-то функция состава раствора, определяемая его выбранной моделью,  $\gamma_i$  — коэффициент активности, константу равновесия можно представить произведением двух сомножителей:

$$K(P, T) = K_D(P, T, X) \cdot K_\gamma(P, T, X). \quad (IV.15)$$

Величина

$$K_D = (X_L)^{-l} (X_M)^{-m} (X_N)^{-n} \dots, \quad (IV.16)$$

которая может быть определена по составу минералов, получила название «кажущейся» константы равновесия, или коэффициента распределения.

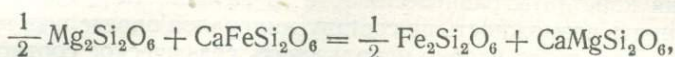
Второй сомножитель

$$K_\gamma = (\gamma_L)^{-l} (\gamma_M)^{-m} (\gamma_N)^{-n} \quad (IV.17)$$

учитывает отклонение значений активности компонентов от принятых оценок  $X_i$ .

Если компоненты двух твердых растворов связаны между собой обменной реакцией, как, например, компоненты орто- и клинопи-

роксена



то в константу равновесия входят отношения активностей двух компонентов одного твердого раствора:

$$K = \left( \frac{a_{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6}}{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}} \right)_{Pn} \cdot \left( \frac{a_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6}}{a_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}} \right)_{Mn}.$$

Как применение модели локально электронейтрального раствора, так и модели неупорядоченного раствора показывает [37], что отношение активностей одноподобных компонентов пропорционально отношению тех чисел атомов в формульной единице раствора, которые неодинаковы в формульных единицах компонентов. Поэтому в ортопироксене

$$\frac{a_{\text{Fe}(\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6}}{a_{\text{Mg}(\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6}} = \frac{\gamma_{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6}(\text{Fe})^{M2}(\text{Fe})^{M1}}{\gamma_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}(\text{Mg})^{M2}(\text{Mg})^{M1}}.$$

Если пренебречь неэквивалентностью структурных позиций M1 и M2 в ортопироксене и вхождением катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и Mg в позиции M2 клинопироксена, то константу обменного равновесия можно записать в виде

$$K = \frac{\gamma_{\text{FeSiO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}}{\gamma_{\text{MgSiO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6}} \cdot \left( \frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} \right)_{Pn} : \left( \frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} \right)_{Mn}, \quad (\text{IV.18})$$

где (Fe/Mg) — отношение чисел катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и Mg в формульной единице.

Согласно (IV.18),

$$K_D = \left( \frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} \right)_{Pn} : \left( \frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} \right)_{Mn} \quad (\text{IV.19})$$

или

$$K_D = \frac{X_{\text{Fe}}^{Pn} (1 - X_{\text{Fe}}^{Mn})}{(1 - X_{\text{Fe}}^{Pn}) X_{\text{Fe}}^{Mn}}, \quad (\text{IV.20})$$

если принять параметр  $X_{\text{Fe}}$  равным  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ .

Последнее условие обязательно при использовании уравнения (IV.20), тогда как уравнение (IV.19) представляет собой более общее выражение коэффициента распределения обменного равновесия.

Впервые коэффициент распределения для анализа минеральных равновесий применили Г. Рамберг и Дж. Де Вор [222], которые теоретически исследовали возможность использования оливин-ортопироксенового равновесия как геотермометра. Эти авторы выразили коэффициент распределения подобно (IV.20), что вполне оправдано, поскольку рассматривалась система  $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ , в которой  $1 - X_{\text{Fe}} = X_{\text{Mg}}$ . Применение уравнения (IV.20) без соблюдения этого условия некорректно.

## ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ МИНЕРАЛОВ ОТ $PT$ -УСЛОВИЙ

В первом приближении можно пренебречь зависимостью объемного эффекта реакций от  $PT$ -условий и при расчетах использовать мольные объемы минералов в стандартных условиях ( $T_0 = 298$  К,  $P_0 = 0,1$  МПа), полагая

$$\Delta V^0(P, T) = \Delta V^0(P_0, T_0) = \text{const.}$$

Но если рассматривается объемный эффект реакции с участием твердых фаз, которые существенно различаются сжимаемостью и тепловым расширением, в большом интервале температур и давлений, для получения более точного результата необходимо использовать сведения о термическом расширении и сжимаемости минералов. Если допустить постоянство коэффициента термического расширения  $\alpha = (\partial V/V\partial T)_P$ , приняв среднее его значение в рассматриваемом интервале температур, и допустить постоянство модуля объемного сжатия  $K_0 = V(\partial P/\partial V)_T$ , приняв его значение при стандартных условиях, то мольный объем минерала при произвольных  $PT$ -условиях равен

$$V(P, T) = V(P_0, T_0)(1 + \alpha T)(1 - P/K_0). \quad (\text{IV.21})$$

Однако для твердых веществ характерно уменьшение теплового расширения при повышении давления и увеличении сжимаемости при изобарическом тепловом расширении. Мольные объемы с учетом этих факторов можно рассчитать на основе допущения, что сжимаемость является только функцией объема.

Из уравнения состояния Мурнагана

$$V(P, T_0) = V(P_0, T_0)[1 + K'P/K(P_0, T_0)]^{-1/K'},$$

которое предполагает линейную зависимость модуля  $K$  от давления, т. е.  $(\partial K/\partial P)_T = K' = \text{const}$ , следует соотношение между  $K$  и  $V$  при постоянной температуре  $T_0$

$$\ln K(P, T_0) = -K' \ln [V(P, T_0)/V(P_0, T_0)] + \ln K(P_0, T_0).$$

Между этими характеристиками корунда и галита обнаруживается [32] такое же соотношение при постоянном давлении  $P_0$

$$\ln K(P_0, T) = -K' \ln [V(P_0, T)/V(P_0, T_0)] + \ln K(P_0, T_0).$$

Полагая, что подобная закономерная связь между сжимаемостью и объемом есть и у других минералов, по известным значениям мольного объема  $V(P_0, T_0)$  и сжимаемости  $K_0$  при стандартных условиях и значениям мольного объема при высокой температуре  $V(P_0, T)$  можно рассчитать мольный объем минерала при произвольных  $PT$ -условиях по уравнению

$$V(P, T) = V(P_0, T) \left[ 1 + \frac{K'P}{K_0} \left( \frac{V(P_0, T)}{V(P_0, T_0)} \right)^{K'} \right]^{-1/K'}. \quad (\text{IV.22})$$

Влияние температуры и давления на мольные объемы минералов может быть существенным (рис. 42) и оно может повлиять на

величину объемного эффекта реакции  $\Delta V^0$  с участием минералов, которые значительно различаются по сжимаемости и термическому расширению.

### ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ

Определение зависимости изоморфизма от давления очень важно при анализе поведения вещества в недрах Земли [22, 23, 62, 67, 174]. Рассмотрим влияние давления на равновесие двух фаз переменного состава.

Зависимость между составом равновесных фаз бинарных систем и  $PT$ -условиями установлена И. Д. Ван-дер-Ваальсом [9]. Если при определенных  $PT$ -условиях существует равновесие между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  бинарной системы  $A - B$ , то  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$  и  $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ . Поскольку равенство химических потенциалов в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  соблюдается и при других  $PT$ -условиях равновесия, то  $d\mu_A^\alpha = d\mu_A^\beta$  и  $d\mu_B^\alpha = d\mu_B^\beta$ . Совместное решение этих уравнений приводит к дифференциальному уравнению Ван-дер-Ваальса

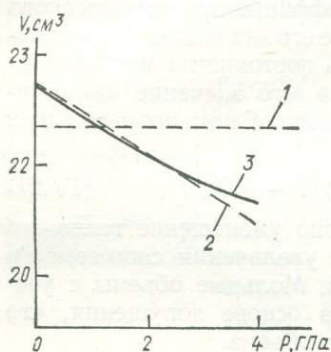


Рис. 42. Расчет мольного объема  $\alpha$ -кварца при температуре  $550^\circ\text{C}$ :

1 — при допущении  $V(P, T) = V(P_0, T_0)$ ; 2 — при допущении постоянства коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и модуля объемного сжатия  $K_\beta$ ; 3 — расчет по уравнению (IV.22)

$$\left\{ V^\beta - V^\alpha - (x_\beta - x_\alpha) \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x_\alpha, P, T} \right\} \times \\ \times dP = \left\{ S^\beta - S^\alpha - (x_\beta - x_\alpha) \times \right. \\ \times \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_{x_\alpha, P, T} \left. \right\} dT + \left\{ (x_\beta - x_\alpha) \times \right. \\ \times \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{x_\alpha, P, T} \left. \right\} dx_\alpha, \quad (\text{IV.23})$$

где  $V^i$ ,  $S^i$  — мольные объемы и энтропии фазы  $i$ ,  $x_i$  — концентрация компонента  $B$  в ней, знак  $\left[ \right]_{x_i}$  означает, что значение функции относится к составу  $x_i$ ;  $x_\alpha < x_\beta$ . Аналогичное уравнение для многокомпонентных систем вывел А. В. Сторонкин [68].

Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что при постоянной температуре зависимость состава фазы  $\alpha$  от давления определяется соотношением

$$\left( \frac{\partial x_\alpha}{\partial P} \right)_T = \frac{1 - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} \Delta V \left[ \left( \frac{\partial \mu_B^\alpha}{\partial x} \right)_{x_\alpha} \right]^{-1}, \quad (\text{IV.24})$$

где

$$\Delta V|_{x_\beta} = V^\beta|_{x_\beta} - (1 - x_\beta) \bar{V}_A^\alpha|_{x_\alpha} - x_\beta \bar{V}_B^\alpha|_{x_\alpha}.$$

Л. Кауфман [21] отметил, что при малом содержании компонента  $A$  в фазе  $\beta$  ( $x_\beta \approx 1$ ) пределы фазы  $\beta$  расширяются ( $\partial x_\beta / \partial P < 0$ ),

если  $(\partial V^\beta / \partial x) > 0$  и  $V^\beta < V^\alpha]_{x_\alpha}$ , и сужаются при противоположных условиях.

Рассмотрим влияние давления на состав фаз  $\alpha$  и  $\beta$  без упрощающих допущений. Поскольку величины  $(1 - x_\alpha)/(x_\beta - x_\alpha)$  и  $(\partial \mu_B / \partial x)$  положительны, смещение границ устойчивости фаз  $\alpha$  и  $\beta$  при увеличении давления определяется знаком величин  $\Delta V]_{x_\alpha}$  и  $\Delta V]_{x_\beta}$ .

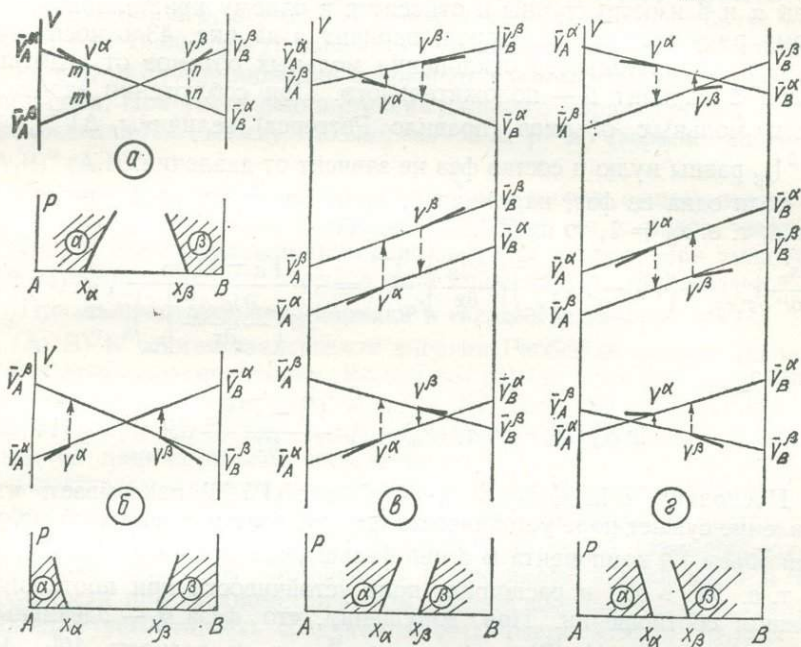


Рис. 43. Соотношение объемных характеристик равновесных твердых растворов бинарной системы А — В и зависимость их состава от давления. Пояснения в тексте

При этом величина  $(\partial x_\alpha / \partial P)$  имеет тот же знак, что и  $\Delta V]_{x_\beta}$ , а величина  $(\partial x_\beta / \partial P)$  противоположна по знаку величине  $\Delta V]_{x_\alpha}$ .

Графически (рис. 43) разность  $\Delta V]_{x_\alpha}$  представляет собой параллельный оси  $V$  отрезок  $mn$  от значения мольного объема фазы  $\alpha$  до касательной к мольному объему  $V^\beta]_{x_\beta}$  фазы  $\beta$ , а разность  $\Delta V]_{x_\beta}$  — отрезок  $np$  от  $V^\beta]_{x_\beta}$  до касательной к мольному объему  $V^\alpha]_{x_\alpha}$  фазы  $\alpha$ . Если точка  $V^\alpha]_{x_\alpha}$  находится выше касательной к  $V^\beta]_{x_\beta}$ , то  $\partial x_\beta / \partial P < 0$  и давление расширяет поле устойчивости фазы  $\beta$ . Напротив, при более низком положении  $V^\alpha]_{x_\alpha}$  фаза  $\beta$  обогащается компонентом В.

Аналогично, если точка  $V^\beta]_{x_\beta}$  расположена выше касательной к  $V^\alpha]_{x_\alpha}$ , то  $(\partial x_\alpha / \partial P) > 0$  и давление расширяет поле фазы  $\alpha$ .



В противоположном случае поле фазы  $\alpha$  сужается с давлением. В связи с изменением равновесных составов фаз и изменением зависимости их объема от состава при росте давления изменяется положение касательных. Поэтому величины  $\Delta V]_{x_\alpha}$  и  $\Delta V]_{x_\beta}$  могут переменить свой знак на противоположный, что делает возможным постепенный переход от одного типа  $PT$ -диаграмм к другому. Если фазы  $\alpha$  и  $\beta$  изоструктурны и относятся к одному кристаллохимическому ряду твердых растворов, вариант  $a$  на рис. 43 относится к случаю отрицательного отклонения мольных объемов от аддитивности, а вариант  $b$  — положительного. При соблюдении аддитивности мольных объемов (правило Петгерса) величины  $\Delta V^\alpha]_{x_\alpha}$  и  $\Delta V^\beta]_{x_\beta}$  равны нулю и состав фаз не зависит от давления.

Если одна из фаз, например  $\beta$ , является фазой постоянного состава, т. е.  $x_\beta = 1$ , то из (IV.24) следует

$$\left(\frac{\partial x_\alpha}{\partial P}\right)_{T, x_\beta} = \left(V_B^\beta - \bar{V}_B^\alpha\right)_{x_\alpha} \left(\frac{\partial \ln a_B^\alpha}{\partial x}\right)_{x_\alpha}^{-1} = \frac{V_B^\beta - \bar{V}_B^\alpha x_\beta}{RT \left(\frac{\partial \ln a_B^\alpha}{\partial x}\right)_{x_\alpha}}, \quad (\text{IV.25})$$

откуда

$$\ln a_B^\alpha(P) = \ln a_B^\alpha(P_0) + \int_{P_0}^P \frac{V_B^\beta - \bar{V}_B^\alpha x_\alpha}{RT} dP. \quad (\text{IV.26})$$

Поскольку  $(\partial \ln a_B^\alpha / \partial x) > 0$ , уравнение (IV.26) показывает, что давление сужает поле устойчивости фазы  $\alpha$ , если парциальный мольный объем  $\bar{V}_B^\alpha$  компонента В в ней больше, чем мольный объем фазы  $\beta$ , т. е.  $\bar{V}_B^\alpha > V_B^\beta$ , и расширяет поле устойчивости при противоположном соотношении. При допущении, что фаза  $\alpha$  — идеальный твердый раствор (А, В), у которого  $a_B^\alpha = x_\alpha$  и разность  $V_B^\beta - \bar{V}_B^\alpha$  не зависит от давления, уравнение (IV.26) превращается в

$$x_\alpha(P) = x_\alpha(P_0) \exp \left\{ \frac{V_B^\beta - \bar{V}_B^\alpha}{RT} (P - P_0) \right\}. \quad (\text{IV.27})$$

### ОСОБЕННОСТИ ГРАНИЦ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НАЛИЧИИ ДАЛЬТОНИДОВ

По Н. С. Курнакову, наличие излома, или дальтоновской точки на линиях концентрационной зависимости физических и физико-химических свойств твердых растворов при стехиометрическом составе указывает на существование стехиометрического химического соединения, или дальтонида. Такой излом обнаруживается на линиях электропроводности, мольного объема, энтальпии и других физико-химических свойств соединений переменного состава.

Можно показать, что при наличии дальтонида в области гомогенности твердого раствора дальтоновская точка должна существовать и на линии энергии Гиббса, следствием чего является ряд особенностей диаграмм состояния систем.

Дальтоновская точка появляется в том случае, если стехиометрический состав соединения представляет собой границу, на которой происходит изменение закономерной зависимости свойств твердого раствора от состава. Например, такой границей может служить стехиометрическое соединение  $A^\alpha B^\beta$ , разделяющее упорядоченные твердые растворы  $(A, B)^\alpha B^\beta$  и  $A^\alpha (A, B)^\beta$ , в которых атомы В занимают позиции  $\beta$ , а атомы А позиции  $\alpha$ , и лишь при избытке атомов А или В они могут занимать чуждые им позиции. Соединение  $A^\alpha B^\beta$  в этом случае является конечным членом двух рядов твердых растворов. При уменьшении степени дальнего порядка атомы А и В распределяются между позициями  $\alpha$  и  $\beta$  в твердом растворе  $(A, B)^\alpha (A, B)^\beta$ .

Таким образом, дальтоновская точка может существовать на линии состав — свойство только на границе двух рядов твердых растворов с дальним порядком в размещении атомов. При уменьшении степени дальнего порядка дальтоновская точка исчезает.

При наличии дальнего порядка в твердых растворах  $A^\alpha (A, B)^\beta$  и  $(A, B)^\alpha B^\beta$  линия зависимости энергии Гиббса от состава должна иметь дальтоновскую точку. Во всяком случае даже при отсутствии излома линии  $G$  при определенных  $PT$ -условиях он обязательно появится при изменении температуры или давления, если есть изломы на линиях объема или энтропии.

Следствием наличия дальтоновской точки на линии свойства является скачок парциальных величин этого свойства. В частности, излом на линии энергии Гиббса влечет за собой скачкообразное изменение величины химических потенциалов компонентов и их активности при стехиометрическом составе соединения. Следствием является устойчивость соединения стехиометрического состава в каком-то интервале парциального давления летучих компонентов в отличие от твердых растворов на его основе, у которых между составом и парциальным давлением летучих компонентов существует функциональная зависимость. Примером может служить устойчивость стехиометрического магнетита в определенном интервале парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  (см. рис. 12).

В бинарной системе (рис. 44) границы устойчивости твердого раствора определяются касательными, проведенными к его линии энергии Гиббса из точек энергии Гиббса других устойчивых фаз, например фаз состава А и В. Между составом соединения АВ и областью устойчивости твердых растворов на его основе возможны следующие взаимоотношения. Состав соединения АВ может: 1) находиться вне области устойчивости растворов (при  $P_1$  или  $T_1$  на рис. 44 а, б); 2) ограничивать область их устойчивости с одного края (при  $P_2$  или  $T_2$ ) и 3) находиться внутри области их устойчивости (при  $P_3$  или  $T_3$ ). Увеличение давления или температуры приводит к изменению соотношений между значениями энергии Гиббса твердых растворов и равновесных с ними фаз, в результате чего изменяются границы устойчивости растворов.

Пусть при давлении  $P_1, P_2, P_3$  (или температуре  $T_1, T_2, T_3$ ) взаимное положение энергий Гиббса фаз соответствует показанному на рис. 44 положению энергии Гиббса раствора и энергий Гиббса  $G_A^1, G_A^2, G_A^3$  фазы А. Тогда при увеличении давления от  $P_1$  до  $P_3$

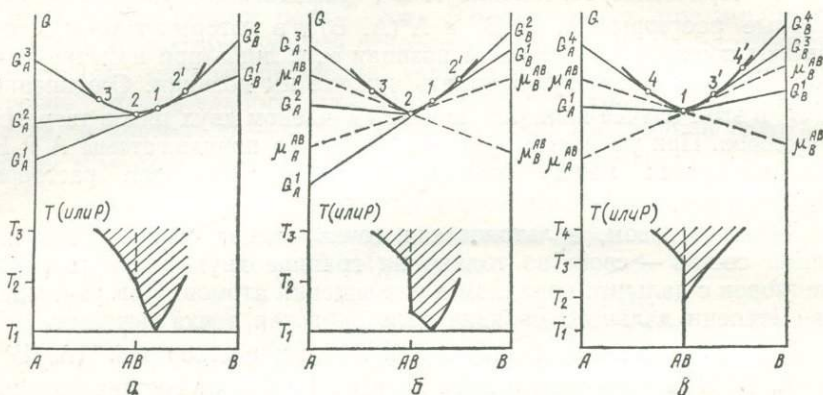


Рис. 44. Энергия Гиббса твердого раствора (А, В) и зависимость границ его устойчивости от температуры (или давления):

а — при отсутствии упорядоченной фазы АВ среди твердых растворов (А, В); б, в — при наличии упорядоченной фазы АВ. Пояснения в тексте

равновесный с фазой А твердый раствор обогащается компонентом А. Если на линии энергии Гиббса дальтоновская точка отсутствует, граница устойчивости раствора постепенно изменяется с увеличением значения  $P$  или  $T$  и на  $Px$  (или  $Tx$ -) диаграммах пересекает состав соединения АВ без резкого изменения наклона. При наличии излома на линии энергии Гиббса граница устойчивости раствора смещается к стехиометрическому составу АВ и достигает его, когда величина  $G_A$  становится равной  $\mu_A^{AB'}$ . При дальнейшем увеличении давления (или температуры) стехиометрический состав является границей устойчивости твердого раствора до тех пор, пока величина  $G_A$  не достигнет  $\mu_A^{AB'}$ . И лишь после этого становятся устойчивыми твердые растворы с отношением  $A : B > 1$ . Аналогичным образом ведет себя и другая граница устойчивости твердого раствора при достижении им состава стехиометрического соединения АВ.

Таким образом, другим следствием наличия дальтоновской точки на линии энергии Гиббса является то, что стехиометрический состав соединения служит границей устойчивости твердого раствора в определенном интервале температур и давлений. Напротив, при отсутствии дальтоновской точки на линии энергии Гиббса изменения  $P$  и  $T$  сопровождаются постепенным изменением границы устойчивости раствора даже при переходе через стехиометрический состав соединения. Это приводит к иному виду границ устойчивости твердых растворов на диаграммах состояния.

## СОСУЩЕСТВУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Для определения термодинамических условий минералообразования с помощью константы равновесия необходимы надежные сведения о термодинамике минералов. Из-за недостатка таких сведений приходится в качестве показателей термодинамических условий применять коэффициенты распределения  $K_D$ , а в качестве активности компонентов — те параметры состава минерала, использование которых дает приемлемые результаты.

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $Fe^{2+}$ И Mg МЕЖДУ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ МИНЕРАЛАМИ КАК ГЕОТЕРМОМЕТР

В связи с широким распространением железомagneзиальных минералов в горных породах они первыми обратили на себя внимание как показатели температуры.

Если формульные единицы минералов выбрать так, чтобы сумма чисел атомов Mg, Fe и изоморфных с ними атомов была равна единице, то, как показано в гл. IV, соотношение между железистыми и магнезиальными компонентами минерала  $\alpha$  состава  $(Fe^{2+}, Mg, Ca, Mn, \dots)_X$  и минерала  $\beta$  состава  $(Fe^{2+}, Mg, Ca, Mn, \dots)_Y$  выражает коэффициент распределения  $K_D = (Fe/Mg)_\alpha : (Fe/Mg)_\beta$ , где Fe и Mg — числа атомов Fe и Mg в формульных единицах минералов.

На основе анализа сведений о составах сосуществующих железомagneзиальных минералов Л. Л. Перчук [51, 214] установил ряд перераспределения компонентов: кордиерит — хлорит — биотит — роговая обманка — куммингтонит — хлоритоид — ставролит — клинопироксен — ортопироксен — сапфирин — оливин — шпинель — гранат. При повышении температуры каждый последующий член ряда обогащается магнием (и обедняется железом) за счет любого из стоящих впереди и сосуществующих с ними минералов.

Так как смешение  $Fe^{2+}$  и Mg мало отклоняется от идеального, перераспределение этих катионов между минералами при изменении температуры, которое определяет место минерала в ряду перераспределения, зависит главным образом от энтальпии обменной реакции, согласно уравнению  $(\partial \ln K / \partial T)_P = \Delta H^0 / RT^2$ . Установленный ряд перераспределения указывает на постепенное уменьшение разности энтальпий железистого и магнезиального минералов  $\Delta H_{FeMg} =$

$= H_{\text{Fe}} - H_{\text{Mg}}$  — вдоль ряда от кордиерита к гранату [31]. Поэтому чувствительными геотермометрами являются пары минералов, находящиеся в противоположных концах ряда, например парагенезисы оливина или граната с биотитом или кордиеритом. Соседние члены ряда, например роговая обманка и биотит, менее перспективны в этом отношении.

В отличие от других минералов в гранате катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$  занимают кубические позиции. Следствием этого должно быть существенное различие величины  $\Delta H_{\text{FeMg}}$  у граната и других минералов. Это подтверждается большой чувствительностью парагенезисов с гранатом как геотермометров.

**Парагенезис оливин + ортопироксен.** На примере оливин-ортопироксенового парагенезиса Г. Рамберг и Дж. Де Вор [222] разработали термодинамические основы использования обменного равновесия как показателя температуры. Попытки использовать этот парагенезис в качестве геотермометра были предприняты рядом исследователей. Однако экспериментальные работы [175, 188, 194] показали, что, по крайней мере, в интервале температур  $700-1300^\circ\text{C}$  распределение  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$  между оливином и ортопироксеном мало зависит от температуры, отчего этот парагенезис не может служить ее показателем. На это указывает и близкое положение этих минералов в приведенном выше ряду перераспределения  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$ .

**Парагенезис оливин + клинопироксен.** М. Пауэл и Р. Пауэл [215] по имеющимся термодинамическим константам минералов прокалибровали оливин-клинопироксеновое равновесие как геотермометр (табл. 5). Однако Б. Дж. Вуд [276] отметил, что предложенная калибровка не согласуется с показаниями других геотермометров и с экспериментальными данными. Это может быть связано с недостаточной надежностью термодинамических констант для определения малых по абсолютной величине характеристик обменных равновесий и с допущением идеальности оливинов и клинопироксенов.

М. Обата и соавторы [204] по ориентировочным оценкам температур минеральных равновесий в ультраосновных породах наметили температурную зависимость распределения  $\text{Mg}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  между оливином и клинопироксеном. Значительно большую чувствительность этого геотермометра, чем дупироксенового равновесия, авторы связывают со значительным увеличением неидеальности оливина при понижении температуры.

**Дупироксеновый парагенезис.** Приближенная зависимость коэффициента распределения  $K_D = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Pn}} : (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Mn}}$  определена Р. Кретцем [171, 172] на основе ориентировочной оценки температур минералообразования в габброидах Скергаардской интрузии и чарнокитов серии Мадрас в Индии (табл. 5). Более детальное изучение этого парагенезиса привело к выводу о зависимости коэффициента распределения  $K_D$  от состава минералов, в частности от содержания  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Al}$  в пироксенах [228], и о его увеличении с повышением железистости пироксенов. Близкое положение орто-

Таблица 5. Константы равновесия  $K$  и коэффициенты распределения  $K_D = (Fe/Mg)_\alpha : (Fe/Mg)_\beta$  обменных реакций

Пара- генезис	Связь между компонентами	$K$ или $K_D$	$\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R - \Delta V^\circ(P - P_0)/RT$			$P_0$ (МПа)	Лите- рату- ра
			$-\Delta H^\circ/R$ (К)	$\Delta S^\circ/R$	$-\Delta V^\circ/R$ (МПа $^{-1} \cdot$ К)		
$Ol + Mn$	$CaFeSi_2O_6 + \frac{1}{2}Mg_2SiO_4 = CaMgSi_2O_6 + \frac{1}{2}Fe_2SiO_4$	$K$	2541	2,01	0,110	0,1	[215]
$Pn + Mn$	$CaFeSi_2O_6 + MgSiO_3 = CaMgSi_2O_6 + FeSiO_3$	$K_D$	385	-0,146	—	—	[171]
$\Gamma p + Mn$	$\frac{1}{3}Mg_3Al_2Si_3O_{12} + CaFeSi_2O_6 = \frac{1}{3}Fe_3Al_2Si_3O_{12} + CaMgSi_2O_6$	$K$	4639	-2,418	-0,563	3000	[221]
$\Gamma p + Бу$	$\frac{1}{3}Mg_3Al_2Si_3O_{12} + \frac{1}{3}KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 = \frac{1}{3}Fe_3Al_2Si_3O_{12} +$ $+\frac{1}{3}KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	$K_D$	3095	-1,978	0,124	—	[152]
		$K_D$	2109	-0,782	0,096	207	[122]
		$K_D$	2739	-1,560	0,234	0,1	[249]
		$K_D$	3650	-2,57	—	—	[214]
$\Gamma p +$ $+ Корд$	$\frac{1}{3}Mg_3Al_2Si_3O_{12} + \frac{1}{2}Fe_2Al_4Si_5O_{18} = \frac{1}{3}Fe_3Al_2Si_3O_{12} +$ $+\frac{1}{2}Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	$K_D$	2725	-0,896	0,155	0,1	[249]
		$K_D$	3421	-1,747	—	—	[214]
		$K_D$	3095	-1 354	0,152	0,1	[152]
$\Gamma p + Ol$	$\frac{1}{3}Mg_3Al_2Si_3O_{12} + \frac{1}{2}Fe_2SiO_4 = \frac{1}{3}Fe_3Al_2Si_3O_{12} + \frac{1}{2}Mg_2SiO_4$	$K$	902	-0,357	—	3000	[209]

и клинопироксенов в ряду перераспределения  $Fe^{2+}$  и Mg, близость их структур указывают на малую чувствительность этого парагенезиса как геотермометра.

**Парагенезис гранат + биотит.** Этот парагенезис встречается в горных породах, образованных в широком температурном интервале от верхов зеленосланцевой до низов гранулитовой фаций. Установлено значительное уменьшение коэффициента распределения  $K_D = (Fe/Mg)_{Гр} : (Fe/Mg)_{Би}$  при повышении температуры (табл. 5).

Л. Л. Перчук [51, 214] прокалибровал гранат-биотитовое равновесие другими, предложенными им геотермометрами. А. Б. Томпсон [249], В. А. Глебовицкий и Г. М. Другова [13], М. Дж. Холдзуэй и С. М. Ли [152] использовали для этой цели приближенную оценку температур минералообразования по фаціальным данным, а Д. С. Голдмен и А. Олби [137] — распределение изотопов  $^{18}O$  и  $^{16}O$  между кварцем и магнетитом. Дж. Ферри и Ф. Спир [122] провели специальное экспериментальное изучение гранат-биотитового равновесия в системе  $K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  при температуре 550—800°С и давлении  $P_{H_2O}$  207 МПа в присутствии графита. При равновесии биотита с гранатом  $Al_{0,9}Pir_{0,1}$   $\ln K_D = 2109/T - 0,782$ .

Калибровки геотермометра, которые предложили Томпсон и Холдзуэй и Ли, отличаются незначительно (рис. 45). Их расхождение с калибровкой Ферри и Спира сравнительно невелико при температурах ниже 600—650°С, но возрастает при более высоких температурах. На более высокие температуры минералообразования указывает калибровка Глебовицкого и Друговой, сильно занижает их оценки калибровка Голдмена и Олби. Так как Перчук в качестве величины  $K_D$  использовал отношение  $[(Fe + Mn)/Mg]_{Гр} : [(Fe + Mn)/Mg]_{Би}$ , то его калибровка не вполне сопоставима с другими.

Отмечена зависимость величины  $K_D$  ( $ГрБи$ ) от состава граната и биотита [63, 71, 85]. По [63] увеличение содержания Fe и Mn в гранате и Al в биотите уменьшает коэффициент распределения, а повышение содержания Fe и Ti в биотите и Ca в гранате приводит к противоположному эффекту.

В. А. Глебовицкий и др. [13, 14] определили эмпирическую зависимость между параметрами состава минералов парагенезиса  $Гр + Би + Корд$  и величинами коэффициентов распределения и предложили ее в качестве геологического термобарометра. Однако при этом не учтено влияние флюидного режима на кордиеритсодержащие минеральные равновесия.

**Парагенезис гранат + кордиерит.** Анализ природных данных указывает на уменьшение коэффициента распределения  $K_D = (Fe/Mg)_{Гр} : (Fe/Mg)_{Корд}$  с увеличением степени метаморфизма [51, 139, 152] и его зависимость от содержания Mn в гранате [139]. Калибровка гранат-кордиеритового равновесия (рис. 46) проведена Л. Л. Перчуком [51, 214], М. Дж. Холдзуэем и С. М. Ли [152] по природным данным и А. Б. Томпсоном [249], использовавшим, кроме того, экспериментальные данные о равновесиях граната с кордие-

ритом при высоких температурах (табл. 5). Последние две калибровки различаются незначительно. Калибровка Л. Л. Перчука несопоставима с ними из-за применения в качестве  $K_D$  отношения  $[(Fe + Mn)/Mg]_{Гр} : [(Fe + Mn)/Mg]_{Корд}$ .

Большое значение для использования гранат-кордиеритового парагенезиса как геотермометра имеет выяснение влияния воды в кордиерите на распределение Fe и Mg между этими минералами. Б. Дж. Вуд [273] рассмотрел этот вопрос с термодинамических по-

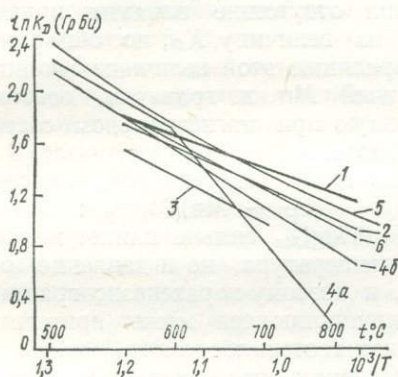


Рис. 45. Температурная зависимость коэффициента распределения  $K_D(ГрБу) = (Fe/Mg)_{Гр} : (Fe/Mg)_{Бу}$ :

1 — [122]; 2 — [249]; 3 — [137]; 4a — [51]; 4b — [214]; 5 — [13], 6 — [152]

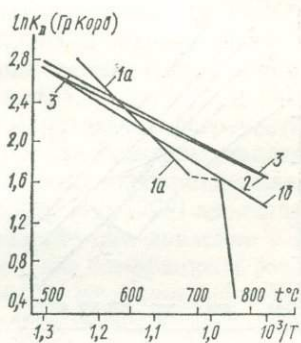


Рис. 46. Температурная зависимость коэффициента распределения  $K_D(ГрКор) = (Fe/Mg)_{Гр} : (Fe/Mg)_{Кор}$ :

1a — [51]; 1b — [214]; 2 — [249]; 3 — [152]

зиций и пришел к выводу о значительной зависимости величины  $K_D$  от парциального давления воды. Однако в примененной Вудом методике термодинамического анализа обменного гранат-кордиеритового равновесия есть существенная погрешность. Вуд рассматривал реакцию между магnezияльными и железистыми гранатами и кордиеритами при различном содержании воды в последних. Однако при анализе равновесия фаз переменного состава следует рассматривать соотношение между компонентами, между их химическими потенциалами. Поскольку в константу обменного равновесия входит отношение между безводными компонентами кордиерита  $(Fe_xMg_{1-x}) \times Al_2Si_2O_7 \cdot \left\{ (H_2O) \frac{n}{2} \square \frac{1-n}{2} \right\} \frac{1}{2}$ , составляющее

$$\frac{a_{Fe-Kor}}{a_{Mg-Kor}} = \frac{x(1-n)^{1/2}}{(1-x)(1-n)^{1/2}} = \frac{x}{1-x}$$

и не зависящее от присутствия воды в кордиерите, распределение  $Fe^{2+}$  и Mg между кордиеритом и другими железомagneзияльными минералами не зависит от парциального давления воды [38]. Поэтому парагенезис гранат + кордиерит может использоваться как геотермометр.



**Парагенезис гранат + клинопироксен.** Этот парагенезис привлек внимание прежде всего как потенциальный показатель *PT*-условий образования эклогитов и эклогитоподобных пород. Обнаруженное различие коэффициента распределения  $K_D = (Fe/Mg)_{Гр} : (Fe/Mg)_{Мп}$  в эклогитах различного генезиса и в гранат-пироксеновых гранулитах объяснялось различной температурой образования этих пород. С. Банно [102] пришел к выводу об отсутствии заметной зависимости  $K_D$  от химизма минералов. С. Саксена [228] также отметил отсутствие влияния примеси Са на величину  $K_D$ , но обнаружил корреляцию этой величины с концентрацией Мп в гранатах, особенно сильную при магнизальном составе гранатов.

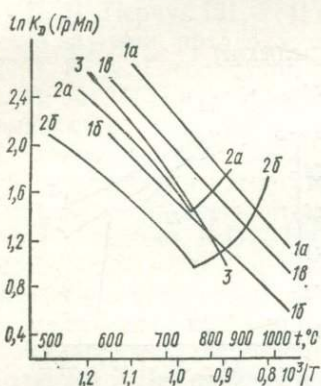


Рис. 47. Температурная зависимость коэффициента распределения Fe и Mg между гранатом и клинопироксеном  $K_D = (Fe/Mg)_{Гр} : (Fe/Mg)_{Мп}$ :

1а — [221], для 3 ГПа; 1б — по [221], для 0,5 ГПа при  $\Delta V = 2,36 \text{ см}^3$ ; 1а — по [221], для 0,5 ГПа при  $\Delta V = 1 \text{ см}^3$ ; 2а — по [51], для 0,5 ГПа; 2б — по [51], для 1 ГПа; 3 — [71]

эффекта обменной реакции ( $\Delta V^\circ = 2,36 \text{ см}^3$ ) значительно превышает ее оценку по мольным объемам минералов в стандартных условиях ( $1,55 \text{ см}^3$ , по [225]). Б. Дж. Вуд [277] на основании дополнительного экспериментального исследования и анализа имеющихся экспериментальных результатов пришел к выводу, что влияние давления на  $K_D$  значительно меньше и соответствует значению  $\Delta V^\circ \sim 1 \text{ см}^3$ .

В. А. Глебовицкий и др. [71], опираясь на сведения о гранат-клинопироксеновом равновесии в породах Балтийского, Алданского, и Анабарского щитов, исследовали зависимость  $K_D$  от состава минералов и по приближенной оценке температур образования пород по фаціальным признакам наметили температурную зависимость распределения Fe и Mg.

Сравнение имеющихся определений *PT*-зависимости  $K_D$  показывает значительное расхождение между ними. В частности, согласно экспериментальным результатам [221], при повышении давления увеличивается коэффициент распределения  $K_D$ , тогда как

метил отсутствие влияния примеси Са на величину  $K_D$ , но обнаружил корреляцию этой величины с концентрацией Мп в гранатах, особенно сильную при магнизальном составе гранатов.

По Л. Л. Перчуку [51], на величину  $[(Fe + Mn)/Mg]_{Гр} : [(Fe + Mn)/Mg]_{Мп}$  сильно влияет не только температура, но и давление (рис. 47), и поэтому парагенезис гранат + клинопироксен может применяться как геотермометр.

Специальное экспериментальное исследование распределения Fe и Mg между гранатом и клинопироксеном в системах толеитового состава провели А. Рахейм и Д. Х. Грин [221]. По их данным, коэффициент распределения  $K_D$  при температуре 600—1500°С и давлении 3000 МПа не зависит от химического состава толеитовых пород (табл. 5). Вытекающая из их результатов величина объемного

Л. Л. Перчук [51] указывает на его значительное уменьшение. Калибровки геотермометра близки друг к другу лишь при давлениях около 500 МПа.

**Парагенезис гранат + ортопироксен.** Р. Кретц [171] и С. Саксена [228] на природном материале показали, что коэффициент распределения  $K_D = (Fe/Mg)_{Gr} : (Fe/Mg)_{Pl}$  в парагенезисах, образованных при близких *PT*-условиях, уменьшается при увеличении содержания Mn и Ca в гранате. Напротив, Л. Л. Перчук [50] отметил отсутствие явной зависимости  $K_D$  от содержания этих компонентов. Зависимость  $K_D$  от температуры определена им по показаниям предложенных ранее геотермометров. Вывод о значительной зависимости  $K_D$  от давления основан на применении гранат-клинопироксенового парагенезиса как геобарометра.

**Парагенезис гранат + оливин.** Этот парагенезис встречается в железистых породах и ультраосновных породах высоких давлений. Именно интерес к последним вызвал постановку экспериментальных исследований [168, 209]. Х. О'Нил и Б. Дж. Вуд [209] экспериментально изучили гранат-оливиновое равновесие при давлении 3 ГПа и температуре 900—1400° С и установили, что коэффициент распределения  $K_D = (Fe/Mg)_{Gr} : (Fe/Mg)_{Ol}$  зависит от отношения Fe/Mg и содержания Ca в гранате. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические константы обменной реакции  $\Phi a + Пир = \Phi o + Алм$  (табл. 5) и определены параметры смещения  $(W_{FeMg}^G)^{Ol} - (W_{FeMg}^G)^{Gr} \approx 3,35$  кДж и  $(W_{CaMg}^G - W_{CaFe}^G)^{Gr} = 11,17$  кДж. Уменьшение давления на 1 ГПа уменьшает температуру равновесия на 30—60° С.

## ДРУГИЕ ГЕОТЕРМОМЕТРЫ

**Двуполевошпатовый геотермометр.** Двуполевошпатовый парагенезис широко распространен в кислых магматических, а также во многих метаморфических породах. Использовать его как показатель температур предложил Т. Барт [91, 92], одним из первых применивший теорию распределения компонентов в геотермобарометрии. При равновесном распределении альбитового компонента между полевыми шпатами константа равновесия  $(NaAlSi_3O_8)_{Pl} = (NaAlSi_3O_8)_{Plu}$

$$\ln K = \ln [a_{NaAlSi_3O_8}^{Plu} \cdot (a_{NaAlSi_3O_8}^{Pl})^{-1}] = -\frac{\Delta G^0}{RT}, \quad (V.1)$$

где  $\Delta G^0 = G_{NaAlSi_3O_8}^{Plu} - G_{NaAlSi_3O_8}^{Pl}$  — разность энергий Гиббса стандартных состояний компонента  $NaAlSi_3O_8$  со структурами щелочного полевого шпата и плагиоклаза. Двуполевошпатовый парагенезис является примером, когда состав равновесных фаз определяется в основном зависимостью коэффициентов активности компонентов от *PT*-условий, а не энергией Гиббса  $\Delta G^0$ . Если принять  $a_{NaAlSi_3O_8} =$

$$= \gamma_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} \cdot N_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}, \text{ то}$$

$$\ln \frac{N_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{Пш}}}{N_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{Пл}}} = - \frac{\Delta G^0}{RT} - \ln \frac{\gamma_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{Пш}}}{\gamma_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{Пл}}}.$$

Т. Барт [91, 92] использовал менее точное уравнение типа  $\ln (N_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{Пш}}/N_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{Пл}}) = a/T + b$ , где  $a$  и  $b$  — константы, и калибровал двуполевошпатовый геотермометр по приближенным оценкам температур образования гранитов и пегматитов.

В последующих работах [51, 54, 61] температурная зависимость двуполевошпатового равновесия рассчитывалась по избыточным функциям смещения полевошпатовых твердых растворов, определяемых по экспериментальным данным. Последняя калибровка геотермометра, предложенная Л. Л. Перчуком и А. Л. Александровым [54], учитывает значительную зависимость двуполевошпатового равновесия от давления, экспериментально установленную Х. Зеком [242].

Дж. Стормер [247] рассчитал равновесие между плагиоклазом и щелочным полевым шпатом ряда санидин — высокий альбит по избыточным функциям смещения этих минералов. При этом принималась идеальность плагиоклаза ( $\gamma = 1$ ) и  $\Delta G^0 = 0$ .

Дж. Уитни и Дж. Стормер [266] рассчитали равновесие плагиоклаза с упорядоченным полевым шпатом ряда микроклин — низкий альбит,

используя сведения о неидеальности этих щелочных полевых шпатов, по [89]. Сравнение результатов расчета (рис. 48) показывает, что температуры равновесия минералов одинакового состава, но разной степени упорядочения различаются примерно на  $100^\circ\text{C}$ . Поэтому при применении геотермометра необходим учет степени упорядочения полевых шпатов, равновесной при условиях минералообразования. Кроме того, пренебрежение при расчете наличием Са в щелочных полевых шпатах приводит к завышению температур двуполевошпатового равновесия [219].

**Двупироксеновый геотермометр.** При равновесии диопсида с бедным кальцием пироксеном повышение температуры сопровождается изменением отношения  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})$  в этих минералах.

Рис. 48. Двуполевошпатовый геотермометр. Изотермы  $600^\circ\text{C}$  (жирные линии) и  $800^\circ\text{C}$  (тонкие линии) равновесия плагиоклаза — санидин (1—4, 6) и плагиоклаза — микроклин (5):

1 — [161], 2 — [241], 3 — [54], 4 — [247]; 5 — [266], 6 — [217] при  $N_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8} = 0,08$

1 — [161], 2 — [241], 3 — [54], 4 — [247]; 5 — [266], 6 — [217] при  $N_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8} = 0,08$

используя сведения о неидеальности этих щелочных полевых шпатов, по [89]. Сравнение результатов расчета (рис. 48) показывает, что температуры равновесия минералов одинакового состава, но разной степени упорядочения различаются примерно на  $100^\circ\text{C}$ . Поэтому при применении геотермометра необходим учет степени упорядочения полевых шпатов, равновесной при условиях минералообразования. Кроме того, пренебрежение при расчете наличием Са в щелочных полевых шпатах приводит к завышению температур двуполевошпатового равновесия [219].

**Двупироксеновый геотермометр.** При равновесии диопсида с бедным кальцием пироксеном повышение температуры сопровождается изменением отношения  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})$  в этих минералах.

Экспериментально двупироксеновый сольвус в системе  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  исследован в широком интервале температур и давлений [115, 178, 190, 263]. В связи с близостью состава ультраосновных пород к этой системе и слабой зависимостью двупироксенового сольвуса от давлений Ф. Р. Бойд [99] предложил рассматривать отношение  $\text{Ca}/(\text{Mg} + \text{Ca})$  в клинопироксене как показатель температуры.

М. Росс и И. С. Хюбнер [226] определили зависимость от температуры состава равновесных природных пироксенов, близких к системе  $\text{CaSiO}_3 - \text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3$ . Для этого они использовали результаты проведенного ими изучения равновесия ортопироксена, пижонита и авгита, составы сосуществующих пироксенов в породах гранулитовой фации, температурные условия которой были приняты равными  $750 \pm 100^\circ \text{C}$ , сведения о составах пироксенов вулканических пород и температурах их кристаллизации. Температурная зависимость предельного состава клинопироксена, по данным Росса и Хюбнера, представляет собой геотермометр для давлений до 500 МПа (рис. 49).

Аналогичный геотермометр рассчитали Б. Г. Яковлев и др. [59] на основе экспериментальных данных о двупироксеновом равновесии в системах  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  и термодинамических характеристик пироксенов. Этот геотермометр согласуется с геотермометром Росса и Хюбнера при температурах выше  $1100^\circ \text{C}$ .

Применение константы равновесия дает принципиальную возможность использовать сосуществующие пироксены как геотермометр с учетом сложности их состава. В качестве показателя температуры может быть использовано соотношение между магnezияльными компонентами пироксенов  $(\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6)_{\text{Mn}} = (\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6)_{\text{Pn}}$ . Константа этого равновесия  $K = \frac{P_n}{M_n} / \frac{M_n}{P_n}$  определялась [233, 282] по экспериментальным данным о двупироксеновом сольвусе в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ . Т. Холланд и др. [153] на основании анализа этих данных и результатов калориметрии растворения рассчитали характеристики реакции ( $\Delta H^0 = 6,80$  кДж,  $\Delta S^0 = 2,75$  Дж/К) при описании пироксенов как регулярных растворов с параметрами  $W^H$  и  $W^V$  у клинопироксенов (Ca, Mg)  $\text{MgSi}_2\text{O}_6$ , равными 24,47 кДж и  $1,05 \text{ см}^3$ .

Х. Хирано и Т. Мацумото [150] на основе имеющихся экспериментальных данных о двупироксеновом равновесии при высоких

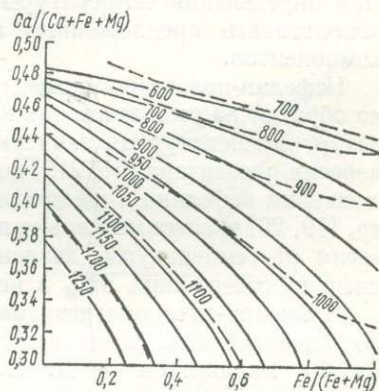
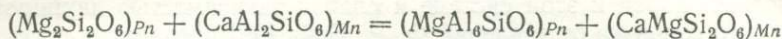


Рис. 49. Зависимость предельного состава клинопироксена в системе  $\text{CaSiO}_3 - \text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3$  от температуры ( $t^\circ \text{C}$ ), по [226] (сплошные линии) и [59] (пунктирные)

давлениях рассчитали температурную зависимость распределения компонентов между глиноземсодержащими орто- и клинопироксенами. Для реакции



при нормальном давлении они получили

$$\ln K_D = \ln \frac{N_{MgAl_2SiO_6}^{Pn} N_{CaMgSi_2O_6}^{Mn}}{N_{Mg_2Si_2O_6}^{Pn} N_{CaAl_2SiO_6}^{Mn}} = \frac{5620}{T} - 4,63. \quad (V.2)$$

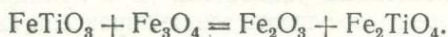
При определении температуры по этому соотношению необходимо использовать предложенные авторами формулы мольных долей компонентов.

**Нефелин-полевошпатовый геотермометр.** Этот парагенезис давно обратил на себя внимание как потенциальный показатель температур. Температурная зависимость нефелин-полевошпатового равновесия рассчитана [51, 219] по сведениям об избыточных функциях смешения нефелина и щелочного полевого шпата. В. Н. Зырянов и др. [19, 20] экспериментально исследовали зависимость этого равновесия от температуры, давления, степени упорядочения полевых шпатов, содержания  $SiO_2$  в нефелине.

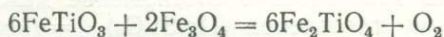
**Ильменит-титаномагнетитовый геотермометр.** Парагенезис широко распространен в изверженных и метаморфических породах. А. Ф. Баддингтон и Д. Х. Линдсли [101] экспериментально исследовали равновесие ильменита и титаномагнетита в системе  $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$  и предложили его в качестве показателя температур и кислородного режима минералообразования. По этим данным Р. Пауэл и М. Пауэл [219] рассчитали коэффициент распределения

$$\ln K_D = \ln \frac{N_{Fe_2O_3} \cdot N_{Fe_2TiO_4}}{N_{FeTiO_3} \cdot N_{Fe_3O_4}} = -8155/T + 4,59, \quad (V.3)$$

отражающий соотношение между компонентами магнетита и ильменита



По этим же данным для реакции



было найдено

$$\ln K_D = \ln \left[ \frac{N_{Fe_2TiO_4}^6}{N_{Fe_3O_4}^2 \cdot N_{FeTiO_3}^6} \cdot f_{O_2} \right] = -872270/T + 44,18. \quad (V.4)$$

Многокомпонентные природные магнетиты и ильмениты являются взаимными растворами, в которых концентрация конечных членов не может быть определена однозначно, и это вносит неопределенность в результаты расчета. Необходима замена концентраций компонентов выражением их активности.

## ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ — ПОКАЗАТЕЛИ ДАВЛЕНИЯ

Для расчета констант равновесия — показателей давления — необходимо иметь возможность определять активности компонентов по составу минералов. В этом заключается их отличие от констант равновесия обменных реакций, в которые входят отношения активностей двух компонентов одной фазы.

В связи с недостаточной надежностью расчета активности компонентов целесообразно использовать те константы равновесия, для определения которых нужно небольшое число оценок активности компонентов. Таковы равновесия между компонентами минералов в парагенезисах  $Ol + Pn + Kв, Gr + Корд + Сил + Кв, Gr + Пл + Сил + Кв$ .

Источником сведений о  $PT$ -зависимости констант равновесия — показателей давления — могут служить результаты экспериментального изучения условий фазовых равновесий в простых системах при высоком давлении, как, например, равновесий  $Фа + Кв = Фс$ ,  $Корд = Алм + Сил + Кв$ ,  $Ан = Грос + Сил + Кв$  и др., для которых характерна небольшая или умеренная зависимость давления равновесия от температуры (табл. 6). В связи с тем, что энергия Гиббса этих реакций при нормальном давлении сравнительно велика, удовлетворительные результаты дает оценка констант равновесия по имеющимся термодинамическим функциям минералов [225], особенно если они определены по экспериментальным равновесным данным [143].

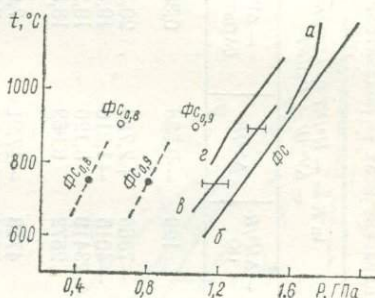


Рис. 50. Равновесие  $Ol + Pn + Kв$  в системе  $FeO - SiO_2$  (а — [43], б — [84], в — [245], г — [96]) и в системе  $FeO - MgO - SiO_2$  при постоянном отношении  $Fe/(Fe + Mg)$  в ортопироксене (белые кружки [245], черные кружки и пунктир — [76])

**Парагенезис ортопироксен + оливин + кварц.** Поскольку железистость минералов этого парагенезиса увеличивается с давлением, он был предложен в качестве геобарометра [30, 210]. Экспериментально равновесие ортопироксена с оливином и кварцем (рис. 50) в системе  $FeO - MgO - SiO_2$  исследовали Д. Смит [245] и более детально В. И. Фонарев и Г. Я. Корольков [76]. По данным последних, зависимость наиболее железистого ортопироксена от давления при температуре  $750^\circ C$  выражается уравнением  $P, МПа = -1610 + 2016X + 720X^2$ , где  $X = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ . Повышение температуры на  $100^\circ C$  увеличивает давление равновесия на 100 МПа. Однако природные пироксены содержат дополнительные компоненты, такие, как Са, Мп, Аl. Сравнение высокотемпературных  $PX$ -диаграмм псевдобинарных систем  $FeSiO_3 - MSiO_3$  ( $M = Ca, Mn, Mg$ ), построенных интерполяцией экспериментальных данных

Таблица 6. Константы равновесия между компонентами минералов в парагенезисах — показателях давления

Парагенезис	Связь между компонентами	$\ln K = -\frac{H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta V^0 (P - P_0)}{RT}$			Литература
		$-\frac{\Delta H^0}{R}$ (К)	$\Delta S^0/R$	$-\frac{\Delta V^0}{R}$ (МПа <sup>-1</sup> ·К)	
<i>Ol + Pn + Kφ</i>	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{FeSiO}_3$	129	-0,538	0,359	[39]
<i>Гр + Корд + + Сил + Кφ</i>	$3\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} = 2\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 4\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 5\text{SiO}_2$	-7069	+2,750	20,16	Данная работа
	$3\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} = 2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 4\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 5\text{SiO}_2$	-23419 2672	-1,216 8,126 8,869	19,88 19,25 18,87	[242] Данная работа [249]
<i>Гр + Пл + Ку + + Кφ</i>	$3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$	4723	-17,91	7,96	[237]
		7534	-19,33	7,94	[134]
<i>Гр + Пл + Сил + + Кφ</i>	$3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$	5874	-16,51	6,54	[134]
		2960	-14,98	6,565	[185]
		4081	-15,48	6,565	Расчет по [143] *
<i>Гр + Pn + Сил + + Кφ</i>	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2 = \frac{3}{2}\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Al}_2\text{SiO}_5$	-2209	+1,057	0,976	[237]
<i>Mn + Пл + Кφ</i>	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + \text{SiO}_2$	-6408	-0,0322	1,756	Расчет по [225] **
		-3723	-1,756	1,756	Расчет по [279]
		-368	-5,815	2,086	Расчет по [143] *
<i>Гр + Pn</i>	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{MgAl}_2\text{SiO}_6 = \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3528	-1,958	0,70 ***	[282]
		3825	-2,214	0,70 ***	[128]
		2516	-0,725	0,25	[206]

\* Для температуры 600—900° С.

\*\* Для температуры 527—1127° С.

\*\*\* Расчет по молярным объемам пирропа и энстатита, по [225], и  $V_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6} = 56,46 \text{ см}^3$ , согласно экстраполяции результатов [112].

\*\*\*\* Стандартное состояние компонента — высокий альбит.

(рис. 51), показывает, что вхождение Mn и Ca в оливин и пироксен уменьшает давление равновесия этих фаз с кремнеземом, как и вхождение Mg. При одной и той же высокой концентрации ферросилитового компонента в пироксене давления его равновесия с оливином и кремнеземом близки в различных системах. Поэтому содержание ферросилита в ортопироксене может служить показателем давления в системах сложного состава.

На это же указывают результаты термодинамического расчета равновесия  $Pu + Ol + Kв$  в системе  $CaSiO_3 - MgSiO_3 - FeSiO_3$  при температуре  $727^\circ C$  и постоянном давлении [40]. Изменение содержания Ca в железомagneзиальных пироксенах, близких к ряду  $MgSiO_3 - FeSiO_3$ , существенно не изменяет концентрации в них ферросилита. Напротив, вхождение Ca в оливин резко увеличивает концентрацию фаялита. Поэтому определение давления по отношениям  $Fe/(Fe + Mg)$  или  $Fe/(Fe + Mg + Ca)$  в оливине по зависимости, установленной для системы  $FeO - MgO - SiO_2$ , приведет к его завышению.

При умеренных температурах поле пироксенов (Fe, Mg, Ca)  $SiO_3$  сокращается в связи с их равновесием с клинопироксенами с упорядоченной диопсидовой структурой (рис. 52).

Вхождение Al в ортопироксен и, по-видимому, в оливин осуществляется по схеме гетеровалентного изоморфизма  $(Mg)^M[Si]^T \rightleftharpoons (Al)^M[Al]^T$ . Поскольку в равновесии  $Pn + Ol + Kв$  концентрация Al в ортопироксене выше, чем в оливине, вхождение этого компонента приводит к уменьшению давления равновесия.

Таким образом, наличие  $CaO$ ,  $MnO$  и  $Al_2O_3$  в горной породе и вхождение этих компонентов в минералы приводит к тому, что ортопироксен с определенным отношением  $Fe/(Fe + Mg)$  равновесен с оливином и кварцем при меньшем давлении, чем подобная ассоциация минералов в системе  $MgO - FeO - SiO_2$ . Поэтому этот параметр состава природного ортопироксена не следует использовать как показатель давлений минералообразования. Поскольку добавление к системе  $FeO - SiO_2$  компонентов  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $MnO$  или  $Al_2O_3$  приводит к одному и тому же эффекту, а именно уменьшает давление равновесия, то показателем давлений может служить концентрация ферросилитового компонента в ортопироксене. В качестве этой величины можно использовать долю катионов Fe среди катионов в ок-

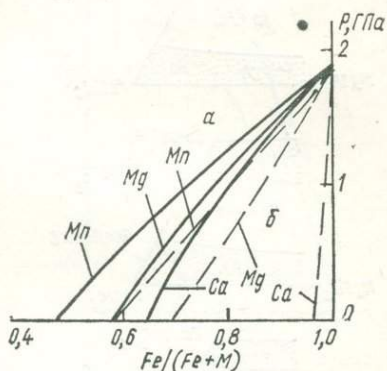


Рис. 51. Зависимость состава пироксена (а) и оливина (б) в равновесии оливин + пироксен + кремнезем в системах  $MO - FeO - SiO_2$  ( $M = Mg, Ca, Mn$ ) при температуре  $1100^\circ C$  от давления, согласно интерполяции экспериментальных данных [166, 240, 245]



таэдрических позициях, т. е.  $Fe/(Fe + Mg + Ca + Mn + Al)^{VI}$ . К октаэдрическим катионам целесообразно относить половину содержащегося в минерале алюминия.

Применение константы равновесия методически более строго решает проблему дополнительных компонентов, но требует знания величины  $K(P, T)$  (см. табл. 6) и определения активности по составу минералов.

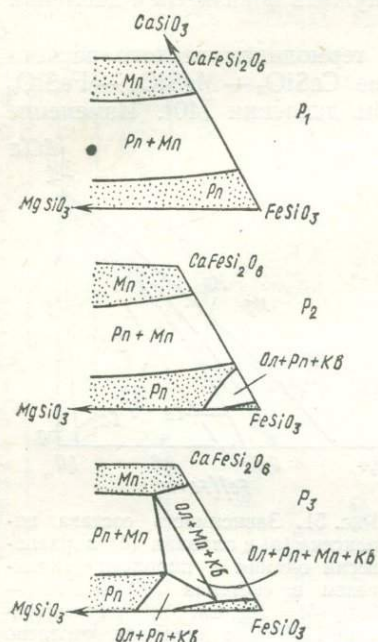


Рис. 52. Зависимость фазовых равновесий в системе  $CaSiO_3 - MgSiO_3 - FeSiO_3$  от давления ( $P_1 > P_2 > P_3$ )

**Парагенезис гранат + кордиерит + силлиманит + кварц.** Согласно экспериментальным определениям, давление равновесия  $Fe - Корд + Алм + Сил + Кв$  в системе  $Fe - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2 - O_2$  несколько ниже при кислородном буфере  $Фа + Мт + Кв$  [152, 223], чем при буфере  $Фа + Ж + Кв$  [264], обеспечивающем более восстановительные условия. В последнем случае флюид состоит из воды и водорода, тогда как при буфере  $Фа + Мт + Кв$  флюид имеет преимущественно водный состав. Такая зависимость условий равновесия от состава флюида может служить указанием на более высокую заселенность полостей в структуре кордиерита молекулами воды и водорода при давлении водно-водородного флюида, чем молекулами  $H_2O$  при давлении паров воды.

На  $PT$ -диаграмме (рис. 53) с рассматриваемым равновесием сопряжено равновесие  $Fe - Корд + Герц + Кв$ , причем при буфере  $Фа + Мт + Кв$  герцинит содержит существенное количество магнетитового компонента [223]. Расчет с помощью оценки активности  $a_{FeAl_2O_4}$  в герцините, по [125], указывает на более высокое давление метастабильного равновесия с участием стехиометрического герцинита.

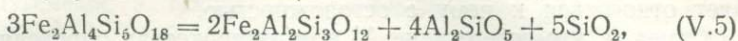
Допуская одинаковое вхождение воды в железистый и магнетитовый кордиериты при одинаковых условиях, на что указывает расчет А. Вайсброда [265], по экспериментально определенным условиям равновесия  $Fe - Корд + Алм + Сил + Кв$  при давлении паров воды [152], которые могут быть выражены уравнением

$$P, \text{ МПа} = 751,9 - 0,4475T,$$

с помощью сведений о содержании воды в кордиерите (уравнение (III.20)) рассчитываем условия этого равновесия в сухой системе

$$P, \text{ МПа} = 351 - 0,136T$$

и константу равновесия  $Fe\text{-}Kорд = Алм + Сил + Кв$

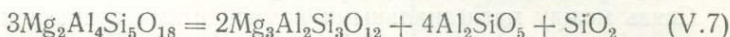


$$\ln K = -7069/T + 2,75 + 20,16(P - 0,1)/T. \quad (V.6)$$

Расчет на основе модели водосодержащего кордиерита  $Kорд \cdot \{(H_2O)_n \square_{1,2-n}\}$ , предложенной Ньютоном и Вудом, приводит к близким результатам (рис. 54). Согласно расчету, равновесие  $Fe\text{-}Kорд = Алм + Сил + Кв$  в сухой системе существует при давлении около 250 МПа и мало зависит от температуры.

Результаты экспериментального исследования равновесия  $Kорд + Gr + Сил + Кв$  в системе  $FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ , проведенного Б. И. Хенсеном и Д. Х. Грином [145, 146] при  $P_{H_2O} < P$  и К. Л. Карри [109] при давлении паров воды, оказались противоречивыми. Они указывают на отрицательный наклон  $(\partial T/\partial P)$  моновариантного равновесия  $Kорд + Gr + Сил + Кв$  в железистой системе, что согласуется с другими результатами экспериментального изучения этой системы [152, 223, 264], но по-разному определяют этот наклон в магнезильной системе. В то же время расчет по термодинамическим константам указывает на положительный наклон  $(\partial T/\partial P)$  как в железистой [160], так и магнезильной системах [160, 203].

$PT$ -зависимость константы равновесия



определяем комбинацией сведений о константах равновесия (V.5) и обменного гранат-кордиеритового равновесия (см. табл. 5). Равновесие  $Mg\text{-}Kорд = Пир + Сил + Кв$  имеет отрицательную величину  $(\partial P/\partial T)$  как в сухой системе, так и при  $P = P_{H_2O}$ , причем вхождение воды в кордиерит увеличивает давление равновесия примерно на 300 МПа.

**Парагенезис ортопироксен + гранат.** В системе  $MgSiO_3 - Mg_3Al_2 \times Si_3O_{12}$   $PT$ -зависимость содержания Al в ортопироксене, равновесном с гранатом, исследована экспериментально [86, 87, 98, 128, 179, 206]. Содержание Al в ортопироксене рассматривается [179] как показатель давления в породах, близких по составу к указанной системе, если известна температура минерального равновесия. Однако наличие других компонентов в природных системах ( $FeO$ ,  $CaO$  и

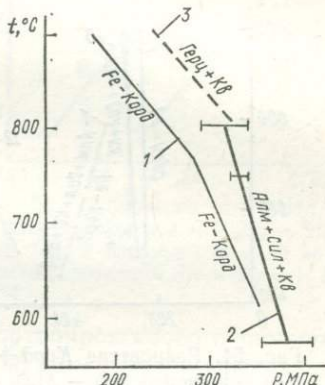


Рис. 53. Равновесия в системе  $FeO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - O_2$ :

1 — при буфере  $Фа + Мп + Кв$  [152, 159, 223]; 2 — при буфере  $Фа + Ж + Кв$  [264], 3 — изолиния ( $K = 1$ ) константы равновесия  $Fe\text{-}Kорд = Герц + Кв$

др.) значительно влияет на показания этого геобарометра и заставляет относиться к нему с осторожностью.

Отметим, что содержание Al в ортопироксенах определяется не только *PT*-условиями и составом породы, но иногда зависит и от флюидного режима, как, например, в кордиеритсодержащих равновесиях [38, 203]. Такая зависимость состава минерала от многих факторов делает ненадежным непосредственное использование ре-

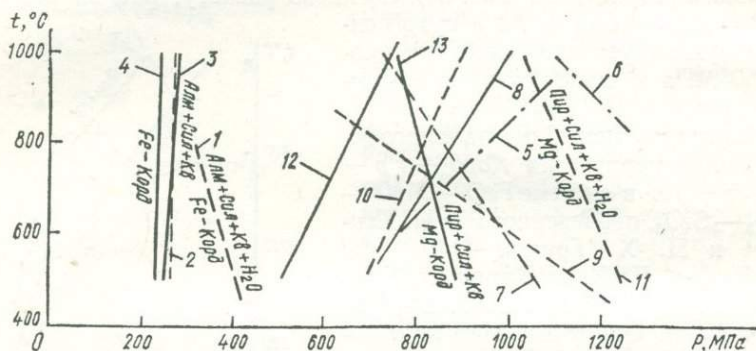


Рис. 54. Равновесие Корд + Гр + Сил + Кв:

1—4 — в системе FeO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O (1 — экспериментальные данные при  $P = P_{H_2O}$  [264], 2 — оценка [5] по природным данным без учета влияния флюидного режима, 3 — расчет для  $P_{H_2O} = 0$  [203], 4 — то же, наш расчет); 5 — 13 — в системе MgO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O (5 — экстраполяция результатов экспериментов при  $P_{H_2O} = P$  [109]; 6 — то же при  $P_{H_2O} < P$  [145, 146]; 7 — 9 — расчет без учета влияния флюидного режима (7 — [160], 8 — [249], 9 — [5]); 10—11 — расчет для  $P_{H_2O} = P$  (10 — [203], 11 — наш расчет); 12—13 — расчет для  $P_{H_2O} = 0$  (12 — [203], 13 — наш расчет). Жирными линиями показаны условия рассматриваемого равновесия в системе FeO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O по экспериментальным данным [264] и результаты термодинамического расчета на их основе с учетом вхождения воды в кордиерит

зультатов экспериментального исследования фазовых равновесий в простых системах для геологической термобарометрии. Более обоснованно применение констант равновесия.

Связь между магниальными компонентами граната и ортопироксена выражается реакцией Эн + Mg-Черм = Пир. Аналогичная связь существует между железистыми, кальциевыми и другими компонентами этих минералов. По «идеальной двухпозиционной» модели ортопироксенов Б. Дж. Вуд и С. Банно [282] рассчитали энергию Гиббса реакции при давлении 0,1 МПа:  $\Delta G(1, T)$  Дж =  $-17602 + 11,25T$  по данным [99] и  $\Delta G(1, T)$ , Дж =  $-29330 + 16,28T$  по более новым экспериментальным данным [179]. Аналогичный расчет Т. Фудзии [128] по оригинальным экспериментальным результатам дал  $\Delta G(1, T)$ , Дж =  $31800 - 18,4T$ .

М. Дж. О'Хара и С. Хауэлс [206] при исследовании растворимости Al в энстатите при давлении 2,5—3,5 ГПа и температуре 1050—1500°С использовали исходные вещества в различном состоянии и длительные выдержки. По их оценке,  $\Delta G(P, T)$ , Дж =  $-20920 + 6,03T + 2,1P$  (МПа).

**Парагенезис гранат + ортопироксен +  $Al_2SiO_5$  + кварц.** Б. Хенсен и Э. Эссене экспериментально определили условия равновесия между пиропом, глиноземсодержащим энстатитом, силлиманитом и кварцем в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  [144]. С помощью

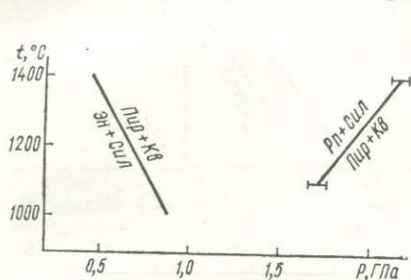


Рис. 55. Равновесие  $Pn + Sil + Pir + Kв$  в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  [143] и изолиния ( $K = 1$ ) константы равновесия  $En + Sil = Pir + Kв$ , по [237]

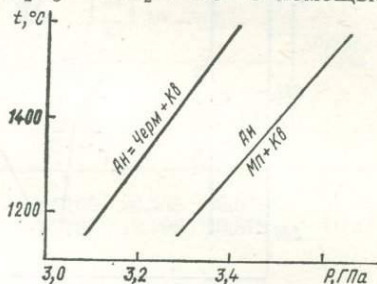


Рис. 56. Равновесие  $An + Mn + Kв$  в системе  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  [141, 142] и изолиния ( $K = 1$ ) константы равновесия  $An = Черм + Kв$  [279]

модели «идеального двухпозиционного» ортопироксенового раствора Р. Шмид и Б. Дж. Вуд [237] рассчитали по этим экспериментальным результатам энергию Гиббса реакции  $En + Sil = Pir + Kв$ . Линия нулевого значения  $\Delta G$  имеет малую величину ( $\partial P/\partial T$ ), что позволяет рассматривать парагенезис  $Gr + Pn + Sil + Kв$  как геобарометр (рис. 55).

**Парагенезис клинопироксен + плагиоклаз + кварц.** Компоненты минералов этого парагенезиса связаны реакциями  $Ab = Жаd + Kв$  и  $An = Черм + Kв$ . Величина  $K$  первой реакции рассчитана по термодинамическим константам (табл. 6). При равновесии анортита с чермакитом и кварцем в системе  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  (рис. 56) чермакитовый пироксен содержит избыток  $SiO_2$  по сравнению со стехиометрическим составом  $CaAl_2SiO_6$ . По расчету Б. Дж. Вуда [279],  $PT$ -условия, при которых константа равновесия  $An = Черм + Kв$  равна 1, выражаются уравнением

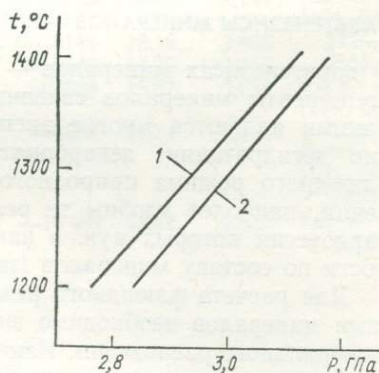


Рис. 57. Равновесие  $An + Gros + Ki + Kв$  в системе  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ :  
1 — [141, 142], 2 — [236]

$P, \text{ МПа} = 3570 + (T - 1450)$ .  
**Парагенезис гранат + плагиоклаз +  $Al_2SiO_5$  + кварц.** Зависимость распределения Са между гранатом и плагиоклазом от давления минералообразования была отмечена на основе петрологических данных. Причиной является чувствительность к давлению константы равновесия  $An = Gros + Al_2SiO_5 + Kв$ . Условия

этого равновесия в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  определены экспериментально (рис. 57) и в интервале температур  $1250 - 1400^\circ\text{C}$  выражаются уравнением  $P, \text{МПа} = 593 + 2,25T$ , по [236].

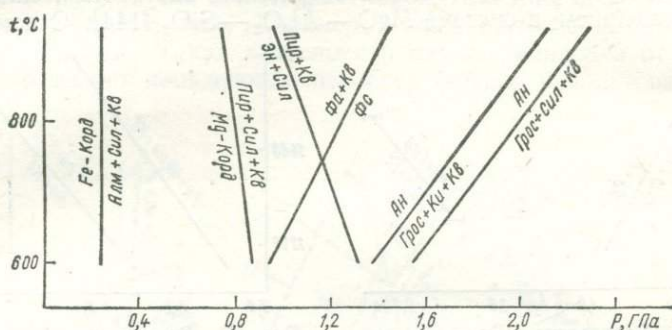


Рис. 58. Изолинии ( $K = 1$ ) констант равновесия между компонентами минералов

Поскольку большие величины активности определяются с меньшей относительной ошибкой, в качестве показателей давлений целесообразно использовать те реакции между компонентами, константы равновесия которых при исследуемых  $PT$ -условиях минерального равновесия близки к единице (рис. 58).

#### ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ — ПОКАЗАТЕЛИ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА

В парагенезисах минералов — показателях флюидного режима — компоненты минералов связаны реакциями с участием летучего. Такими являются многие экспериментально исследованные реакции дегидратации, декарбонатизации, окисления. Для расчета флюидного режима природного минералообразования, как и давления, наиболее удобны те реакции, для определения константы равновесия которых нужно наименьшее количество оценок активности по составу минералов (табл. 7).

Для расчета флюидного режима по реакциям между компонентами минералов необходимо знать температуру и общее давление минерального равновесия. Изменение фугитивности водного флюида с давлением в интервале температур  $400 - 900^\circ\text{C}$  и давлений  $300 - 900 \text{ МПа}$  характеризуется величиной  $(\partial \ln f_{\text{H}_2\text{O}} / \partial P)_T \approx 0,003 \text{ МПа}^{-1}$  (рис. 59). Поэтому ошибка в определении общего давления не скажется на результатах расчета по реакции между компонентами с величиной  $-\Delta V_s/R$ , близкой к  $3 \text{ МПа}^{-1} \text{ К}$ . К таким принадлежат реакции между компонентами парагенезиса  $\text{Гр} + \text{Би} + \text{Сан} + \text{Сил} + \text{Кв}$ . При величине  $-\Delta V_s/R$  менее 3 завышение общего давления ведет к занижению активности воды во флюиде. Погрешность уменьшается при низких величинах  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ . Поскольку у всех реакций дегидратации величина  $\ln K$  увеличивается с температурой больше, чем величина  $\ln f_{\text{H}_2\text{O}}$ , для расчета флюидного

Таблица 7. Константы равновесия между компонентами минералов в парогенезисах — показателях флюидного режима

Парогенезис	Связь между компонентами	$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta V_s^0}{RT} (P - 0,1)$			Литература
		$-\frac{\Delta H^0}{R}$ (К)	$\Delta S^0/R$	$-\frac{\Delta V_s^0}{R}$ (МПа <sup>-1</sup> × К)	
<i>Му</i> + <i>Сан</i> + + <i>Сил</i> + <i>Кв</i>	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + SiO_2 =$	-12 169	20,538	0,571	[104]
	$= Al_2SiO_5 + KAlSi_3O_8 +$ + $H_2O$	-10 781	19,196	0,375	[104]
<i>Му</i> + <i>Сан</i> + + <i>Анд</i> + <i>Кв</i>	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 +$ + $3SiO_2 = 3MgSiO_3 +$ + $KAlSi_3O_8 + H_2O$	-11 696	17,96	1,791	Расчет по [143] [237]
		-14 765	19,476		
<i>Рп</i> + <i>Би</i> + + <i>Сан</i> + <i>Кв</i>	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 +$ + $3SiO_2 = 3FeSiO_3 +$ + $KAlSi_3O_8 + H_2O$	-11 860	19,263	1,722	[39]
<i>Гр</i> + <i>Би</i> + + <i>Сан</i> + <i>Сил</i> + + <i>Кв</i>	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 +$ + $Al_2SiO_5 + 2SiO_2 =$ + $Mg_3Al_2Si_3O_{12} +$ + $KAlSi_3O_8 + H_2O$	-16 975	20,53	2,748	[237]
		-11 151	16,10	2,748	[126]
		-14 043	19,12	2,748	[58]
		-13 905	19,02	2,767	Расчет по [104, 237]
<i>Гр</i> + <i>Би</i> + + <i>Сан</i> + <i>Сил</i> + + <i>Кв</i>	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 +$ + $Al_2SiO_5 + 2SiO_2 =$ + $Fe_3Al_2Si_3O_{12} +$ + $KAlSi_3O_8 + H_2O$	-8144	16,10	3,055	[126]
		-5940	14,39	3,055	[58]
		-7638	16,67	3,055	Расчет по [104, 237,
		-5688	14,34	3,469	122] Расчет по [104, 237,
<i>Ол</i> + <i>Ант</i> + <i>Кв</i>	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 =$ + $3,5Mg_2SiO_4 +$ + $4,5SiO_2 + H_2O$	-16 492	21,42	1,087	Расчет по [143]*
<i>Ол</i> + <i>Кум</i> + <i>Кв</i>	$Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2 =$ + $3,5Fe_2SiO_4 +$ + $4,5SiO_2 + H_2O$	-11 574	19,42	1,624	[47]
<i>Рп</i> + <i>Кум</i> + + <i>Кв</i>	$Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2 =$ + $7FeSiO_3 + SiO_2 + H_2O$	-11 123	17,537	2,881	Расчет по [39, 47]
<i>Вол</i> + <i>Кв</i> + <i>Ка</i>	$CaCO_3 + SiO_2 =$ + $CaSiO_3 + CO_2$	-9440	17,575	2,368	Расчет по [143]***

Парагенезис	Связь между компонентами	$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta V_s^0}{RT} (P - 0,1)$			Литература
		$-\Delta H^0/R$ (К)	$\Delta S^0/R$	$-\Delta V_s^0/R$ (МПа <sup>-1</sup> × К)	
$Gr + Pl + K\theta + Ka$	$\frac{1}{2} CaAl_2Si_2O_8 + CaCO_3 + \frac{1}{2} SiO_2 = \frac{1}{2} Ca_3Al_2Si_3O_{12} + CO_2$	-6147	13,435	4,333	Расчет по [143]**
$Ol + K\theta + Mm$	$2Fe_3O_4 + 3SiO_2 = 3Fe_2SiO_4 + O_2$	-58 225	20,608	2,19	[39]***
$Pn + K\theta + Mm$	$2Fe_3O_4 + 6SiO_2 = 6FeSiO_3 + O_2$	-57 839	18,95	3,269	[39]***
$Ol + Pn + Mm$	$6FeSiO_3 + 2Fe_2SiO_4 = 6Fe_2SiO_4 + O_2$	-58 611	22,265	1,111	[39]***

\* Для температуры 500—900° С.  
 \*\* Для температуры 627—927° С.  
 \*\*\* Для температуры 700—1300° С.

режима большое значение имеет правильное определение температур равновесия. Завышение температур ведет к значительному завышению парциального давления воды.

**Парагенезис гранат + биотит + полевой шпат + силлиманит + кварц.** Этот парагенезис в качестве показателя режима воды предложил Э. Фрезе [126], который рассчитал константы равновесия  $Fl + Sil + K\theta = Pir + Ort + H_2O$  и  $Ann + Sil + K\theta = Alm + Ort + H_2O$  по составу минералов из пелитовых гнейсов района Тер-Один (Канада). Для этого принималось допущение о вполне определенных условиях образования ( $P, P_{H_2O}, T$ ) одной из пород. Биотит и гранат рассматривались как идеальные неупорядоченные растворы, энтропия реакции дегидратации была принята равной 134 Дж/К.

Р. Шмид и Б. Дж. Вуд [237] приближенно оценили энергию Гиббса реакции  $Fl + Sil + K\theta = Pir + Ort + H_2O$ , опираясь на экспериментальные данные о равновесии  $En + Sil = Pir + K\theta$  [144],  $Fl + K\theta = En + San + H_2O$  [271] и определение энтропии исследуемой реакции (171 Дж/К) методом сравнительного расчета.

Константа этого равновесия может быть найдена комбинацией термодинамических характеристик реакции  $Fl + K\theta = En + San + H_2O$  [104] и  $En + Sil = Pir + K\theta$  [237]. Константа равнове-

сия  $Ann + Sil + Kв = Alm + San + H_2O$  (см. табл. 7) рассчитана по полученным характеристикам реакции с участием магnezиальных компонентов и обменного гранат-биотитового равновесия. Полученные таким путем величины (рис. 60) близки к результатам расчета по термодинамическим константам минералов [58] и значительно отличаются от предыдущих оценок [126, 237].

**Парагенезис ортопироксен + биотит + калиевый полевой шпат + кварц.** Приведенная в табл. 7  $PT$ -зависимость константы равновесия  $Ann + Kв = Фс + Пш + H_2O$  рассчитана по термодинамическим характеристикам реакции окисления аннита [269] и реакций

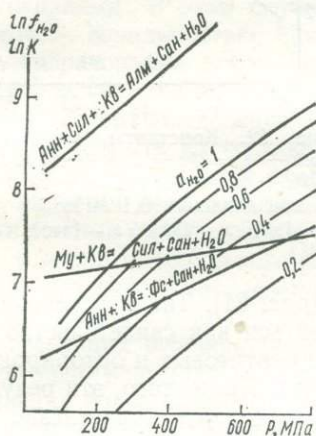


Рис. 59. Зависимость от давления fugтивности воды  $f_{H_2O}$  (при различных значениях ее активности  $a_{H_2O}$  во флюиде) и констант равновесия — показателей водного режима при температуре  $627^\circ C$

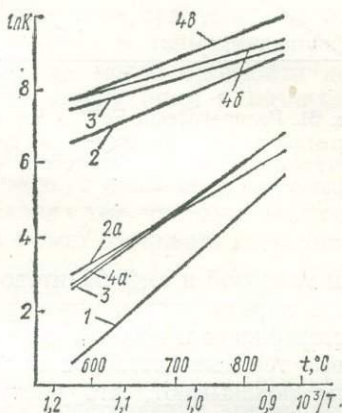
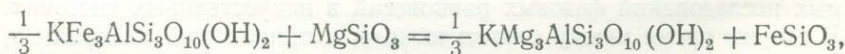


Рис. 60. Константы равновесия  $Ann + Sil + Kв = Alm + San + H_2O$  (жирные линии) и  $Фл + Sil + Kв = Пир + San + H_2O$  (тонкие линии) при давлении 0,1 МПа, согласно разным оценкам:

1 — [237]; 2 — [126]; 3 — [58]; 4 — наш расчет для магnezиальной системы (а) и для железистой системы (б, в) с помощью термодинамической характеристики гранат-биотитового равновесия (б — по [122], в — по [249])

в системе  $Fe - Si - O$  [39]. Для расчета константы равновесия  $Фл + Kв = Эн + Пш + H_2O$  использованы термодинамические функции минералов, определенные по равновесным данным [143]. Комбинация характеристик этих реакций показывает, что константа равновесия обменной реакции



$$\ln K = -55/T + 0,434 - 0,022(P - 0,1)/T$$

незначительно зависит от  $PT$ -условий. При давлении 500 МПа в интервале температур  $500-900^\circ C$  она изменяется всего лишь от 1,42 до 1,46. Эти величины близки к коэффициенту  $K_D$  ( $PnBu$ ) распределения  $Fe^{2+}$  и  $Mg$  между биотитом и ортопироксеном в породах



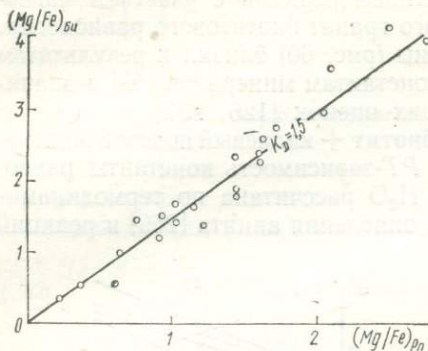


Рис. 61. Распределение  $\text{Fe}^{2+}$  и Mg между биотитом и ортопироксеном в породах гранулитовой и амфиболитовой фаций Украинского щита

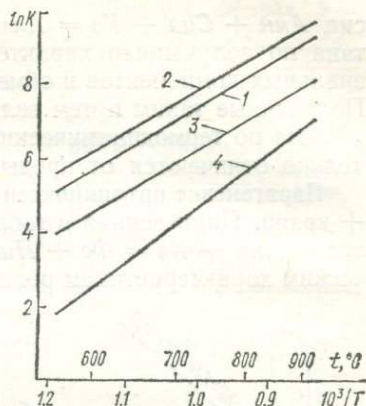


Рис. 62. Константы равновесия  $\text{Ann} + \text{Kv} = \text{Fs} + \text{San} + \text{H}_2\text{O}$  (1, 2) и  $\text{Fl} + \text{Kv} = \text{En} + \text{San} + \text{H}_2\text{O}$  (3, 4) при давлении 0,1 МПа: 1 — [39]; 2 — [58]; 3 — [143], 4 — [237]

гранулитовой и амфиболитовой фаций (рис. 61). Такая согласованность характеристик может рассматриваться как свидетельство их достоверности и небольшого отклонения биотитовых и ортопироксеновых твердых растворов от закона Рауля. Кроме того, эти результаты показывают, что биотит-ортопироксеновый парагенезис не может служить геотермометром.

Принятая зависимость константы равновесия  $\text{Fl} + \text{Kv} = \text{En} + \text{San} + \text{H}_2\text{O}$  значительно отличается от ее оценки [237] по экспериментальным данным [271] (рис. 62). Комбинация последней с нашей оценкой константы равновесия  $\text{Ann} + \text{Kv} = \text{Fs} + \text{Psh} + \text{H}_2\text{O}$  дает для температур 500 и 900° С и давления 500 МПа величины константы обменного равновесия 3,2 и 2,1, которые значительно отличаются от величин  $K_D (\text{PnBi})$  в природных парагенезисах.

### ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Основным источником сведений о термодинамике минералов и реакций между их компонентами являются результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в искусственных системах. В то же время между синтетическими и природными минералами, образовавшимися в одинаковых термодинамических условиях, возможно значительное структурное различие, связанное с различной длительностью минералообразующих процессов. Природные минералы могут быть значительно более упорядочены, чем их синтетические аналоги. Примером являются щелочные полевые шпаты, некоторые пироксены. Термодинамические характеристики минералов могут в значительной степени зависеть от степени их упоря-

доченности. Поэтому при использовании экспериментальных равновесных данных для оценки условий природного минералообразования необходимо учитывать различие структурных характеристик минералов.

Применение термодинамики в геологической термобарометрии опирается на допущение о термодинамическом равновесии между сосуществующими минералами при условиях минералообразования или каких-то других *PT*-условиях последующей жизни породы. Однако образование породы могло происходить при изменяющихся термодинамических условиях без достижения равновесия между минералами. В этом случае минералы обладают неоднородностью состава, зональностью. Кроме того, даже если при условиях минералообразования все минералы находились в термодинамическом равновесии, при последующих процессах могло произойти некоторое перераспределение компонентов между ними и возникнуть неоднородность их состава.

Во многих работах по геотермобарометрии [71, 214 и др.] подчеркивается необходимость статистического подхода при определении режима минералообразования в связи с тем, что единичная оценка условий минерального равновесия может содержать погрешность из-за неточности определения состава минералов, их неоднородности, неравновесности ассоциаций. Сопоставление общего состава сосуществующих неоднородных минералов может дать лишь усредненную оценку термодинамических условий минералообразования. Применение более совершенной определительской техники, выявление одновременно образовавшихся зон сосуществующих минералов и установление их состава дают возможность проследить изменение распределения компонентов между минералами и, таким образом, термодинамические условия разных этапов их образования или изменения.

Термодинамические условия образования горных пород Украинского щита (УЩ) обсуждались во многих работах [4, 5, 10, 16, 31, 36, 40, 58, 59, 80, 81 и др.]. Появление нового минералогического материала, накопление и уточнение сведений о термодинамике минералов, прогресс в методике термодинамического анализа минеральных равновесий позволяют с новых позиций рассмотреть этот вопрос.

#### О ПРИРОДЕ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ЖЕЛЕЗОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ СИЛИКАТАХ

При анализе распределения компонентов между минералами возникает вопрос, насколько результаты химического анализа отражают химическую характеристику минерала при минералообразовании. Это прежде всего относится к трехвалентному железу, которое могло возникнуть при окислении катионов  $Fe^{2+}$  после образования минерала даже при подготовке его к химическому анализу.

Попытаемся определить природу трехвалентного железа, которое установлено анализом в пироксенах, роговых обманках, биотитах и гранатах, сосуществующих в породах УЩ, на основе анализа распределения компонентов.

Если при минералообразовании в сосуществующих минералах  $\alpha$  и  $\beta$  находилось трехвалентное железо, распределение катионов  $Fe^{3+}$  и Al между ними регулировалось константой равновесия с коэффициентом распределения

$$K_D = (Fe^{3+}/Al)^\alpha : (Fe^{3+}/Al)^\beta.$$

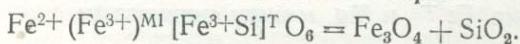
Можно показать, что даже при значительном различии внутрикристаллического распределения  $Fe^{3+}$  и Al должна существовать закономерная связь между отношениями  $(Fe^{3+}/Al)$  в сосуществующих минералах. Эта связь может быть нарушена при окислении двухвалентного железа.

При анализе сведений о сосуществующих минералах из высокометаморфизованных пород УЩ намечается некоторая корреляция между отношениями  $Fe^{3+}/Al$  в биотите и роговой обманке, роговой обманке и клинопироксене из большинства парагенезисов (рис. 63). Величины  $K_D$  (*БиРо*) и  $K_D$  (*РоМн*) в парагенезисах из пород Побужья близки к 0,5, а величины  $K_D$  (*БиМн*) в парагенезисах

из пород Приазовья близки к 0,3—0,4. Согласование этих величин, связанных соотношением  $K_D(\text{БуMn}) = K_D(\text{БуPo}) \cdot K_D(\text{PoMn})$ , свидетельствует о закономерном распределении  $\text{Fe}^{3+}$  и Al между минералами этих парагенезисов, которое в основном обусловлено вхождением трехвалентного железа в структуру минералов при их образовании и равновесным распределением  $\text{Fe}^{3+}$  и Al. Наличие в этих минералах трехвалентного железа, возникшего позднее в результате окисления двухвалентного железа, возможно, но у большинства сосуществующих пар минералов его количество не может полностью исказить характерное для условий минералообразования соотношение величин  $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}$  в этих минералах со сравнительно высоким содержанием первичного трехвалентного железа.

Закономерное распределение  $\text{Fe}^{3+}$  и Al между клинопироксеном и гранатом, между клино- и ортопироксеном не обнаружено. По-видимому, значительная часть трехвалентного железа, которое определено химическим анализом в ортопироксенах и гранатах, возникла при окислении двухвалентного железа или связана с их загрязненностью.

Сведения о парагенезисе ортопироксена с магнетитом и кварцем также можно использовать для проверки предположения о вторичном происхождении большей части трехвалентного железа в ортопироксене. Вхождение трехвалентного железа в ортопироксен, по-видимому, происходит по схеме  $\text{Fe}_{\text{M1}}^{2+} + \text{Si}_{\text{T}} = \text{Fe}_{\text{M1}}^{3+} + \text{Fe}_{\text{T}}^{3+}$  с образованием ферричермакитового компонента  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})^{\text{M1}}[\text{Fe}^{3+}\text{Si}]^{\text{T}}\text{O}_6$ . Этот компонент связан с компонентами магнетита и кварца соотношением



Так как константа этого равновесия

$$K = a^{-1}_{\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{SiO}_2}$$

постоянна при определенных *PT*-условиях, ортопироксены, ассоциирующие с кварцем и магнетитом и возникшие при одинаковых *PT*-условиях, должны характеризоваться одинаковой активностью

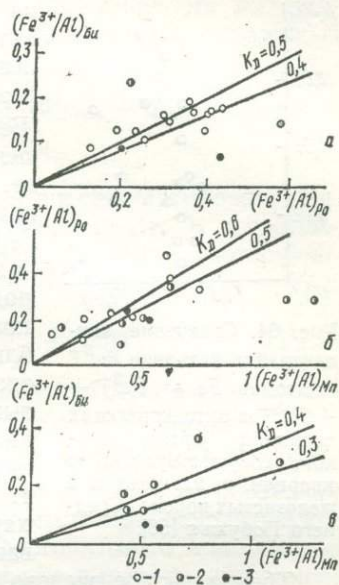


Рис. 63. Распределение  $\text{Fe}^{3+}$  и Al между роговой обманкой и биотитом (а), роговой обманкой и клинопироксеном (б), биотитом и клинопироксеном (в) в горных породах Среднего Побужья (1), Приазовья (2) и Приднестровья (3)

ферричермакитового компонента. Согласно модели локально электронейтрального раствора, активность этого компонента выражается формулой

$$a_{\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{SiO}_6} = \gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{SiO}_6} \cdot (M^{3+})_T \cdot \left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{M^{2+}}\right)_{M_2} \cdot \left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{M^{3+}}\right)_{M_1} \cdot \left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{M^{3+}}\right)_T,$$

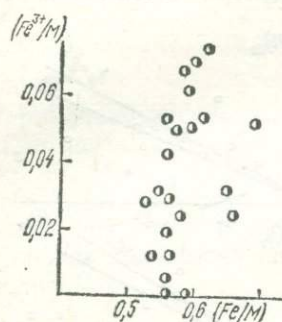


Рис. 64. Сравнение концентрации катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и атомов  $\text{Fe} \approx \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях ортопироксенов, сосуществующих с кварцем и магнетитом в железистых породах Среднего Побужья [59]

из которой следует, что при постоянстве активности ферричермакита увеличение железистости ортопироксена должно сопровождаться уменьшением величины  $\{\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al})\}_{M_1} \cdot (\text{Fe}^{3+})_T$ , т. е. уменьшением содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в ортопироксене. При постоянной железистости и глиноземистости ортопироксена содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в нем должно быть постоянно. Однако в ортопироксенах из железистых пород Среднего Побужья, ассоциирующих с кварцем и магнетитом, которые имеют близкую железистость, содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  значительно изменяется (рис. 64). Это указывает на то, что установленное химическим анализом трехвалентное железо возникло после образования ортопироксена, т. е. оно имеет вторичную природу и не характеризует условия минералообразования.

Трехвалентное железо, которое содержалось в минерале при условиях его образования, не должно учитываться при анализе распределения  $\text{Fe}^{2+}$  и Mg между минералами. Объединение катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при расчете коэффициента распределения искажает его величину и делает несопоставимыми значения  $K_D$  при различии окислительных условий, однако уменьшает их разброс при окислении части катионов  $\text{Fe}^{2+}$  после образования минералов.

## ТЕМПЕРАТУРА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

### Распределение $\text{Fe}^{2+}$ и Mg между силикатами

Чувствительными геотермометрами являются парагенезисы граната с другими железомagneзиальными минералами, такими, как биотит и кордиерит. При анализе распределения компонентов эти минералы в первом приближении рассматриваются как идеальные твердые растворы [122, 152, 214, 249], хотя отклонение их от идеальности может сильно влиять на оценки температур. Величина коэффициента распределения при неидеальности минералов  $\alpha$  и  $\beta$

выражается уравнением

$$\begin{aligned} \ln K_D(\alpha\beta) &= \ln [(Fe^{2+}/Mg)_{\alpha} : (Fe^{2+}/Mg)_{\beta}] = \\ &= \ln K - \ln (\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})_{\alpha} + \ln (\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})_{\beta}. \end{aligned} \quad (VI.1)$$

Если природные гранаты рассматривать как четырехкомпонентную систему (Fe, Mg, Ca, Mn)  $Al_{2/3}SiO_4$ , то в приближении регулярного раствора отношение коэффициентов активности железистого и магнезиального компонентов можно выразить с помощью параметров смешения  $W = W^G$ :

$$\begin{aligned} RT \ln (\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})_{\Gamma p} &= W_{FeMg} (N_{Mg} - N_{Fe}) + (W_{FeCa} - W_{MgCa}) N_{Ca} + \\ &+ (W_{FeMn} - W_{MgMn}) N_{Mn}. \end{aligned}$$

При близком содержании гроссулярового и спессартинового компонентов в гранате и постоянстве отношения  $(\gamma_{Fe}/\gamma_{Mg})_{\beta}$  в сосуществующем минерале  $\beta$  коэффициент распределения в изотермических условиях является линейной функцией разности  $N_{Fe} - N_{Mg}$ :

$$\ln K_D \approx \frac{W_{FeMg}}{RT} (N_{Fe} - N_{Mg}) + \text{const}. \quad (VI.2)$$

Биотиты представляют собой многокомпонентную взаимную систему. Если в качестве компонентов биотита выбрать аннит  $KFe_3^{2+} \cdot [AlSi_3]O_{10}(OH)_2$ , флогопит  $KMg_3 [AlSi_3]O_{10}(OH)_2$ , биотит К  $(Fe^{2+}Al) \cdot [Al_2Si_2]O_{10}(OH)_2$  и биотит К  $(Fe^{2+}Ti) [AlSi_3]O_{10}(OH)_2$ , то, обозначая эти компоненты цифрами 1, 2, 3 и 4 соответственно, отношение коэффициентов активности аннитового и флогопитового компонентов в приближении регулярного раствора можно выразить уравнением

$$RT \ln (\gamma_1/\gamma_2)_{Би} = W_{12} (N_2 - N_1) + (W_{13} - W_{23}) N_3 + (W_{14} - W_{24}) N_4. \quad (VI.3)$$

Корреляция между величинами  $K_D$  и соответствующими характеристиками состава минералов, в частности числом атомов Al или Ti в формульной единице биотита, разностью компонентов  $(N_{Fe} - N_{Mg})$  в гранате, позволяет судить о функциях смешения этих твердых растворов.

### Парагенезис гранат + биотит

Так как функции смешения гранатов, содержащих гроссуляровый и спессартиновый компоненты, установлены недостаточно надежно, для того, чтобы уменьшить число параметров, от которых зависит биотит-гранатовое равновесие, рассматриваем только парагенезисы из пород УЩ с гранатом, бедным кальцием и марганцем (табл. 8 и 9).

Для анализа распределения  $Fe^{2+}$  и Mg между гранатом и биотитом в породах УЩ используем коэффициент распределения в виде  $K_D(\Gamma p Би) = (Fe/Mg)_{\Gamma p} : (Fe/Mg)_{Би}$ . Хотя объединение катионов

Таблица 8. Характеристика и температура образования гранат-биотитового парагенезиса в гнейсах и сланцах УЩ

Но- мер	Номер образца	<i>Гр</i>		<i>Би</i>		$\ln K_D$ ( <i>ГрБи</i> )	$t^\circ, \text{C}$		$\ln \frac{K(VI.9)}{f_{H_2O}}$
		$N_{Fe} - N_{Mg}$		Al	Ti		$t_1$	$t_2$	
1	12530/2175	0,80	1,66	0,04	1,73	600	610	—	
2	11509/239	0,72	1,67	0,08	1,83	570	580	—	
3	11508/141	0,72	1,78	0,05	2,00	530	510	—	
4	11967/153	0,65	1,77	0,09	1,36	700	680	1,87	
5	11565/131	0,56	1,89	0,12	1,36	700	650	2,06	
6	12047/235	0,55	1,82	0,15	1,30	730	690	1,51	
7	204/7	0,58	1,63	0,09	1,33	720	740	—	
8	207/1	0,29	1,58	0,20	1,17	770	810	—	
9	3183	0,37	1,76	0,11	1,13	790	770	3,44	
10	3928	0,40	1,80	0,18	1,13	790	760	2,74	
11	2234	0,35	1,68	0,16	1,09	800	810	2,86	
12	2262	0,27	1,61	0,27	1,11	800	830	2,78	
13	3914	0,45	1,67	0,24	1,14	780	790	3,36	
14	416	0,24	1,61	0,17	1,25	740	770	—	
15	402	0,42	1,58	0,27	1,05	820	860	—	
16	344	0,51	1,56	0,15	1,35	710	750	—	
17	110	0,61	1,65	0,07	1,39	700	710	1,54	
18	111	0,61	1,81	0,14	1,53	650	620	2,00	
19	3276	0,48	1,89	0,15	1,31	720	670	2,91	
20	3280	0,45	1,53	0,23	1,20	760	810	3,05	
21	3643	0,40	1,44	0,30	1,06	820	900	2,11	
22	3087	0,34	1,42	0,22	1,41	690	770	3,36	
23	3128	0,23	1,55	0,15	1,35	710	750	3,17	
24	3551	0,40	1,25	0,22	1,32	720	850	2,10	
25	3836a	0,21	1,41	0,23	1,33	720	800	3,14	
26	2100	0,57	1,49	0,15	1,78	580	640	—	
27	2099-a	0,49	1,39	0,31	1,43	680	770	—	
28	74/1	0,56	1,88	0,25	1,32	720	670	—	
29	140/1	0,57	1,48	0,14	1,52	650	720	—	
30	136/1	0,23	1,50	0,24	1,29	730	790	—	
31	222/2	0,25	1,48	0,24	1,35	710	770	—	
32	Б 15	0,29	1,38	0,25	1,20	760	860	—	
33	202/1	0,46	1,35	0,24	1,40	690	790	—	
34	172	0,59	1,94	0,20	0,94	870	790	—	
35	172/15	0,59	1,89	0,21	1,04	830	760	—	

Примечание. 1—3 — сланцы, 4—35 — гнейсы. 1—8 — центральная часть УЩ [4] (1 — Криворожский район, 2, 3 — Родионовский участок, 4 — Овнянский участок, 5 — Березневатский участок, 6 — Новосародубский участок, 7—8 — с. Чечелевка); 9—12 — Орехово-Павлоградская зона, Васильковский участок [17]; 13—18 — Западное Приазовье (13 — Драгунский участок [17]; 14—16 — бассейн Токмака [77]; 17, 18 — Куксунгурское железорудное месторождение [26]; 19—25 — Среднее Побужье [17] (19—20 — Грушковский участок, 21—23 — Кошаро-Александровский участок, 24 — участок Станиславчик, 25 — Соломневский участок); 26, 27 — Верхнее Побужье [80]; 28—35 — Приднестровье [10] (34, 35 — окрестности г. Могилева-Подольского). Температуры:  $t_1$  — по [249],  $t_2$  — по уравнению (VI.6).

$Fe^{2+} + Fe^{3+} = Fe$  не вполне корректно, но именно такое выражение коэффициента распределения применялось при калибровках гранат-биотитового геотермометра [122, 152, 249]. По величине  $K_D$  (*ГрБи*) (рис. 65, а) гнейсы УЩ, относимые к гранулитовой и верхам амфиболитовой фаций, образовались в интервале температур

Таблица 9. Характеристика и температура образования гранат-биотитового парагенезиса в гранитоидах УЩ

Номер	Номер образца	Гр		Бу		$\ln K_D$ (ГрБу)	$t^\circ, \text{C}$	
		$N_{\text{Fe}} - N_{\text{Mg}}$	Al	Ti	$t_1$		$t_2$	
1	110/59	0,66	1,80	0,16	1,62	630	600	
2	109/59	0,66	1,76	0,18	1,58	640	620	
3	1	0,57	1,68	0,15	1,39	700	700	
4	206	0,58	1,76	0,19	1,37	700	680	
5	2096	0,58	1,61	0,20	1,42	690	710	
6	101/59	0,59	1,79	0,15	1,30	730	700	
7	103/59	0,58	1,77	0,15	1,32	720	700	
8	105/59	0,55	1,53	0,25	1,53	650	700	
9	602	0,50	1,58	0,25	1,24	750	780	
10	2		1,67	0,28	1,32	720	730	
11	3	0,25	1,48	0,28	1,38	700	760	
12	28—70	0,35	1,58	0,26	1,30	730	760	
13	18—70	0,23	1,45	0,33	1,27	740	810	
14	14—70	0,24	1,40	0,34	1,27	740	830	
15	9/60	0,47	1,54	0,30	1,39	700	740	
16	5/60	0,40	1,48	0,30	1,34	710	780	
17	112/59	0,45	1,50	0,25	1,40	690	750	
18	523a	0,40	1,61	0,26	1,01	840	870	
19	43/61	0,73	1,74	0,24	1,57	640	630	
20	1—67	0,71	1,39	0,23	1,41	690	780	
21	50	0,71	1,37	0,23	1,72	600	680	
22	39	0,71	1,45	0,23	1,54	650	720	
23	44	0,67	1,83	0,12	1,28	730	690	
24	60	0,60	1,70	0,22	1,16	780	780	
25	56	0,71	1,57	0,23	1,50	660	700	
26	6	0,75	1,46	0,22	1,80	580	640	
27	172/18	0,70	1,91	0,21	1,22	750	820	

Примечание. 1—14—чудново-бердичевские граниты, Верхнее Побужье (1, 2—с. Райки [8]), 3—с. Галиевка [71a], 4—5—с. Жежелев [4—наши данные, 5—[80]; 6, 7—с. Подоляны [80]; 8—с. Чудиновцы [80]; 9—с. Супрунов [80]; 10—с. Соломирка [71a]; 11, 12—с. Писаревка (11—[71a], 12—наши данные); 13, 14—с. Иванов (наши данные); 15—19—побужские граниты, Верхнее Побужье [80], 20—26—новоукраинские гранитоиды [16]; 27—гранит окрестности г. Могилева-Подольского [10]. Температуры:  $t_1$ —по [249],  $t_2$ —по уравнению [VI.6].

650—800° С, согласно калибровке А. Б. Томпсона [249], и этот температурный интервал еще больше, по калибровке Дж. Ферри и Ф. Спира [122]. Величина  $K_D$  (ГрБу) в чудново-бердичевских и побужских гранитах указывает на температуры от 620 до 750° С (рис. 66, а). В новоукраинских гранитах величина  $K_D$  (ГрБу) соответствует значительному температурному интервалу — 580—780° С.

Учет неидеальности минералов позволяет внести коррективы в оценки температур и дает возможность проверить надежность сведений о функциях смешения. При неидеальности смешения  $\text{Fe}^{2+}$  и Mg в гранатах изотермы на рис. 65, а и 66, а, согласно уравнению (VI.2), должны иметь угловой коэффициент, равный величине  $W_{\text{FeMg}}^{Гр}$ /RT. Эти изотермы при величине  $W_{\text{FeMg}}$ , определенной И. Гангули [12], показаны пунктирными наклонными линиями.



Такая характеристика функций смешения гранатов приводит к явно неприемлемому выводу о чрезвычайно низких ( $< 500^\circ\text{C}$ ) температурах образования относящихся к гранулитовой фации гнейсов Приднестровья, Кошаро-Александровского участка на Среднем Побужье и чудново-бердичевских гранитов. Напротив, более высокие оказываются оценки температур образования гнейсов Куксун-

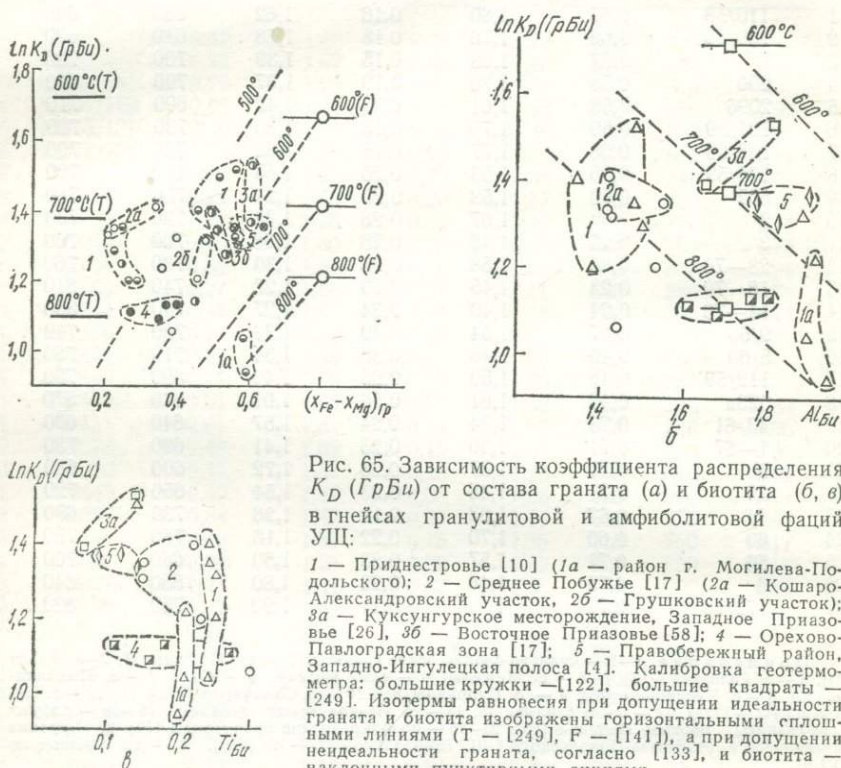


Рис. 65. Зависимость коэффициента распределения  $K_D$  (ГрБт) от состава граната (а) и биотита (б, в) в гнейсах гранулитовой и амфиболитовой фаций УЩ:

1 — Приднестровье [10] (1а — район г. Могилева-Польдовского); 2 — Среднее Побужье [17] (2а — Кошаро-Александровский участок, 2б — Грушковский участок); 3а — Куксунгурское месторождение, Западное Приазовье [26], 3б — Восточное Приазовье [58]; 4 — Орехово-Павлоградская зона [17]; 5 — Правобережный район, Западно-Ингулецкая полоса [4]. Калировка геотермометра: большие кружки — [122], большие квадраты — [249]. Изотермы равновесия при допущении идеальности граната и биотита изображены горизонтальными сплошными линиями (Т — [249], F — [141]), а при допущении неидеальности граната, согласно [133], и биотита — наклонными пунктирными линиями

гурского месторождения и Правобережного района, относящихся к амфиболитовой фации, гранитов кировоградско-житомирского комплекса и даже сланцев центральной части УЩ.

Вместе с тем противоположное допущение о близости железомagneзиальных гранатов и биотитов к идеальности приводит к более приемлемым соотношениям температур образования пород разных фаций. Однако при этом температурные интервалы разных фаций перекрываются. В частности, в упомянутых выше гнейсах, относящихся к гранулитовой и амфиболитовой фациям, коэффициент распределения  $K_D$  (ГрБт) соответствует температуре около  $700^\circ\text{C}$ , согласно калировке А. Б. Томпсона. На значительно более высокие температуры метаморфизма ( $800^\circ\text{C}$  и выше) указывают величины  $K_D(\text{GrBt})$  в гнейсах Васильковского участка Орехово-Павлоградской

полосы и в гнейсах окрестностей г. Могилева-Подольского. Однако повышенные температуры метаморфизма последних не подтверждаются показаниями гранат-кордиеритового геотермометра. Но биотиты этих гнейсов имеют повышенное содержание глинозема (рис. 65, б), и в этом можно видеть причину малой величины  $K_D$  (ГрБи).

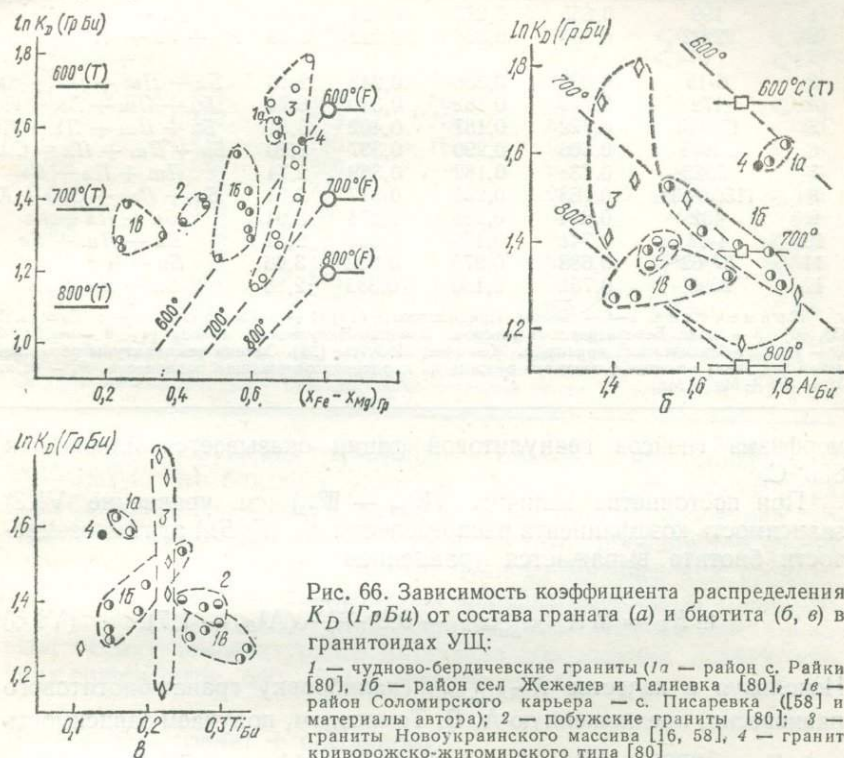


Рис. 66. Зависимость коэффициента распределения  $K_D$  (ГрБи) от состава граната (а) и биотита (б, в) в гранитоидах УЩ:

1 — чудновско-бердичевские граниты (1а — район с. Райки [80], 1б — район сел Жежелев и Галиевка [80], 1в — район Соломирского карьера — с. Писаревка ([58] и материалы автора); 2 — побужские граниты [80]; 3 — граниты Новоукраинского массива [16, 58], 4 — гранит криворожско-житомирского типа [80]

Если допустить, что относящиеся к гранулитовой фации гнейсы Приднестровья, Кошаро-Александровского и Васильковского участков (см. рис. 65, б) образовались в близких температурных условиях, изотермическая зависимость между коэффициентом распределения  $K_D$  (ГрБи) и числом атомов Al в формульной единице биотита выражается уравнением

$$\ln K_D (\text{ГрБи}) = -0,8 \text{Al} + \text{const.} \quad (\text{VI.4})$$

Калибровку гранат-биотитового геотермометра, предложенную разными авторами, видимо, следует относить к равновесию граната и биотита с числом атомов Al в формульной единице, близким к 1,7, как наиболее характерному для метаморфических пород [152]. В этом случае, по калибровке А. Б. Томпсона с учетом корреляции между  $K_D$  (ГрБи) и глиноземистостью биотита, температура мета-

Таблица 10. Условия образования парагенезиса  $Gr + Корд + Сил + Кв$  в по

Номер	Номер образца	$Gr$		$Корд$		Прочие сосуществующие минералы
		$Fe/M_1$	$Mg/M_1$	$Fe/M_2$	П.п.п., масс. %	
1	199	0,655	0,295	0,224	4,03	$Би + Пш + Пл$
2	222/2	0,601	0,334	0,222	3,00	$Рп + Би + Пш + Пл +$ $+ Кв$
3	Б-15	0,629	0,336	0,242	2,16	$Би + Пш + Пл + Кв$
4	172	0,779	0,182	0,349	6,74	$Би + Пш + Пл + Кв$
5	172/15	0,772	0,187	0,402	3,81	$Би + Пш + Пл + Кв$
6	С 10/1	0,666	0,290	0,337	3,70	$Би + Пш + Пл + Сил$
7	2323	0,738	0,182	0,369	2,74	$Пш + Пл + Кв$
8	11565/131	0,763	0,206	0,312	2,81	$Би + Пш + Сил + Кв$
9	402	0,684	0,268	0,274	3,01	$Би + Пл + Кв$
10	4-67	0,741	0,199	0,358	2,52	$Би + Пш + Кв$
11	87/62	0,688	0,275	0,332	3,66	$Би + Пш + Кв$
12	2096	0,761	0,180	0,383	2,86	$Би + Пл + Кв$

Примечание. 1—6— гнейсы, Приднестровье [10] (1 — с. Скалополь, 2 — с. Саинка, 3 — [58, 66]; 8 — гнейс, Березневатский участок, Западно-Ингулецкая полоса [4]; 9 — гнейс, За-12 — чудново-бердичевский гранит, с. Жежелев, Побужье [80]. Оценка температуры образования ления без учета влияния флюидного режима на кордиеритсодержащие равновесия,  $P_1$  — то же  $M_2 = (Fe + Mg + Mn)$ .

морфизма гнейсов гранулитовой фации оказывается близкой к  $800^\circ C$ .

При постоянстве величины ( $W_{13} - W_{23}$ ) (см. уравнение VI.3) зависимость коэффициента распределения  $K_D$  ( $GrBi$ ) от глиноземистости биотита выражается уравнением

$$\ln K_D = \ln K_{D(A_{Bi}=1,7)} - 0,8 \frac{1073}{T} (A_{Bi} - 1,7). \quad (VI.5)$$

Используя в качестве  $K_{D(A_{Bi}=1,7)}$  калибровку гранат-биотитового равновесия, предложенную А. Б. Томпсоном, получаем зависимость

$$\ln K_D = [2739 + 0,234 (P - 0,1) - 858,4 (A_{Bi} - 1,7)]/T - 1,56. \quad (VI.6)$$

Согласно такой калибровке геотермометра (см. рис. 65, б), гнейсы амфиболитовой фации УЩ образовались при температурах  $650-700^\circ C$ , а гнейсы гранулитовой фации при более высоких температурах — в среднем около  $800^\circ C$ . Учет зависимости  $K_D$  от глиноземистости биотита значительно повышает оценки температур метаморфизма гнейсов Среднего Побужья и Приднестровья, за исключением гнейсов окрестности г. Могилева-Подольского.

По предлагаемым изотермам более определенно выявляется высокая температура образования чудново-бердичевских гранитов района Соломирского карьера в Верхнем Побужье ( $740-830^\circ C$ ) по сравнению с расположенными севернее гранитами сел Жежелева и Галиевки (примерно  $700^\circ C$ ) и особенно с. Райки ( $600-620^\circ C$ ).

родах УЩ

$G \ln \frac{(Fe/M_1)_{Гр}}{(Fe/M_2)_{Корд}}$	$\ln K_D$ ( $Fp$ Корд)	$t^{\circ}, G$		$\frac{P_{H_2O}}{P}$	$P_1$ (МПа)	$P_2$ (МПа)
		$Fp$ Корд	$Гр$ Бу			
6,4	2,03	680	—	0,3	≤ 530	≤ 620
6,0	1,84	750	770	0,3	≤ 540	≤ 630
5,8	1,77	780	860	0,3	≤ 540	≤ 630
4,8	2,07	670	790	0,6	≤ 470	≤ 600
3,9	1,81	760	760	0,6	≤ 420	≤ 550
4,1	1,51	890	—	0,3	450	540
4,1	1,92	720	710	0,3	≤ 430	≤ 560
5,3	2,10	660	650	0,6	480	610
5,5	1,90	730	860	0,3	≤ 510	≤ 600
4,4	1,89	730	—	0,3	≤ 460	≤ 550
4,4	1,61	840	—	0,3	≤ 460	≤ 550
4,1	1,92	720	710	0,6	≤ 430	≤ 560

с. Катюжаны, 4, 5 — р. Могилев-Подольский, 6 — с. Болганы; 7 — гнейс, Побужье, с. Лозоватка падное Приазовье, р. Токмак [58, 66]; 10, 11 — гнейсы, Восточное Приазовье, р. Кальчик [58, 66]; парагенезисов:  $Гр + Корд$  по [249],  $Гр + Бу$  — по уравнению (VI.6).  $P_1$  — оценка общего давления с учетом этого влияния,  $P_{H_2O}/P$  — предполагаемый флюидный режим.  $M_1 = (Fe + Mg + Ca + Mn)$ ,

Образование побужских гранитоидов происходило при температурах 740—780° С, что близко к условиям образования гранитоидов района Соломирского карьера. Более явно, чем при использовании геотермометра без учета глиноземистости биотита, проявляется увеличение содержания титана в биотите чудново-бердичевских гранитоидов при повышении температуры минералообразования (см. 6б, в). Учет зависимости  $K_D$  от глиноземистости биотита несколько уменьшает оценку температурного интервала образования новоукраинских гранитоидов (640—780, в среднем 750° С).

### Парагенезис гранат + кордиерит

В значительной части изученных пород, содержащих гранат-кордиеритовый парагенезис (табл. 10), кордиериты изменены, о чем можно судить по установленному химическим анализом высокому содержанию летучих (п.п.п.), которое зачастую превышает 3 мас. %. По-видимому, это изменение — причина значительного разброса величин  $K_D$  ( $Гр$ Корд) в породах, образованных при близких температурах. Как и при анализе гранат-биотитового равновесия, допущение об идеальности железомagneзиальных гранатов приводит к приемлемым оценкам в противовес допущению о значительном положительном отклонении их от идеальности.

По калибровке геотермометра А. Б. Томпсона [249], большинство гнейсов и гранитоидов УЩ с парагенезисом  $Гр + Корд + Пш + Kв$  образовалось в интервале температур 660—780° С (рис. 67, табл. 10). Температуры метаморфизма гнейсов окрестностей г. Могилева-Подольского близки (или несколько ниже) к температурам

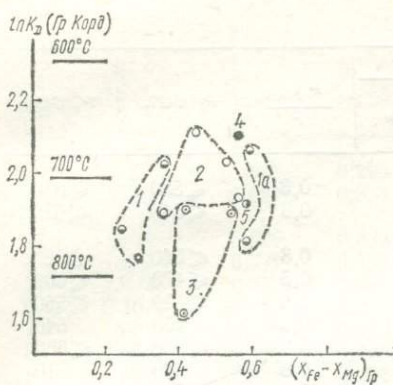


Рис. 67. Зависимость коэффициента распределения  $K_D$  ( $GrKord$ ) от состава граната в породах УЩ.

Гнейсы: 1 — Приднестровье [10] (1а район г. Могилев-Подольска), 2 — Побужье [53, 61], 3 — Приазовье [58, 66], 4 — Западно-Ингулецкая полоса [4], 5 — чудново-бердичевские граниты [80]. Калибровка геотермометра — по [249]

ся от системы  $CaSiO_3 - FeSiO_3 - MnSiO_3$ , что позволяет использовать состав клинопироксена для оценки температур метаморфизма. Однако при этих сравнительно невысоких температурах отношение  $Ca/(Ca + Fe^{2+} + Mg)$  в клинопироксенах изменяется мало, и поэтому на показания геотермометра сильно влияют погрешности химического анализа, а также то, какая природа приписывается трехвалентному железу в клинопироксенах и как учитываются другие дополнительные компоненты.

Состав клинопироксенов в метаморфических породах Среднего Побужья и Мариупольского месторождения в Приазовье свидетельствует о близких температурах их образования (рис. 68). Если в качестве характеристики клинопироксенов использовать отношения  $Ca/(Ca + Fe^{2+} + Mg)$  и  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ , предполагая первичную природу трехвалентного железа, то, по калибровке М. Росса и Дж. С. Хюбнера [226], температуры метаморфизма были близки к 700—800°С (рис. 69). Слишком большой температурный интервал, в который попадают

метаморфизма гнейсов гранулитовой фации других участков Приднестровья. Гранат-кордиеритовый геотермометр указывает на такое же соотношение температур образования гнейсов Приднестровья, а также других районов, как и гранат-биотитовый геотермометр с учетом глиноземности биотита. У большей части парагенезисов  $Gr + Kord + Bi$  показания этих геотермометров достаточно хорошо огласуются (см. табл. 10).

### Двупироксеновый геотермометр

Состав сосуществующих пироксенов в породах гранулитовой фации УЩ [59] мало отклоняет-

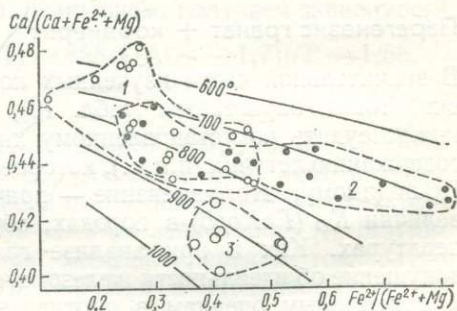


Рис. 68. Температуры образования двупироксенового парагенезиса в породах Среднего Побужья (1), Мариупольского железорудного месторождения в Приазовье (2), Коростенского массива (3), по геотермометру М. Росса и И. С. Хюбнера [226]

оценки температур метаморфизма Мариупольского месторождения (650—900° С), свидетельствует о ненадежности единичного определения температуры этим геотермометром. Если при расчете использовать отношения  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mg})$  и  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ , предполагая образование большей части катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в клинопироксенах в результате окисления двухвалентного железа, оценки температур возрастают примерно на 100° С (см. рис. 69). Применение калибровки Б. Г. Яковлева и др. [59] приводит к еще более высоким температурам минералообразования.

В габброидах коростенского интрузивного комплекса состав клинопироксенов также близок к системе  $\text{CaSiO}_3 - \text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3$  [59]. Высокое содержание энстатит-ферросилитового компонента определенно указывает на значительно более высокие температуры образования этих пород (880—970° С, по [226], или 950—1020° С, по [59]). Таким образом, при статистическом подходе по двупироксеновому геотермометру можно определить соотношение между температурами минералообразования, но оценки температур весьма приближенны и зависят от наличия дополнительных компонентов и методики расчета.

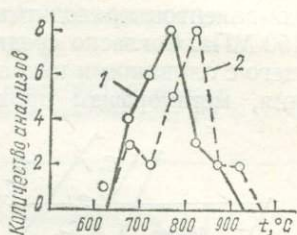


Рис. 69. Оценки температур минералообразования по геотермометру М. Росса и И. С. Хюбнера [226] в породах Мариупольского железорудного месторождения при допущении первичной (1) и вторичной (2) природы трехвалентного железа в пироксенах

## ДАВЛЕНИЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

### Железистый ортопироксен как геобарометр

В метаморфических и магматических породах УЩ встречены ортопироксены высокой железистости, иногда в парагенезисе с оливином и кварцем, которые могут служить показателями давлений.

В горных породах Мариупольского железорудного месторождения, которые относятся к гранулитовой фации, встречен парагенезис  $[\text{Ol} + \text{Pn} + \text{Kv} + \text{Mn} + \text{Gr}]$ , который является дивариантным в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и фазы которого имеют фиксированный состав при каждом значении  $PT$ -условий. Фазовые границы в этой системе при условиях образований пород этого месторождения можно наметить по минералогическим данным (рис. 70).

В. И. Фонарев и Г. Я. Корольков [76] по отношению  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  в ортопироксенах этого месторождения, принимая температуры метаморфизма равными 750° С, определили давление метаморфизма железистых пород Приазовья (650—710 МПа). Расчет опирался на экспериментально установленную ими  $PT$ -зависимость состава оливина и ортопироксена в равновесии с кварцем в системе  $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ . Однако из-за наличия  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$  в ортопироксе-

нах содержание ферросилитового компонента, в качестве которого можно принять отношение  $Fe/(Fe + Mn + Mg + Ca + Al^M)$ , значительно меньше отношения  $Fe/(Fe + Mg)$ . Учет дополнительных компонентов приводит к уменьшению оценки давления на 100—150 МПа. Согласно среднему составу ортопироксена, сосуществующего с оливином и кварцем в породах Мариупольского месторождения, метаморфизм проходил при давлении примерно 540 МПа,

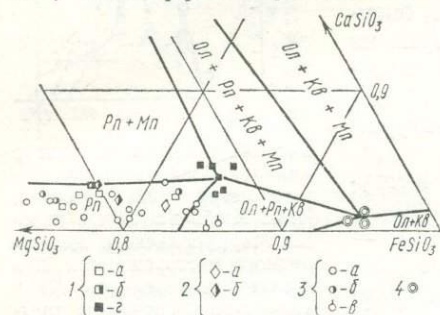


Рис. 70. Составы ортопироксенов (1—3) в парагенезисах  $Pn + Kv$  (а),  $Pn + Mn$  (б),  $Ol + Pn + Kv$  (в),  $Ol + Pn + Kv + Mn + Gr$  (г) и оливинов (4) в последнем парагенезисе в железистых породах УЩ [59] (1 — Приазовье, 2 — Орехово-Павлоградская зона, 3 — Правобережный и Криворожский районы) и фазовые равновесия в системе  $CaSiO_3 - MgSiO_3 - FeSiO_3$  при условиях метаморфизма Мариупольского железорудного месторождения в Приазовье

вым среди метаморфических пород амфиболитовой фации в Правобережном и эпидот-амфиболитовой фации в Криворожском районах. Содержание ферросилита в ортопироксенах этих пород указывает на давления 510—530 МПа (табл. 11, рис. 71).

Для определения термодинамических условий образования парагенезиса оливин + ортопироксен + кварц по константе равновесия  $\Phi a + Kv = \Phi c$

$$K = a_{Fe_2Si_2O_6} \cdot a_{Fe_2SiO_4}^{-1} \cdot a_{SiO_2}^{-1}$$

необходимо оценить активности  $a_{Fe_2Si_2O_6}$  и  $a_{Fe_2SiO_4}$  в минералах. Согласно модели локально электронейтрального раствора, активность ферросилитового компонента в ортопироксене выражается уравнением

$$a_{Fe_2Si_2O_6} = \gamma_{Fe_2Si_2O_6} \cdot m_{M_2^{2+}Si_2O_6} \cdot \left( \frac{Fe^{2+}}{M^{2+}} \right)_{M_2} \cdot \left( \frac{Fe^{2+}}{M^{2+}} \right)_{M_1},$$

где  $m_{M_2^{2+}Si_2O_6}$  — общее число электронейтральных группировок  $M_2^{2+}Si_2O_6$  в формульной единице ортопироксена, которое может быть

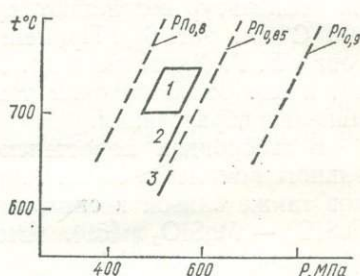


Рис. 71. Условия образования железистых пород УЩ:

1 — Мариупольское месторождение Приазовья, 2 — Правобережный район, участок Артемовский, 3 — Криворожский район, Центрально-Аниновская полоса

если температура была близка к 725° С.

Железистые породы с парагенезисом  $Ol + Pn + Kv$  обнаружены Р. Я. Белевце-

принято равным доле катионов  $M^{2+}$  в октаэдрических позициях  $M1$ . Близость активности ферросилитового компонента  $a_{Fe_2SiO_4}$  в ортопироксенах  $(Fe, Mg) SiO_3$  к его мольной доле и малое содержание трехвалентных катионов в рассматриваемых ортопироксенах делают приемлемым применение упрощенного выражения

$$a_{Fe_2Si_2O_6} = \gamma_{Fe_2Si_2O_6} (1 - M_{M1}^{3+}) \times \left( \frac{Fe^{2+}}{M^{2+}} \right)^2.$$

Аналогично для фаялитового компонента в оливине получаем

$$a_{Fe_2SiO_4} = \gamma_{Fe_2SiO_4} \times (1 - M_{M1}^{3+}) \left( \frac{Fe^{2+}}{M^{2+}} \right)^2.$$

В ортопироксене и оливине, сосуществующих с кварцем в эулизите [15] из Мариупольского месторождения, при допущении равенства  $\gamma_{Fe_2Si_2O_6} = \gamma_{Fe_2SiO_4} = 1$  эти величины активности равны  $0,989 \cdot (0,836/0,989)^2 = 0,707$  и  $0,887$  соответственно, что дает константу равновесия  $\Phi_a + K_v = \Phi_c$  около  $0,8$  ( $\ln K = -0,23$ ). Такая величина константы, согласно ее  $PT$ -зависимости (см. табл. 6), указывает на давление  $480$  и  $530$  МПа при температуре  $700$  и  $750^\circ C$  соответственно. Приближенные значения избыточных функций смешения ортопироксенов и оливинов известны. Если принять величину  $W_{MgFe}^G \approx 4$  кДж для ортопироксенов (см. рис. 30) и  $W_{MgFe}^G = 2,1$  кДж для оливинов [204, 209], расчет указывает на давление  $530$  и  $570$  МПа при температуре  $700$  и  $750^\circ C$  соответственно. Таким образом, расчет по концентрации ферросилита в ортопироксене и по константе равновесия  $\Phi_a + K_v = \Phi_c$  приводит к близким оценкам давления минералообразования.

Таблица 11. Оценка давления образования пород УЩ по составу ортопироксена в парагенезисе  $Pn + Ol + K_v$

Номер	Номер образца	$X_{Fe}^{Pn}$	$P$ , МПа
1	Д-49/18	0,830	$\geq 530$
2	1336	0,836	550
3	с 105/233	0,825	520
4	141/236	0,819	500
5	141/196	0,843	580
6	356/491	0,832	$\geq 540$
7	14187/1136	0,843	530
8	9254/6306	0,855	510

Примечание. Парагенезисы: 1, 6 —  $Pn + Ol$ , 2—5, 7, 8 —  $Pn + Ol + K_v$ . При оценке давления приняты ориентировочные температуры метаморфизма, соответствующие фациальной принадлежности пород: 1—6 — Мариупольское железорудное месторождение, Приазовье [59] (низы гранулитовой фации,  $\sim 725^\circ C$ ); 7 — Правобережный район (амфиболитовая фация,  $\sim 675^\circ C$ ); 8 — Криворожский район (верхи эпидот-амфиболитовой фации,  $\sim 625^\circ C$ ). 7, 8 — Материалы Р. Я. Белевцева

$$X_{Fe}^{Pn} = Fe/(Fe + Mg + Ca + Mn + Al^{VI})_{Pn}$$

### Парагенезис гранат + кордиерит + силлиманит + кварц

Р. Я. Белевцев [5] рассчитал  $PT$ -условия образования кордиерит-содержащих парагенезисов в породах УЩ, допуская, что присутствие воды в кордиерите не оказывает влияния на его устойчивость. Однако вхождение воды и других молекул в структуру кордиерита



существенно изменяет его термодинамические характеристики, и поэтому устойчивость кордиеритсодержащих минеральных ассоциаций значительно зависит от флюидного режима (см. гл. III).

Для определения активности компонентов кордиерита необходимо знать содержание в нем воды, углекислоты и других летучих компонентов при условиях минералообразования. Однако у значительной части анализированных кордиеритов из пород УЩ содержание летучих (табл. 10) значительно превышает их максимальное равновесное содержание при *PT*-условиях регионального метаморфизма умеренных давлений (см. рис. 24). Очевидно, это связано со вторичной гидратацией кордиерита и замещением его богатыми водой минералами. При отсутствии сведений о первичном содержании летучих компонентов в кордиерите для определения давления по парагенезису *Гр + Корд + Сил + Кв* необходимо знать флюидный режим.

В главе III показано, что при давлениях до 500—600 МПа содержание  $\text{CO}_2$  в кордиерите невелико даже при существенно углекислотном составе флюида. Напротив, вода входит в кордиерит в существенных количествах, даже если составляет меньшую часть флюида. Поэтому оценка давления равновесия значительно зависит от парциального давления воды.

При оценке давления равновесия по гранат-кордиеритовым парагенезисам (см. табл. 11) принято допущение об идеальности гранатового и кордиеритового растворов. В этом случае активности железистых компонентов в гранате  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и кордиерите  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot \{(\text{CO}_2)_m (\text{H}_2\text{O})_n \square_{1-m-n}\}$  выражаются формулами

$$a_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} = \left( \frac{\text{Fe}^{2+}}{M_1^{2+}} \right)^3,$$

$$a_{\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}} = \left( \frac{\text{Fe}}{M_2} \right)^2 \cdot (1 - m - n).$$

В парагенезисах *Гр + Корд + Сил + Кв* константа равновесия  $\text{Fe} \cdot \text{Корд} = \text{Алм} + \text{Сил} + \text{Кв}$  выражается уравнением

$$\ln K = 6 \ln [(\text{Fe}/M_1)_{\text{Гр}} : (\text{Fe}/M_2)_{\text{Корд}}] - 3 \ln (1 - m - n), \quad (\text{VI.7})$$

где  $(\text{Fe}/M)$  — относительные доли катионов Fe в кубических позициях граната и октаэдрических позициях кордиерита;  $m$  и  $n$  — числа молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно в формульной единице кордиерита. В парагенезисах без силлиманита или кварца величина константы равновесия может быть меньше правой части уравнения (VI.7), так как активности  $a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}$  и  $a_{\text{SiO}_2}$  могут быть меньше единицы.

Увеличение давления равновесия *Гр + Корд + Сил + Кв* под влиянием вхождения воды и углекислоты в кордиерит определяется формулой

$$\Delta P = - \frac{3RT \ln (1 - m - n)}{\Delta V^\circ}, \quad (\text{VI.8})$$

которая следует из уравнения (VI.7) и отражает влияние летучих компонентов кордиерита на величину константы равновесия. Наибольшее заселение полостей происходит при водном составе флюида, поэтому при  $P_{H_2O} = P$  увеличение давления равновесия  $Gr + Корд + Сил + Кв$  максимальное при данных  $P$  и  $T$  (см. рис. 26). Увели-

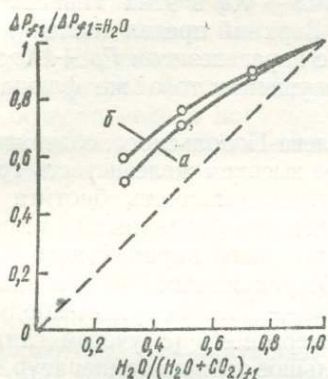


Рис. 72. Изменение давления  $\Delta P_{fл}$  равновесия  $Gr + Корд + Сил + Кв$  при водно-углекислотном составе флюида как доля этого изменения при давлении паров воды ( $P_{fл-H_2O}$ ), общем давлении 500 (а) и 600 (б) МПа и температуре 600°С

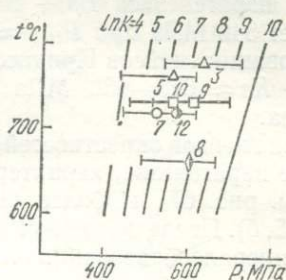


Рис. 73. Условия минерального равновесия  $Gr + Корд + Сил + Кв$  в породах УЩ. Показаны пределы оценки давления при  $P_{H_2O}$  и  $P_{CO_2}$  равном нулю (минимум) и  $P_{H_2O} = P$  (максимум). Давление (или его верхний предел в бессилиманитовых породах) рассчитано с учетом флюидного режима минералообразования. Цифры соответствуют порядковым номерам в табл. 10. Показаны изолинии константы равновесия  $Fe - Корд = Алм + Сил + Кв$  и ее значения

чение доли углекислоты во флюиде уменьшает разность  $\Delta P$  между давлением равновесия при отсутствии флюида ( $P_{fl} = 0$ ) и при равенстве давления флюида ( $P_{H_2O} + P_{CO_2}$ ) общему давлению  $P$ .

Расчет по зависимости суммарного содержания летучих в кордиерите от давления при температуре 600°С (см. рис. 27) показывает, что при соотношениях  $H_2O : CO_2$  во флюиде, равном 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3, и общем давлении 500—600 МПа разность давлений  $\Delta P$  составляет 0,9, 0,7—0,8 и 0,5—0,6 этой разности  $\Delta P_{fl=H_2O}$  при водном составе флюида (рис. 72). Следовательно, даже при низком парциальном давлении воды вхождение в кордиерит молекул воды и углекислоты значительно влияет на давление равновесия  $Gr + Корд + Сил + Кв$ .

При определении давлений гранат-кордиеритовых равновесий в породах УЩ (см. табл. 10, рис. 73) было принято, что парциальное давление воды  $P_{H_2O}$  близко к 0,3  $P$  в условиях гранулитовой фации и 0,6  $P$  в условиях амфиболитовой, причем  $P_{H_2O} + P_{CO_2} \approx P$ . Это соответствует схеме фаций В. С. Соболева и др. [69] и подтверждается приведенными ниже результатами оценки флюидного режима при метаморфизме пород УЩ. Содержание воды в кордиерите при  $P_{H_2O} = P$  определялось по уравнению (III.20).

Так как изолинии константы равновесия  $Корд = Алм + Сил +$

+  $K_v$  имеют незначительную величину ( $\partial P/\partial T$ ), результаты расчета давления мало зависят от погрешностей оценки температуры.

Гранат-кордиеритовый геотермометр, видимо, завышает температуру метаморфизма силлиманитсодержащих гнейсов с. Болганы в Приднестровье. Если принять ее равной  $750^\circ\text{C}$ , давление образования парагенезиса  $Gr + Корд + Сил + K_v$  в этих гнейсах составляет 540 МПа при  $P_{H_2O} \approx 0,3 P$ . Верхний предел давления при образовании гнейсов Приднестровья с парагенезисом  $Gr + Корд + Пш + K_v \approx 620-630$  МПа при допущении того же флюидного режима.

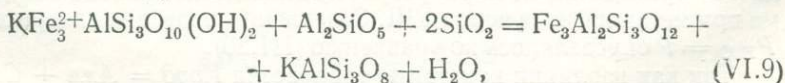
Для гнейсов окрестностей г. Могилева-Подольского, содержащих тот же парагенезис, характерна более высокая железистость граната (см. рис. 67) и более высокая глиноземистость биотита (см. рис. 65, б). Последнее может быть следствием более низких температур минералообразования или более высокого парциального давления воды, как было показано А. А. Маракушевым [44] при анализе условий равновесия  $Корд + Би + Пш + K_v$ . Как гранат-кордиеритовый, так и гранат-биотитовый геотермометр (с учетом глиноземистости биотита) указывают на небольшое отличие температур метаморфизма этих пород и других гнейсов гранулитовой фации Приднестровья (см. рис. 65, б и 67). Однако даже расчет при допущении более высокого парциального давления воды ( $P_{H_2O} \approx 0,6 P$ ), что несколько увеличивает оценку общего давления, приводит к выводу о более низком давлении метаморфизма гнейсов окрестностей г. Могилева-Подольского ( $P \approx 560$  МПа).

При таких же условиях происходило образование чудново-бердичевских гранитов с. Жежелева. Близкие давления ( $P \approx 520 \div 600$  МПа) существовали при метаморфизме других кордиеритсодержащих пород гранулитовой фации УЩ. Метаморфизм гнейсов Правобережного района проходил в условиях амфиболитовой фации при давлении  $P \approx 610$  МПа. Таким образом, образование гранат-кордиеритовых пород гранулитовой и амфиболитовой фаций из разных районов УЩ происходило в сравнительно небольшом интервале давлений. Такой же вывод сделал Р. Я. Белевцев [5].

### ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ

#### Парагенезис гранат + биотит + силлиманит + калиевый полевой шпат + кварц

Этот парагенезис, характеризующий режим воды, встречен в высокожелезистых гнейсах Приазовья, Среднего Побужья, Криворожско-Кременчугской зоны. Так как гранаты в этих породах обогащены алмандином, более надежен расчет режима воды по константе равновесия между железистыми компонентами



которая в породах с кварцем и силлиманитом  $Al_2SiO_5$  выражается уравнением

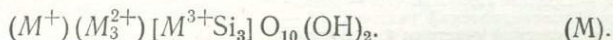
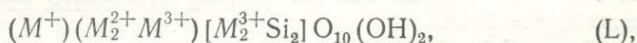
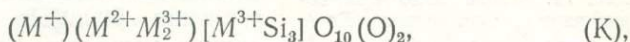
$$\ln K_{(VI.9)} = \ln [a_{KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2}^{-1} \cdot a_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}} \cdot a_{KAlSi_3O_8}] + \ln f_{H_2O}. \quad (VI.9a)$$

Концентрация ортоклазового компонента в калиевых полевых шпатах принята равной 0,8, поскольку такой или близкий состав они имеют в гнейсах из различных районов УЩ [4, 10, 80]. Учет функций смешения санидинов [252] приводит к оценке активности  $a_{KAlSi_3O_8}$ , несколько превышающей концентрацию этого компонента.

Согласно модели локально электронейтрального твердого раствора, активность аннитового компонента  $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$  в биотите равна

$$a_{Ann} = \gamma_{Ann} \cdot m \cdot \left( \frac{K}{M^+} \right) \cdot \left( \frac{Fe^{2+}}{M^{2+}} \right)^3 \cdot \left( \frac{OH}{A^-} \right)^2,$$

где  $m_{Ann}$  — число электронейтральных группировок  $KFe_3^{2+}AlSi_3O_{10}(OH)_2$  и других одноптипных группировок атомов в формульной единице биотита,  $M$  — катионы,  $A$  — одновалентные анионы. Основные миалы биотита описываются следующими обобщенными формулами:



Примером могут служить оксибиотит (K), высокоглиноземистые биотиты (L), аннит (M). Связь между числами  $k$ ,  $l$ ,  $m$  этих электронейтральных группировок и числами катионов в формульной единице биотита выражается уравнениями

$$k + 2l + m = [M^{3+}]_T,$$

$$3k + 2l + 3m = [Si]_T,$$

$$2k + l = [M^{3+}]_M.$$

Решение этой системы уравнений дает число аннитовых и подобных им электронейтральных группировок в формульной единице биотита

$$m = \frac{1}{8} \{ [3Si - M^{3+}]_T - 4(M^{3+})_M \}.$$

В качестве отношения  $(K^+/M^+)$  принимаем число катионов  $K^+$  в формульной единице, поскольку те же структурные позиции заняты в основном одновалентными катионами  $Na^+$  и  $H_3O^+$ . Степень неидеальности смешения катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $H_3O^+$ , а также анионов  $OH^-$ ,  $F^-$  в биотитах неизвестна. Но концентрация  $K^+$  в катионных позициях и  $OH^-$  в анионных позициях велика, и в этом случае растворы мало отклоняются от идеальной модели.

Для примера приведем расчет активности антитового компонента в биотите из гнейса Соломиевского участка на Среднем Побужье [17] с формулой  $(K_{0,81}Na_{0,04}H_3O_{0,11})(Fe_{0,62}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Mg_{1,77}Ti_{0,23}Al_{0,29})_{3,0} \times [Al_{1,12}Si_{2,88}]O_{10}(O_{0,50}OH_{1,35}F_{0,15})$ . Согласно принятой модели, активность равна

$$a_{Ann} = \gamma_{Ann} \cdot 0,635 \cdot 0,81 \times \left( \frac{0,62}{0,62 + 1,77} \right)^3 \cdot \left( \frac{1,35}{1,35 + 0,15} \right)^2.$$

Оценки активности компонентов в биотите, гранате, калиевом полевом шпате из пород с парагенезисом  $Gr + Bi + Sil + Psh + Kfs$  позволяют с помощью уравнения (VI.9a) рассчитать величину  $\ln(K_{VI.9}/f_{H_2O})$  (см. табл. 8), которая характеризует режим воды при метаморфизме (рис. 74). Для того чтобы оценки фугитивности  $f_{H_2O}$  не выходили за пределы максимально возможных значений при давлении 500 МПа, на рис. 74 величина константы равновесия  $Ann + Sil + 2Kfs = Alm + San + H_2O$  принята несколько меньшей, чем следует из ее характеристик, приведенных в табл. 7.

Значения активности воды  $a_{H_2O}$  при метаморфизме гнейсов Куксунгурского железорудного месторождения в Западном Приазовье и гнейсов Правобережного района, которые относятся к амфиболитовой фации, попадают в интервал 0,5—1,0. При высоких значениях активности  $a_{H_2O}$  их изолинии на рис. 74 сближены, и поэтому даже небольшая погрешность в оценке величины  $\ln K_{(VI.9)}/f_{H_2O}$  ведет к существенной погрешности в оценке активности. Видимо, средние значения  $a_{H_2O} \approx 0,6 \div 0,8$  отражают флюидный режим образования этих пород. Гнейсы гранулитовой фации Среднего Побужья, Васильковского участка Орехово-Павлоградской зоны, Драгунского участка в Западном Приазовье образовались в более сухих условиях ( $a_{H_2O} \approx 0,15-0,4$ ). Так как при условиях метаморфизма рассматриваемых пород водно-углекислотный флюид имеет небольшое положительное отклонение от идеальности (см. рис. 39), концентрация воды во флюиде несколько меньше ее активности.

Согласно оценке температур по предложенной А. Б. Томпсоном [249] калибровке гранат-биотитового геотермометра, метаморфизм пород амфиболитовой и некоторых пород гранулитовой фаций (гнейсы

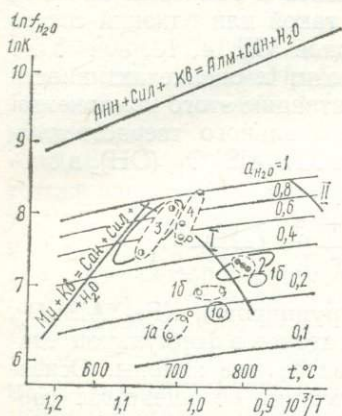


Рис. 74. Режим воды при образовании парагенезиса  $Gr + Bi + Sil + Psh + Kfs$  в гнейсах УЩ ( $P \approx 500$  МПа):

1 — Среднее Побужье (1a — Кошаро-Александровский участок, 1б — Грушковский участок); 2 — Васильковский участок, Орехово-Павлоградская зона; 3 — Куксунгурское железорудное месторождение, Западное Приазовье, 4 — Правобережный район. Пунктирные овалы показывают соотношение  $f_{H_2O}$  — T при оценке температур гранат-биотитового равновесия по [249], а сплошные овалы — по уравнению (VI.6); I — плавление гранитной эвтектики, II — плавление санидина

Среднего Побужья) происходил при одинаковой температуре, и, следовательно, основной причиной разной фациальной принадлежности этих пород было низкое парциальное давление воды в условиях гранулитовой фации.

Однако если показания гранат-биотитового геотермометра зависят от глиноземистости биотита, то результаты расчета указывают на метаморфизм всех пород гранулитовой фации в условиях более высоких температур и более низкого парциального давления воды по сравнению с породами амфиболитовой фации. Это согласуется с фациальными схемами многих исследователей [71, 74] и может рассматриваться как довод в пользу предлагаемой калибровки гранат-биотитового геотермометра с учетом глиноземистости биотита. Однако полученные результаты показывают, что понижение парциального давления воды при повышении степени метаморфизма — лишь общая тенденция, которая не исключает возможности различного флюидного режима при изотермических условиях. Поэтому возможно и повышенное парциальное давление воды при более высоких температурах, примером чего могут служить условия метаморфизма гнейсов в различных участках Среднего Побужья.

### Парагенезис ортопироксен + биотит + калиевый полевой шпат + кварц

Этот парагенезис встречается в гранитоидах и метаморфических породах гранулитовой фации УЩ [59]. В кварцсодержащих породах константа равновесия



определяется уравнением

$$\ln K_{(VI.10)} = \ln [a_{KFe_3^{2+}AlSi_3O_{10}(OH)_2}^{-1} \cdot a_{FeSiO_3}^3 \cdot a_{KAlSi_3O_8}] + \ln f_{H_2O}. \quad (VI.10a)$$

Температурная зависимость константы равновесия при давлении 500 МПа (рис. 75) определена по приведенной выше характеристике (см. табл. 7). При расчете величины  $\ln (K_{(VI.10)}/f_{H_2O})$  по составу сосуществующих минералов в породах УЩ (табл. 12) активности компонентов биотита, калиевого полевого шпата и ортопироксена определялись, как и выше. Оценка режима воды сильно зависит от определений температуры минералообразования. Если использовать показани-

Таблица 12. Характеристика парагенезиса  $Pn + Bu + Plu + Kfs$  в гнейсах и гранитоидах УЩ

Номер	Номер образца	$\ln \frac{K_{(VI.10)}}{f_{H_2O}}$	Al Bu	$t, ^\circ C$ (Гр Бу)	
				$t_1$	$t_2$
1	222/2	1,01	1,48	710	770
2	136/1	0,98	1,50	730	790
3	1—67	0,53	1,39	690	780
4	155	1,17	1,21	—	—

Примечание. 1, 2 — гнейсы, Приднестровье [10]; 3 — граносиенит, Новоукраинский массив [16, 59]; 4 — чарнокит, Западное Приазовье [78]. Температуры:  $t_1$  — по [249],  $t_2$  — по уравнению (VI.6).

ния гранат-биотитового геотермометра, согласно калибровке А. Б. Томпсона [249], то образование гиперстенсодержащих гнейсов и гранитоидов УЩ происходило при температурах 700—

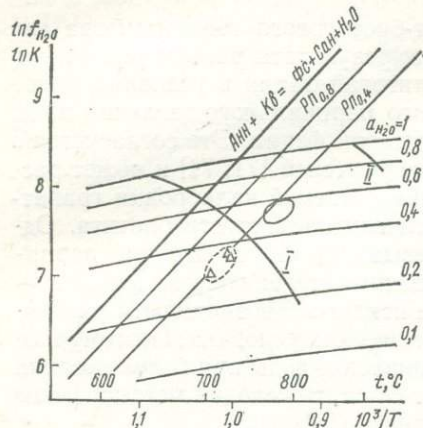


Рис. 75. Зависимость состава ортопироксена в парагенезисе  $Pn + Bu + Psh + Ks$  от режима воды и температуры образования гнейсов и гранитоидов УЩ ( $P \approx 500$  МПа).

Пунктирный овал показывает соотношение  $f_{H_2O} - T$  в породах Приднестровья при оценке температур по [гранат-биотитового геотермометру [249], а сплошной овал — по уравнению (VI.6). I, II — см. на рис. 74

различных частей УЩ ортопироксен имеет довольно постоянный состав с концентрацией ферросилита 0,4—0,5 (рис. 76). Увеличение парциального давления воды при повышении температуры метаморфизма в соответствии с изолинией  $Pn_{0,45}$  (рис. 75) маловероятно. Более приемлем вывод о небольшом температурном интервале образования этих пород и, следовательно, примерно одинаковом флюидном режиме.

В чарнокит-мигматитах концентрация ферросилита в ортопироксене несколько выше (0,5—0,6), еще выше она в гранитоидах, особенно в гранитоидах Новоукраинского массива ( $\approx 0,8$ ). При близких температурах минералообразования в метаморфических породах и гранитоидах повышенная концентрация ферросилита в ортопирок-

730° С и низкой активности воды ( $a_{H_2O} \approx 0,15—0,4$ ). Если температура минералообразования была выше (770—790° С, по уравнению VI.6), то выше было и парциальное давление воды при метаморфизме гнейсов ( $a_{H_2O} \approx 0,5—0,6$ ) и особенно при образовании новоукраинских гранитоидов.

При увеличении парциального давления воды и постоянной температуре возрастает железистость минералов рассматриваемого парагенезиса. Для ориентировочной оценки соотношения температуры и флюидного режима минералообразования могут быть использованы изолинии концентрации ферросилита в ортопироксене, рассчитанные с учетом особенностей состава сосуществующих природных минералов в породах УЩ (см. рис. 75).

В метапелитах с парагенезисом  $Pn + Bu + Psh + Ks$  из

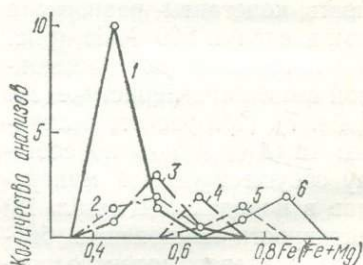


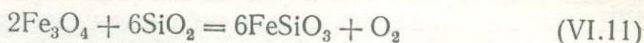
Рис. 76. Состав ортопироксена в парагенезисе  $Pn + Bu + Psh + Ks$  в породах УЩ [59]:

1 — метапелиты; 2 — метабазиты; 3 — чарнокит-мигматиты; 4 — гранитоиды Боковьянского массива; 5 — гранитоиды Верблюжского массива; 6 — гранитоиды Новоукраинского массива

сенах гранитоидов указывает на более высокое парциальное давление воды. Для его количественных оценок необходимы надежные определения температур.

### Парагенезис ортопироксен + кварц + магнетит

Этот парагенезис встречается в гранитах, высокометаморфизированных железистых породах и гнейсах УЩ. Поскольку магнетит имеет состав, близкий к стехиометрическому, то в присутствии кварца и магнетита константа равновесия



определяется активностью ферросилитового компонента в ортопироксене и фугитивностью кислорода  $f_{\text{O}_2}$ :

$$\ln K_{(\text{VI.11})} = 6 \ln a_{\text{FeSiO}_3} + \ln f_{\text{O}_2}$$

Поэтому при определенных  $PT$ -условиях состав ортопироксена, равновесного с магнетитом и кварцем, служит показателем окисли-

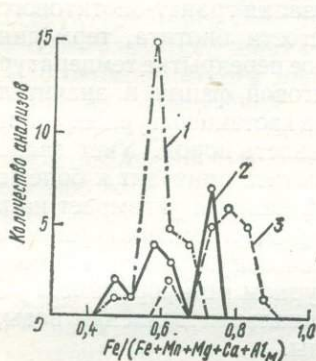


Рис. 77. Концентрация атомов Fe в октаэдрических позициях ортопироксенов в парагенезисе  $Pn + Kв + Mт$  из железистых пород УЩ [59]:

1 — Среднее Побужье; 2 — Приазовье, Мариупольское месторождение; 3 — Правобережный и Криворожский районы

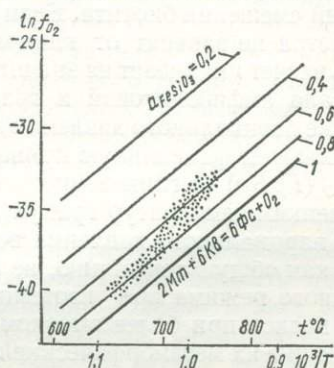


Рис. 78. Режим кислорода при метаморфизме железистых пород УЩ

тельно-восстановительной обстановки.

Для парагенезисов  $Pn + Kв + Mт$  в железистых породах различных районов Среднего Побужья (Грушковский, Молдовский, Савранский и другие участки) характерен ортопироксен с 55—60 мол. % ферросилитового компонента (рис. 77). Это указывает на довольно однородные окислительно-восстановительные условия при образовании этих пород. Напротив, в железистых породах Мариупольского месторождения в Приазовье концентрация ферросилита значительно изменяется (0,45—0,8), что отражает различные активности кислорода или различие температур при образовании этих пород (рис. 78). В отличие от пород гранулитовой фации Среднего Побужья



и Мариупольского железорудного месторождения в Приазовье, в железистых породах Правобережного и Криворожского районов, относящихся к амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фациям, ортопироксен, ассоциирующий с магнетитом и кварцем, имеет более железистый состав (примерно 0,75—0,85 ферросилита), что указывает на меньшую активность кислорода.

\* \* \*

Согласно показаниям геобарометров  $Pn + Ol + Kz$  и  $Gr + Корд + Sil + Kz$  образование пород разных фаций в различных районах УЩ происходило в сравнительно небольшом интервале давлений — 500—600 МПа. Породы амфиболитовой фации формировались при температурах около 650—700°С. Температурные условия гранулитовой фации и соотношение между температурой и флюидным режимом высоких ступеней метаморфизма менее определены.

Для расчета температур с помощью широко распространенного и хорошо изученного парагенезиса  $Gr + Би$  необходимо выяснение функций смещения биотита. Если показания гранат-биотитового геотермометра не зависят от глиноземистости биотита, термодинамический расчет указывает на значительное перекрытие температурного интервала амфиболитовой и гранулитовой фаций и значительное различие парциального давления воды в изотемпературных условиях, определяющее фациальную принадлежность пород. Учет зависимости  $K_D (GrБи)$  от глиноземистости биотита приводит к более высоким оценкам температур гранулитовой фации и указывает на понижение парциального давления воды с ростом температуры метаморфизма как общую тенденцию, не исключая некоторых различий флюидного режима при изотемпературном метаморфизме. Граниты образовались при более высоком парциальном давлении воды, чем вмещающие их метаморфические породы.

Развитие физико-химической петрологии требует более точного определения температуры, давления и флюидного режима природного минералообразования. Надежность этих определений и обоснованность сделанных петрологических выводов в значительной степени зависят от достоверности термодинамических функций минералов, которые использованы при расчете. Для того чтобы иметь возможность по составу минерала и сведениям о размещении атомов в его структуре определять термодинамические функции смешения, необходимо развитие учения о зависимости термодинамических функций многокомпонентного многопозиционного твердого раствора от его кристаллохимических характеристик. Проведенный анализ термодинамических функций кристаллов сложной структуры и состава с различной степенью упорядоченности атомов способствует решению этой проблемы.

Имеющиеся сведения о важных для геологической термобарометрии константах равновесия, коэффициентах распределения, функциях смешения минералов позволяют рассчитывать термодинамические условия минералообразования. Однако в этих знаниях еще слишком много пробелов и противоречий. Определение истинных значений этих функций — актуальная задача термодинамики минералов. Применение при анализе минеральных равновесий точных методов термодинамики с использованием достоверных термодинамических характеристик минералов должно способствовать повышению надежности геологической термобарометрии и дальнейшему развитию физико-химической петрологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аранович Л. Я.* Фазовое соответствие в системе эпидот — гранат по экспериментальным данным.— Очерки физ.-хим. петрологии, 1977, вып. 6, с. 14—33.
2. *Ария С. М.* Термохимия окислов и халькогенидов переменного состава и их магнитные свойства.— В кн.: Соединения переменного состава. Л.: Химия, 1969.
3. *Архаров В. И., Бульчев Д. К.* Об изменении области устойчивости вюстита на диаграмме состояния системы Fe — O при повышении давления.— Физика металлов и металловедение, 1958, т. 6, № 6, с. 1027—1030.
4. *Белевцев Р. Я.* Проблемы метаморфической зональности докембрия.— Киев: Наук. думка, 1975.— 229 с.
5. *Белевцев Р. Я.* Термодинамический режим метаморфизма гранат-кордиеритовых пород Украинского щита.— Геол. журн., 1977, т. 37, № 3, с. 95—109.
6. *Белл Р. М., Дэвис Б. Т.* Диаграмма T-x системы диопсид — жадеит.— В кн.: Экспериментальная минералогия и петрология.— М.: Недра, 1971, с. 179—183.
7. *Брегг У., Кларингбулл Г.* Кристаллическая структура минералов.— М.: Мир, 1967.— 389 с.
8. *Бровкин А. А., Новоселов Ю. М., Кицул В. И.* Распределение алюминия в кристаллической структуре высокоглиноземистого гиперстена.— Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 1, с. 192—195.
9. *Ван-дер Ваальс И. Д., Констант Ф.* Курс термостатики.— М.: ОНТИ, 1936.— Ч. 1. 452 с.; Ч. 2. 440 с.
10. *Вендиктов В. М.* Докембрий Приднестровья и некоторые проблемы геологии Украинского щита.— Киев: Наук. думка, 1978.— 162 с.
11. *Гамильтон Д. Я., Мак-Кензи В. С.* Твердый раствор нефелина в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$ .— В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 27—46.
12. *Гангули И.* Энергетика некоторых железомagneзиальных силикатных твердых растворов по отложениям составов сосуществующих фаз.— В кн.: XI съезд Международной минералогической ассоциации. Новосибирск, 1978, т. 3, с. 82—83.
13. *Глебовицкий В. А., Другова Г. М.* Границы фаций и субфаций пород, бедных СаО по данным гранат-биотитовой термо- и барометрии.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, с. 34—46.
14. *Глебовицкий В. А., Косой А. А., Нагайцев Ю. В.* Определение температуры и давления по составам минералов в парагенезисе биотит-гранат-кордиерит.— Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 4, с. 948—951.
15. *Глевасский Е. Б., Есипчук К. Е., Цуканов В. А.* Петрография и генезис железисто-силикатных сланцев Приазовья.— В кн.: Рудообразование и металлогения. Киев: Наук. думка, 1971, с. 160—173.
16. *Голуб Е. Н.* Биотиты из гранитоидов новоукраинского комплекса.— Геол. журн., 1978, № 1, с. 132—138.
17. *Горошкинов В. И.* Петрология высокоглиноземистых кристаллических пород докембрия Украины.— Киев: Наук. думка, 1971.— 209 с.
18. *Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы.— М.: Мир, 1965—1966: Т. 1. 1965, 370 с.; Т. 2. 1965, 405 с.; Т. 3. 1966, 316 с.; Т. 4. 1966, 481 с.; Т. 5. 1966, 408 с.
19. *Зырянов В. Н., Дорогокупец П. И.* Равновесия твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата при  $T = 800 \div 1000^\circ\text{C}$  в расплавах хлоридов щелочей.— Очерки физ.-хим. петрологии, 1974, вып. 4, с. 72—81.
20. *Зырянов В. Н., Перчук Л. Л., Подлесский К. К.* Влияние избытка  $\text{SiO}_2$  в нефелине на его фазовое соответствие со щелочным полевым шпатом.— Геохимия, 1977, № 1, с. 56—62.
21. *Кауфман Л.* Фазовые равновесия и превращения в металлах под давлением.— В кн.: Твердые тела под высоким давлением.— М.: Мир, 1966.
22. *Киркинский В. А.* Влияние давления на границы твердых растворов.— Геохимия, 1965, № 5, с. 534—540.
23. *Киркинский В. А., Соболев В. С.* Зависимость сместимости в твердых раство-

- рах от давления.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, М.: Наука, 1968, т. 1.
24. *Кожеев В. А.* Термодинамика твердых и жидких растворов окислов железа.— Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 6, с. 694—697.
  25. *Комаров В. Ф., Олейников Н. Н., Третьяков Ю. Д.* Термодинамические свойства твердых растворов на основе гематита в системе железо — кислород.— Неорган. материалы, 1967, т. 3, № 6, с. 1064—1072.
  26. *Кравченко Г. Л., Яковлев Б. Г.* Об условиях метаморфизма Кукунгурского железорудного месторождения (Западное Приазовье).— Геол. журн., 1976, т. 36, № 2, с. 21—37.
  27. *Кравчук И. Ф.* Энергетика, термодинамика и стабильность твердых растворов породообразующих минералов: Гранаты.— Геохимия, 1981, № 1, с. 121—128.
  28. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов.— М.: Мир, 1969.
  29. *Кривоглаз М. А., Смирнов А. А.* Теория упорядочивающихся сплавов.— М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1958.
  30. *Курепин В. А.* Об условиях устойчивости пироксенов ряда  $MgSiO_3$ — $FeSiO_3$ .— Геохимия, 1970, № 8, с. 1000—1004.
  31. *Курепин В. А.* Распределение Fe и Mg между сосуществующими силикатами в горных породах Украинского щита.— Геохимия и рудообразование, 1973, № 2, с. 48—57.
  32. *Курепин В. А.* Об устойчивости пироксенов  $FeSiO_3$ ,  $CoSiO_3$ ,  $NiSiO_3$ .— Геохимия, 1973, № 8, с. 1137—1144.
  33. *Курепин В. А.* Термодинамическая модель неупорядоченного твердого раствора.— Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 2, с. 462—464.
  34. *Курепин В. А.* Термодинамический анализ внутрикристаллического распределения катионов в простых шпинелях.— Геохимия, 1975, № 6.
  35. *Курепин В. А.* Активность компонентов, термодинамические характеристики реакций и фазовых равновесия в системе Fe — O при высоких температурах и давлениях.— Геохимия, 1975, № 10, с. 1475—1483.
  36. *Курепин В. А.* К методике термодинамического анализа минеральных равновесий с участием фаз переменного состава.— Геохимия, 1976, № 3.
  37. *Курепин В. А.* Термодинамическая модель гетеровалентного твердого раствора при условии локальной электронейтральности.— Геохимия, 1978, № 1, с. 16—33.
  38. *Курепин В. А.* Термодинамика водосодержащего кордиерита и минеральных равновесий с его участием.— Геохимия, 1979, № 1, с. 49—60.
  39. *Курепин В. А.* К термодинамике окислов и силикатов железа при высоких температурах и давлениях.— Геохимия, 1980, № 3, с. 371—380.
  40. *Курепин В. А.* Ортопироксен железистых пород как геобарометр.— Минерал. журн., 1980, № 2, с. 63—69.
  41. *Лепезин Г. Г.* Значение воды в кордиеритах при природном минералообразовании.— Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 3, с. 663—666.
  42. *Лепезин Г. Г., Кузнецова И. К., Агафонов Л. В.* Закономерности поведения воды в кордиеритах при прогрессивном метаморфизме.— В кн.: Минералы и парагенезисы минералов метасоматических и метаморфических пород. Л.: Наука, 1975, с. 85—91.
  43. *Линдсли Д. Х.* Соотношения в системе  $FeO$  —  $SiO_2$  в зависимости от температуры и давления.— В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. М.: Недра, 1971, с. 108—112.
  44. *Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород.— М.: Наука, 1965.— 326 с.
  45. *Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов.— М.: Наука, 1968.— 200 с.
  46. *Мельник Ю. П.* Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенеза.— Киев: Наук. думка, 1978.— 150 с.
  47. *Мельник Ю. П., Радчук В. В.* Устойчивость грюнерита  $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$ .— Геохимия, 1977, № 5, с. 693—704.
  48. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
  49. *Ньютон Р. С.* Использование методов термодинамики в геотермометрии и

- геобарометрии перидотитов.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. 1, с. 103—116.
50. Перчук Л. Л. Парагенезис ромбического пироксена с гранатом в метаморфических породах.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1969, с. 261—285.
  51. Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов.— М.: Наука, 1970.— 391 с.
  52. Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза.— М.: Наука, 1973.— 318 с.
  53. Перчук Л. Л. Сосуществующие минералы.— Л.: Недра, 1971.— 424 с.
  54. Перчук Л. Л., Александров А. Л. Расчет изобарических диаграмм для двуполевошпатового равновесия.— В кн.: Современные методики петрологических исследований. М.: Наука, 1976, с. 5—10.
  55. Перчук Л. Л., Андрианова З. С. Термодинамика равновесия щелочного полевого шпата (К, Na)  $AlSi_3O_8$  с водным раствором (К, Na) Cl при 500—800° С и давлении 2000—1000 бар.— В кн.: Эксперимент, и теоретические исследования минеральных равновесий. М.: Наука, 1968, с. 37—72.
  56. Перчук Л. Л., Зырянов В. Н., Подлесский К. К. и др. Избыточные энергии смешения минералов переменного состава.— В кн.: XI съезд Международной минералогической ассоциации. Новосибирск, 1978, т. 3, с. 75—76.
  57. Перчук Л. Л., Подлесский К. К., Зырянов В. Н. Термодинамические функции смешения для твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1977, т. 106, № 1, с. 45—52.
  58. Породообразующие гранаты Украинского щита/ Белевцев Р. Я., Щербакова Т. Г., Кравченко Г. Л. и др.— Киев: Наук. думка, 1980.— 175 с.
  59. Породообразующие пироксены Украинского щита/ В. М. Вендиктов, Е. Б. Глевасский, Е. Н. Голуб и др.— Киев: Наук. думка, 1979.— 226 с.
  60. Рябчиков И. Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов.— М.: Наука, 1965.— 120 с.
  61. Рябчиков И. Д. Новая диаграмма для двухполевошпатового геологического термометра, построенная при помощи термодинамической обработки экспериментальных данных.— Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 3, с. 672—675.
  62. Рябчиков И. Д., Щербина В. В. Влияние давления на изоморфные замещения в минералах.— Геохимия, 1965, № 10, с. 1207—1216.
  63. Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов.— М.: Мир, 1975.— 203 с.
  64. Саксенá С. К. Пироксеновые и гранатовые кристаллические растворы.— В кн.: XI съезд Междунар. минералогической ассоциации. Новосибирск, 1978, т. 3, с. 79.
  65. Саксена С. К. Кристаллические растворы пироксена и граната.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии, М.: Наука, 1979, т. 1, с. 131—145.
  66. Сироштан Р. И., Щербакова Т. Г., Глевасский Е. Б., Пластинина М. А. Химические и физические особенности кордиеритов Украинского щита как отражение их генезиса.— Геол. журн., 1974, т. 34, № 6, с. 51—64.
  67. Соболев В. С. Влияние давления на пределы изоморфных замещений.— Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 2, с. 435—438.
  68. Сторонкин А. Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1948.— 122 с.
  69. Сукнев В. С., Кицул В. И., Лазебник Ю. Д., Бровкин А. А. О присутствии и количественной оценке  $CO_2$  в кордиеритах по данным инфракрасной спектроскопии и химического анализа.— Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 4.
  70. Темкин М. Смеси расплавленных солей как ионные растворы.— Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 1, с. 105—110.
  71. Термо- и барометрия метаморфических пород.— Л.: Наука, 1977.— 206 с.
  - 71а. Усенко И. С., Щербаков И. Б., Заяц А. П. Биотиты докембрия.— Киев: Наук. думка, 1972.— 208 с.
  72. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия.— М.: Наука, 1975.— 335 с.
  73. Урусов В. С. Теория изоморфной смешимости.— М.: Наука, 1977.— 251 с.
  74. Фации метаморфизма/ Н. Л. Добрецов, В. В. Ревердатто, В. С. Соболев и др.— М.: Недра, 1970.— 432 с.

75. *Фонарев В. И., Корольков Г. Я., Докина Т. Н.* Стабильность ассоциации кумингтонит + кварц + магнетит.— *Геохимия*, 1976, № 9, с. 1340—1353.
76. *Фонарев В. И., Корольков Г. Я.* Оливин-ортопироксен-кварцевый геобарометр (экспериментальные данные).— *Докл. АН СССР*, 1978, т. 238, № 3.
77. *Хмарук Т. Г.* Глиноземистые гнейсы бассейна реки Токмак.— *Геол. журн.*, 1965, т. 25, № 2, с. 22—35.
78. *Хмарук Т. Г., Щербakov И. Б.* Чарнокиты Западного Приазовья.— *Геол. журн.*, 1965, т. 25, № 5, с. 34—42.
79. *Шмидович И. К.* Активность и концентрация двуокиси углерода в метаморфическом флюиде.— В кн.: *Пробл. физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1979, т. 2, с. 87—97.
80. *Щербakov И. Б.* Петрология и геохронология докембрия западной части Украинского щита.— Киев: Наук. думка, 1975.— 269 с.
81. *Щербakov И. Б.* Петрография докембрийских пород центральной части Украинского щита.— Киев: Наук. думка, 1975.— 279 с.
82. *Abs-Wurmbach I., Langer K.* Synthetic  $Mn^{3+}$  — kyanite and viridine ( $Al_{2-x}Mn_x^{3+}$ )  $SiO_5$  in the system  $Al_2O_3 - MnO - MnO_2 - SiO_2$ .— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1975, vol. 49, p. 21—49.
83. *Akimoto S., Fujisawa H.* Olivine — spinel solid solution equilibria in the system  $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ .— *J. Geophys. Res.*, 1968, vol. 73, p. 1467—1479.
84. *Akimoto S., Katsura T., Syono Y. et al.* Polymorphic transitions of pyroxenes  $FeSiO_3$  and  $CoSiO_3$  at high pressures and temperatures.— *J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, p. 5269—5278.
85. *Albee A. L.* Distribution of Fe, Mg and Mn between garnet and biotite in natural mineral assemblages.— *J. Geol.*, 1965, vol. 73, N 1, p. 155—164.
86. *Anastasiou P., Seifert J. L.* Solid solubility of  $Al_2O_3$  in enstatite at high temperatures and 1—5 kbar water pressures.— *Contrib. Mineral and Petrol.*, 1972, vol. 34.
87. *Arima M., Onuma K.* The stability of enstatite at the phase equilibria in the join  $MgSiO_3 - MgAl_2SiO_6$  at 10—25 kbar.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1977, vol. 61, N 3, p. 251—265.
88. *Banno Sh.* Classification of eclogites in terms of physical conditions of their origin.— *Phys. Earth Planet. Int.*, 1970, vol. 3, p. 405—421.
89. *Bachinski S. W., Muller G.* Experimental determinations of the microcline — low albite solvus.— *J. Petrol.*, 1971, vol. 12, N 2, p. 329—356.
90. *Banerjee S. K. et al.* The behavior of ferrous ions in iron-titanium spinels.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, vol. 28, N 7, p. 1323.
91. *Barth T. F. W.* The feldspar geologic thermometers.— *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, 1951, Bd 82, S. 145—154.
92. *Barth T. F. W.* Feldspar solid solutions.— *Chem. Erde*, 1962, Bd. 22, p. 31—40.
93. *Birch F., LeComte P.* Temperature — pressure plane for albite composition.— *Amer. J. Sci.*, 1960, vol. 258, p. 209—217.
94. *Bishop F. C.* Mg —  $Fe^{2+}$  partitioning between orthopyroxene and ilmenite: a high-pressure geothermometer.— *EOS*, 1977, vol. 58, N 6, p. 521.
95. *Boettcher A. L., Wyllie P. J.* Jadeite stability measured in the presence of silicate liquids in the system  $NaAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O$ .— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1968, vol. 32, N 9, p. 1002.
96. *Bohlen S. R., Boettcher A. L., Essene E. J.* Experimental reinvestigation of ferrosilite — fayalite — quartz stability.— *EOS*, 1978, vol. 59, p. 402.
97. *Boucher B., Buhl R., Perrin M.* Etude cristallographique du manganite spinelle cubique  $NiMn_2O_4$  par diffraction de neutrons.— *Acta crystallogr.*, 1969, vol. 25, N 11, p. 2326.
98. *Boyd F. R.* The system enstatite-pyrope.— In: *Carnegie Institute Yearbook* 63. Washington, 1964, p. 157—161.
99. *Boyd F. R.* A pyroxene geotherm.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, vol. 37, p. 2533—2546.
100. *Bragg W. L., Williams E. J.* The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys.— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1934, vol. 145, N A855.
101. *Buddington A. F., Lindsley D. H.* Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents.— *J. Petrol.*, 1964, vol. 5, p. 310—357.

102. *Buerger M. J.* The stuffed derivatives of the silica structures.— *Amer. Mineral.*, 1954, vol. 39, p. 600—614.
103. *Callen H. B., Harrison S. E. and Kriessman C. J.* Cation distribution in ferro-spinels: Theoretical.— *Phys. Rev.*, 1956, vol. 103, N 4, p. 851—858.
104. *Chatterjee N. D., Johannes W.* Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic  $2M_1$  — muscovite,  $KAl_2[AlSi_3O_{10}(OH)_2]$ .— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1974, vol. 48, N 2, p. 89—114.
105. *Chatterjee N. D., Froese E.* A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite — paragonite in the system  $KAlSi_3O_8$  —  $NaAlSi_3O_8$  —  $Al_2O_3$  —  $SiO_2$  —  $H_2O$ .— *Amer. Mineral.*, 1975, vol. 60, N 11—12, p. 985—993.
106. *Clendenen R. L., Drickamer H. G.* Lattice parameter of nine oxides and sulfides as a function of pressure.— *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 44, p. 4223—4228.
107. *Cooley R. F., Reed J. S.* Equilibrium cation distribution in nickel aluminate, cooper aluminate, and zinc aluminate spinels.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1972, vol. 55, N 8, p. 395—398.
108. *Cressey G., Schmid R., Wood B. J.* Thermodynamic properties of almandine-grossular garnet solid solutions.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1978, vol. 67, N 4, p. 397—404.
109. *Currie K. L.* The reaction  $3 \text{ cordierite} = 2 \text{ garnet} + 4 \text{ sillimanite} + 5 \text{ quartz}$  as a geological thermometer in the Opinicon Lake region, Ontario.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1971, vol. 33, p. 215—226.
110. *Dahl O.* Irregular distribution of iron and magnesium among coexisting biotite and garnet.— *Lithos*, vol. 2, N 3, 1969, p. 311—322.
111. *Dallmeyer R. D.* The role of crystal structure in controlling the partitioning of Mg and  $Fe^{2+}$  between coexisting garnet and biotite.— *Amer. Mineral.*, 1974, vol. 59, N 1/2, p. 201—203.
112. *Danckwerth P. A., Newton R. C.* Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite reaction in the system  $MgO$  —  $Al_2O_3$  —  $SiO_2$  in the range 900—1100° C and  $Al_2O_3$  isopleths of enstatite in the spinel field.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1978, vol. 66, p. 189—201.
113. *Darken L. S., Gurry R. W.* The system iron-oxygen. 1. The wustite field and related equilibria.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, vol. 67, N 8, p. 1398—1412.
114. *Datta R. K., Roy R.* Equilibrium order-disorder in spinels.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1967, vol. 50, N 11, p. 578—583.
115. *Davis B. T. C., Boyd F. R.* The join  $Mg_2Si_2O_6$ — $CaMgSi_2O_6$  at 30 kilobars pressure and its application to pyroxenes from kimberlites.— *J. Geophys. Res.*, 1966, vol. 71, p. 3567—3576.
116. *Dollase W. A.* Mossbauer spectra and iron distribution in the epidote group minerals.— *Kristallografia*, 1973, Bd 138, S. 41—63.
117. *Donnan R. S., Cinnamon C. G., Bailey S. W.* Structural discontinuities in the plagioclase feldspar series.— *Amer. Mineral.*, 1965, vol. 50, N 5/6, p. 724—740.
118. *Epstein D. J., Frackiewicz B.* Some properties of quenched magnesium ferrites.— *J. Appl. Phys.*, 1958, vol. 29, N 3, p. 376—377.
119. *Eugster H. P., Albee A. L. et. al.* The two — phase region and excess mixing properties of paragonite — muscovite crystalline solutions.— *J. Petrol.*, 1972, vol. 13, N 1, p. 147—179.
120. *Eugster H. P., Wones D. R.* Stability relations of the ferruginous biotite, annite.— *J. Petrol.*, 1962, vol. 3, p. 82—125.
121. *Ferry J. M., Blencoe J. G.* Subsolidus phase relations in the nepheline — kalsilite system at 0.5, 2.0 and 5.0 kbar.— *Amer. Mineral.*, 1978, vol. 63, N 11—12, p. 1225—1240.
122. *Ferry J. M., Spear F. S.* Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1978, vol. 66, N 2, p. 113—117.
123. *Finnerty T. A.* The regular solution model and exchange equilibria: Methodology and application to enstatite — diopside equilibrium.— In: *Carnegie Institute Yearbook 76*. Washington, 1977, p. 550—553.
124. *Fischer G. W., Medaris L. G.* Cell dimensions X-ray determinative curve for

- synthetic Mg—Fe olivines.— Amer. Mineral., 1969, vol. 54, N 5/6, p. 741—753.
125. *Froese E.* The oxidation of almandine and iron cordierite.— Can. Mineral., 1973, vol. 11, p. 991—1002.
  126. *Froese E.* The assemblage quartz-K feldspar-biotite-garnet-sillimanite as an indicator of  $P_{H_2O}$  —  $T$  conditions.— Can. J. Earth Sci., 1973, vol. 10, N 10.
  127. *Froese E., Gordon T. M.* Activity coefficients of coexisting pyroxenes.— Amer. Mineral., 1974, vol. 59, N 1—2, p. 204—205.
  128. *Fujii T.* Solubility of  $Al_2O_3$  in enstatite coexisting with forsterite and spinel.— In: Carnegie Institute Yearbook 75. Washington, 1977, p. 566—571.
  129. *Fujii T.* Fe—Mg partitioning between olivine and spinel.— In: Carnegie Institute Yearbook 76. Washington, 1977, p. 563—569.
  130. *Furuhashi H., Inagaki M., Naka S.* Determination of cation distribution in spinels by X-ray diffraction method.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, vol. 35, N 8, p. 3009—3014.
  131. *Ganguly J.* Activity — composition relation of jadeite in omphacite pyroxene: theoretical deduction.— Earth Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 19, N 2.
  132. *Ganguly J. and Ghose S.* Aluminous orthopyroxene: order-disorder, thermodynamic properties, and petrologic implication.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1979, vol. 69, N 4, p. 375—385.
  133. *Ganguly J., Kennedy G. C.* The energetics of natural garnet solid solution. I. Mixing of the aluminosilicate end — members.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1974, vol. 48, N 2, p. 137—148.
  134. *Ghent E. D.* Plagioclase — garnet —  $Al_2SiO_5$  — quartz: a potential geobarometer — geothermometer.— Amer. Mineral., 1976, vol. 61, N 7—8, p. 710—714.
  135. *Gibbs G. V.* The polymorphism in cordierite. The crystal structure of low cordierite.— Amer. Mineral., 1966, vol. 51, p. 1068—1087.
  136. *Giddings R. A., Gordon R. S.* Review of oxygen activities and phase boundaries in wüstite as determined by electromotive force and gravimetric methods.— J. Amer. Ceram. Soc., 1973, vol. 56, N 3, p. 111—115.
  137. *Goldman D. S., Albee A. L.* Correlation of Mg/Fe partitioning between garnet and biotite with  $O^{18}/O^{16}$  partitioning between quartz and magnetite.— Amer. J. Sci., 1977, vol. 277, N 6, p. 750—767.
  138. *Goldman D. S., Rossman G. R., Dollase W. A.* Channel constituents in cordierite.— Amer. Mineral., 1977, vol. 62, p. 1144—1157.
  139. *Gorbatshev R.* Distribution of elements between cordierite, biotite and garnet.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1968, Bd 110, N 1, S. 57—80.
  140. *Guggenheim E. A.* Mixtures.— Oxford: Clarendon press, 1952.— 270 p.
  141. *Hariya J., Kennedy G. C.* Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature.— Amer. J. Sci., 1968, vol. 266, N 3, p. 193—203.
  142. *Hays J. F.* Lime — alumina — silica.— In: Carnegie Institute Yearbook 65. Washington, 1966, p. 234—239.
  143. *Helgeson H., Delany J. M., Nesbitt H. W., Bird D. K.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals.— Amer. J. Sci., 1978, vol. 278—A, p. 1—229.
  144. *Hensen B. J., Essene E. J.* The stability of pyrope — quartz in the system MgO —  $Al_2O_3$  —  $SiO_2$ .— Contr. Mineral. and Petrol., 1971, vol. 30, N 1.
  145. *Hensen B. J., Green D. H.* Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures.— I. Compositions with excess aluminosilicate.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1971, vol. 33, p. 309—330.
  146. *Hensen B. J., Green D. H.* Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures. III. Synthesis of experimental data and geological applications.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1973, vol. 38, p. 151—166.
  147. *Hensen B. J., Schmid R., Wood B. J.* Activity — composition relationships for pyrope-grossular garnet.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1975, vol. 51, N 3, p. 161—166.
  148. *Hentschel B.* Stoichiometric FeO as metastable intermediate of the decomposition of wüstite at 225 °C.— Z. Naturforsch., 1970, Bd 25a, N 12.



149. *Hildebrand J. H., Scott R.* The solubility of nonelectrolytes.— New York, 1964.— 488 p.
150. *Hirano H., Matsumoto T.* Partition of Al, Mg and Si between coexisting Ca-rich and Ca-poor pyroxenes.— *Geochem. J.*, 1976, vol. 10, p. 33—41.
151. *Holdaway M. J.* Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram.— *Amer. J. Sci.*, 1971, vol. 271, p. 97—131.
152. *Holdaway M. J., Lee S. M.* Fe—Mg cordierite stability in highgrade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1977, vol. 63, p. 175—198.
153. *Holland T. J. B., Navrotsky A., Newton R. C.* Thermodynamic parameters of CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> pyroxenes based on regular solution and cooperative disordering models.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1979, vol. 69, p. 337—344.
154. *Holloway J. R.* Fugacity and activity coefficients of molecular species in fluids at high pressures and temperatures.— In: *Carnegie Institute Yearbook 75*. Washington, 1976, p. 771—775.
155. *Hovis G. L.* A solution calorimetric and X-ray investigation in monoclinic potassium feldspars.— In: *The feldspars*/Ed. MacKenzie W. S., Zussman J. New York, 1974, p. 114—144.
156. *Hovis G. L.* Unit-cell dimensions and molar volumes for sanidine-analbite ion-exchange series.— *Amer. Mineral.*, 1977, vol. 62, p. 672—679.
157. *Hovis G. L., Peckins E.* A new X-ray investigation of maximum microcline crystalline solutions.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1978, vol. 66, N 4.
158. *Hovis G. L., Waldbaum D. R.* A solution calorimetric investigation of K—Na mixing in a sanidine-analbite ion-exchange series.— *Amer. Mineral.*, 1977, vol. 62, N 7—8, p. 680—686.
159. *Hsu L. C.* Selected phase relationships in the system Al — Mn — Fe — Si — O — H: a model for garnet equilibria.— *J. Petrol.*, 1968, vol. 9, p. 49—85.
160. *Hutcheon I., Froese E., Gordon T. M.* The assemblage quartz-sillimanite-garnet-cordierite as an indicator of metamorphic conditions in the Daly Bay Complex, N. W. T.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1974, vol. 44, N 1, p. 29—34.
161. *Iiyama J. T.* Etude des reactions d'échange d'ions Na—K dans la serie muscovite — paragonite.— *Bull. Soc. fr. miner. cristallogr.*, 1964, t. 87, p. 532—541.
162. *Iiyama J. T.* Contribution a l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthose-albite-anorthite à l'aide réactions d'échanges d'ions Na—K au contact d'une solution hydrothermale.— *Bull. Soc. fr. mineral. et cristallogr.*, 1966, t. 89, N 4, p. 442—454.
163. *Iiyama J. T., Wyart J. and Sabatier G.* Equilibre des feldspaths alcalins et des plagioclases a 500, 600, 700 et 800° C sous une pression d'eau de 1000 bars.— *C. r. Acad. Sci.*, 1963, t. 256, N 24.
164. *Jenkins D. M., Newton R. C.* Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite inversion at 300° C and 1000° C in the system CaO — MgO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>, and at 900° C with natural garnet and olivine.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1979, vol. 68, N 4, p. 407—419.
165. *Johannes W., Schreyer W.* Verteilung von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zwischen Mg — Cordierite und fluiden Phase.— *Fortschritt Mineral.*, 1977, Bd 55, Beih. 1, S. 64—65.
166. *Johnson R. E., Muan A.* Activity-composition relations in solid solutions of the system CaO — FeO — SiO<sub>2</sub> in contact with metallic iron.— *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1967, vol. 239, N 12, p. 1931.
167. *Katsura T., Iwasaki B., Kimura Sh., Akimoto S.* High-pressure synthesis of the stoichiometric compound FeO.— *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 47, N 11, p. 4559.
168. *Kawasaki T., Matsui J.* Partitioning of Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> between olivine and garnet.— *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1977, vol. 37, p. 159—166.
169. *Kerrick D. M., Darken L. S.* Statistical thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, p. 1431—1442.
170. *Kitayama K., Katsura T.* Activity measurement in orthosilicate and metasilicate solid solutions. I. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>—Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and MgSiO<sub>3</sub>—FeSiO<sub>3</sub> at 1204° C.— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1968, vol. 41, N 5, p. 1146.

171. *Kretz R.* Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene — garnet.— *J. Geol.*, 1961, vol. 69, p. 361—387.
172. *Kretz R.* Distribution of Mg and Fe between orthopyroxene and Ca-pyroxene in natural mineral assemblages.— *J. Geol.*, 1963, vol. 71, p. 773—785.
173. *Kretz R.* Analysis of equilibrium in garnet-biotite-sillimanite gneisses from Quebec.— *J. Petrol.*, 1964, vol. 5, N 1, p. 1—20.
174. *Kullerud G.* The FeS—ZnS system, a geological thermometer.— *Norsk geol. tidsskr.*, 1953, vol. 32, p. 61—147.
175. *Larimer J. W.* Experimental studies on the system Fe—MgO—SiO<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> and their bearing on the petrology of chondritic meteorites.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1968, vol. 32, p. 1187—1207.
176. *Lepezin G. G., Melenevsky V. N.* On the problem of water diffusion in the cordierite.— *Lithos*, 1977, vol. 1, p. 49—57.
177. *Levin R. L., Wagner J. B.* Lattice parameter measurements of undoped and chromium-doped wustite.— *Trans. Met. Soc. AIME* 1966, vol. 236, N 4.
178. *Lindsley D. H., Dixon S.* Diopside-enstatite equilibria at 850° C to 1400° C, 5 to 35 kb.— *Amer. J. Sci.*, 1976, vol. 276, p. 1285—1301.
179. *Mac Gregor J. D.* The system MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>: solubility of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions.— *Amer. Mineral.*, 1974, vol. 59, N 1/2, p. 110—119.
180. *Mao H. K.* A discussion of the iron oxides at high pressure with implications for the chemical and thermal evolution of the Earth.— In: *Carnegie Institute Yearbook* 73. Washington, 1974, p. 510—518.
181. *Mao H. K., Bell P. M.* High-pressure decomposition of spinel (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).— In: *Carnegie Institute Yearbook* 70. Washington, 1971, p. 176—178.
182. *Mao H. K., Takahashi T., Bassett W. A. et al.* Effect of pressure and temperature on the molar volumes of wustite and of three (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> spinel solid solutions.— *J. Geophys. Res.*, 1969, vol. 74, p. 1061—1069.
183. *Mao H. K., Takahashi T., Bassett W. A. et al.* Isothermal compression of magnetite to 320 kbar and pressure induced phase transformation.— *J. Geophys. Res.*, 1974, vol. 79, N 8, p. 1165—1170.
184. *Margules M.* Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen.— *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Mathemat. Naturwiss. Kl., IIa*, 1895, Bd 104, 1243—1257.
185. *Martignole J.* Calibrage d'un geothermobarometre a sillimanite — biotite — cordierite-plagioclase-grenat.— 6-eme Renn. annu. sci. terre, Orsay, 1978. Paris, 1978, p. 268.
186. *Matsui G., Nishizawa O.* Iron (II) — magnesium exchange equilibrium between olivine and calcium-free pyroxene over a temperature range 800 to 1300° C.— *Bull. Soc. fr. mineral. cristallogr.*, 1974, vol. 97, N 2/5, p. 122—130.
187. *Mazo R. M.* Statistical mechanical calculation of aluminium-silicon disorder in albite.— *Amer. Mineral.*, 1977, vol. 62, N 11—12, p. 1232—1237.
188. *Medaris L. G.* Partitioning of Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> between coexisting synthetic olivine and orthopyroxene.— *Amer. J. Sci.*, 1969, vol. 267, N 10, p. 945—968.
189. *Mirwald P. W., Schreyer W.* Die stabile und metastabile Abbaureaktion von Mg — Cordierit in Talk, Disthen und Quarz und ihre Abhängigkeit vom Gleichgewichtswassergehalt des Cordierits.— *Forschr. Mineral.*, 1977, Bd 55, Beih. 1, S. 95—97.
190. *Mori T.* Experimental study of pyroxene equilibria in the system CaO — MgO — FeO — SiO<sub>2</sub>.— *J. Petrol.*, 1978, vol. 19, N 1, p. 45—65.
191. *Mueller R. F.* Analysis of relations among Mg, Fe and Mn in certain metamorphic minerals.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1961, vol. 25, p. 267—296.
192. *Mueller R. F.* Energetics of certain silicate solid solutions.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1962, vol. 26, p. 581—598.
193. *Mueller R. F., Ghose S., Saxena S. K.* Partitioning of cations between coexisting single- and multi-site phases: a discussion.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, vol. 34, N 12, p. 1356—1360.
194. *Nafziger R. H., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic

- properties of olivines and pyroxenes in the system  $MgO - \langle FeO \rangle - SiO_2$ .—*Amer. Mineral.*, 1967, vol. 52, p. 1364—1385.
195. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* The thermodynamics of cation distribution in simple spinels.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, vol. 29, N 11, p. 2701—2714.
  196. *Neel L. C.* Aimantation a saturation de certains ferrites.—*C. r. Acad. sci. Paris*, 1950, t. 230, N 2.
  197. *Nehru C. E., Wyllie P. J.* Electron microprobe measurement of pyroxenes coexisting with  $H_2O$ -undersaturated liquid in the join  $CaMgSi_2O_6 - Mg_2Si_2O_6 - H_2O$  at 30 kilobars with applications to geothermometry.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1974, vol. 48, p. 221—228.
  198. *Newton R. C.* An experimental determination of the high-pressure stability limits of magnesian cordierite under wet and dry conditions.—*J. Geol.*, 1972, vol. 80, N 4, p. 398—420.
  199. *Newton R. C.* Thermochemistry of garnets and aluminous pyroxenes in the CMAS system.— In: *Thermodynamics in geology*. Dordrecht, 1977, p. 29—55.
  200. *Newton R. C., Charlu T. V., Anderson P. A. M., Kleppa O. J.* Thermochemistry of synthetic clinopyroxenes on the join  $CaMgSi_2O_6 - Mg_2Si_2O_6$ .—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, N 1, p. 55—60.
  201. *Newton R. C., Charlu T. V., Kleppa O. J.* Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system  $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ .—*Geochim. et cosmochim. Acta*, 1977, vol. 41, p. 369—377.
  202. *Newton R. C., Smith J. V.* Investigations concerning the breakdown of albite at depth in the earth.—*J. Geol.*, 1968, vol. 75, N 3, p. 268.
  203. *Newton R. C., Wood B. J.* Thermodynamics of water in cordierite and some petrologic consequences of cordierite as a hydrous phase.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1979, vol. 68, N 4, p. 391—406.
  204. *Obata M., Banno Sh., Mori T.* The iron—magnesium partitioning between naturally occurring coexisting olivine and Ca-rich clinopyroxene: an application of the simple mixture model to olivine solid solution.—*Bull. Soc. fr. mineral. cristallogr.*, 1974, t. 97, p. 101—107.
  205. *O'Donovan J. B., O'Reilly W.* Cation distribution in synthetic titanomaghemites.—*Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1978, vol. 16, N 3, p. 200—208.
  206. *O'Hara M. J., Howells S.* The enstatite-pyroxene geobarometer.—*Natur. Environ. Res. Counc. Publ. Ser.*, 1978, N 11, p. 175—179.
  207. *Oka G., Matsumoto T.* Study on the compositional dependence of the apparent partition coefficient of iron and magnesium between coexisting garnet and clinopyroxene solid solution.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1974, vol. 48, p. 115—121.
  208. *Okamura F. P., Ghose S., Ohashi H.* Structure and crystal chemistry of calcium Tschermak's pyroxene,  $CaAlAlSiO_6$ .—*Amer. Mineral.*, 1974, vol. 59, N 5/6, p. 549—557.
  209. *O'Neil H. St. C., Wood B. J.* An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1979, vol. 70, p. 59—70.
  210. *Olsen E. D., Mueller R. F.* Stability of orthopyroxenes with respect to pressure, temperature and composition.—*J. Geol.*, 1966, vol. 74, N 5, p. 620—625.
  211. *Onken H.* Verfeinerung der Kristallstruktur von Monticellit.—*Tschermak's Mineral. Petrogr. Mitt.*, 1965, Bd 10, S. 34—44.
  212. *Orville P. M.* Unit-cell parameters of the microcline-low albite and sanidine-high albite solid solution series.—*Amer. Mineral.*, 1967, vol. 52, N 1/2, p. 55—86.
  213. *Orville P. M.* Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solutions: results at 700° C and 2000 bars in the presence of quartz.—*Amer. J. Sci.*, 1972, vol. 272, p. 234—272.
  214. *Perchuk L. L.* Thermodynamic control of metamorphic processes.— In: *Energetics of geological processes*. New York, 1977, p. 285—352.
  215. *Powell M., Powell R.* An olivine-clinopyroxene geothermometer.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1974, vol. 48, N 4, p. 249; 1975, vol. 51, N 1, p. 75.
  216. *Powell M., Powell R.* Thermodynamics of coexisting cummingtonite-hornblende pairs.—*Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1975, vol. 51 N 1, p. 29—37.

217. *Powell M., Powell R.* Plagioclase-alkali feldspar geothermometry revisited.— *Miner. Mag.*, 1977, vol. 41, p. 253—256.
218. *Powell R.* Activity—composition relationships for crystalline solutions.— In: *Thermodynamics in geology*. Dordrecht, 1977, p. 57—65.
219. *Powell R., Powell M.* Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides: a reappraisal.— *Miner. Mag.*, 1977, vol. 41, p. 257—263.
- 219a. *Powell M., Powell R.* A nepheline-alkali feldspar geothermometer.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1977, vol. 62, p. 193—204.
220. *Raccah P., Vallet P.* Determination de l'activite du fer dans la wustite solid.— *Comptes rendus Acad. Sci. Paris*, 1961, t. 253, N 23, p. 2682—2684.
221. *Raheim A., Green D. H.* Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe—Mg partition coefficient of garnet and clinopyroxene.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1974, vol. 48, p. 179—203.
222. *Ramberg H., De Vore G.* The distribution of  $Fe^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  in coexisting olivines and pyroxenes.— *J. Geol.*, 1951, vol. 59, N 3, p. 193—210.
223. *Richardson S. W.* Staurolite stability in a part of the system Fe — Al — Si — O — H.— *J. Petrol.*, 1968, vol. 9, p. 467—488.
224. *Rizzo H. F., Gordon R. S., Cutler J. B.* The determination of phase boundaries and thermodynamic functions in the iron-oxygen system by EMF measurement.— *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, N 2.
225. *Robie R. A., Hemingway B. S., Fischer J. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures.— Washington, 1978.— 1452 p.
226. *Ross M., Huebner J. S.* A pyroxene geothermometer based on composition—temperature relationships of naturally occurring orthopyroxene, pygionite, and augite.— In: *Intern. Conf. Geotherm. Geobarom. Extended Abstr. Pennsylvania State Univ.*, 1975.
227. *Roth W. L.* On the nature of defects in the magnetic structure of wustite.— *J. Appl. Phys.*, 1959, vol. 30, p. 303—304.
228. *Saxena S. K.* Distribution of elements between coexisting minerals and the nature of solid solution in garnet.— *Amer. Mineral.*, 1968, vol. 53, N 5/6, p. 994—1014.
229. *Saxena S. K.* Two-pyroxene geothermometer: a model with an approximate solution.— *Amer. Mineral.*, 1976, vol. 61, N 7/8, p. 643—652.
230. *Saxena S. K., Hollander N. B.* Distribution of iron and magnesium in coexisting biotite, garnet and cordierite.— *Amer. J. Sci.*, 1969, vol. 267, N 2, p. 210.
231. *Saxena S. K., Ghose S.* Order-disorder and the activity-composition relation in a binary crystalline solution. I. Metamorphic orthopyroxene.— *Amer. Miner.*, 1970, vol. 55, N 7—8, p. 1219—1225.
232. *Saxena S. K., Ghose S.* Mg — Fe order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution.— *Amer. Mineral.*, 1971, vol. 56, N 3/4, p. 532—559.
233. *Saxena S. K., Nehru C. E.* Enstatite-diopside solvus and geothermometry.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1975, vol. 49, N 3, p. 259—267.
234. *Saxena S. K., Ribbe P. H.* Activity-composition relations in feldspars.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1972, vol. 37, N 2, p. 131—138.
235. *Schmalzried H.* Rontgenographische Untersuchung der Kationenverteilung in Spinellphasen.— *Z. phys. Chem., Neue Folge, Frankf.*, 1961, Bd 28, N 3/4, S. 203—219.
236. *Schmid R., Cressey G., Wood B. J.* Experimental determination of univariant equilibria using divariant solid solution assemblages.— *Amer. Mineral.*, 1978, vol. 63, p. 511—515.
237. *Schmid R., Wood B. J.* Phase relationships in granulitic metapelites from the Ivrea — Verbano Zone (Northern Italy).— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1976, vol. 54, N 4, p. 255—280.
238. *Schreyer W., Yoder H. S.* The system Mg — cordierite —  $H_2O$  and related rocks.— *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1964, Bd 101, S. 271—342.
239. *Schulien S., Friedrichsen H., Hellner E.* Das Mischkristallverhalten des Olivins

- zwischen 450° und 650° C bei 1 kb Druck.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1970, Bd 4, S. 141—147.
240. *Schwerdfeger K., Muan A.* Activities in olivine and pyroxenoid solid solution of the system Fe—Mn—Si—O at 1150° C.— Trans. Met. Soc. AIME, 1966, vol. 236, p. 201.
  241. *Seck H. A.* Koexistierende Alkalifeldspate und Plagioklase in system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen von 650° C bis 900° C.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1971, Bd 115, N 3, S. 315—345.
  242. *Seck H. A.* Der Einfluß des Drucks auf die Zusammensetzung koexistierender Alkalifeldspate und Plagioclase.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1971, vol. 31, N 1, p. 67—86.
  243. *Seijfert F., Lander K.* Stability relations of chromium kyanite at high pressures.— Contr. Mineral. and Petrol., 1970, vol. 28, N 1, p. 9—18.
  244. *Smiltens J.* The standard free energy of oxidation of magnetite to hematite at temperatures above 1000° C.— J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, N 18, p. 4877—4880.
  245. *Smith D.* Stability of the assemblage iron-rich orthopyroxene-olivine-quartz.— Amer. J. Sci., 1971, vol. 271, N 4, p. 370—382.
  246. *Stephenson A.* The temperature dependent cation distribution in titanomagnetites.— Geophys. J. R. Astron. Soc., 1969, vol. 18, p. 199—210.
  247. *Stormer J. C., Jr., Whitney J. A.* Two feldspar geothermometry in granulite facies metamorphic rocks.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1977, vol. 65, N 2, p. 123—133.
  248. *Stroh J. M.* Solubility of alumina in orthopyroxene plus spinel as a geobarometer in complex systems. Applications to spinel-bearing alpine-type peridotites.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1976, vol. 54, N 3, p. 173—188.
  249. *Thompson A. B.* Mineral reactions in pelitic rocks. II. Calculation of some  $P$ — $T$ — $X$  (Fe—Mg) phase relations.— Amer. J. Sci., 1976, vol. 276, p. 425—454.
  250. *Thompson J. B., Jr.* Thermodynamic properties of simple solutions.— In: Researches in Geochemistry. New York, 1967, vol. 2, p. 251—541.
  251. *Thompson J. B., Jr.* Chemical reactions in crystals.— Amer. Mineral., 1969, vol. 54, N 3/4, p. 341—375.
  252. *Thompson J. B., Jr., Hovis G. L.* Entropy of mixing in sanidine.— Amer. Mineral., 1979, vol. 64, N 1/2, p. 57—65.
  253. *Thompson J. B., Jr., Waldbaum D. R., Hovis G. L.* Thermodynamic properties related to ordering in end-member alkali feldspars.— In: The feldspars/ Ed. MacKenzie W. S., Zussman J. New York, 1974, p. 218—248.
  254. *Tuttle O. F., Smith J. V.* The nepheline-kalsilite system. II. Phase relations.— Amer. J. Sci., 1958, vol. 256, p. 571—589.
  255. *Ulbrich H. H., Waldbaum D. R.* Structural and other contributions to the third-law entropies of silicates.— Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 1.
  256. *Verwey E. J. W., Heilmann E. L.* Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I. Cation arrangement in spinels.— J. Chem. Phys., 1947, vol. 15, N 4.
  257. *Virgo D., Hafner S. S.*  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg order—disorder in natural orthopyroxenes.— Amer. Mineral., 1970, vol. 55, N 1/2, p. 201—223.
  258. *Vrana S., Rieder M., Podlaha J.* Kanonaite  $(\text{Mn}_{0,76}^{3+} \text{Al}_{0,23} \text{Fe}_{0,02}^{3+})^{\text{VI}}(\text{Al})^{\text{V}}(\text{OSiO}_4)_3$ , a new mineral isotypic with andalusite.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1978, vol. 66, p. 325—332.
  259. *Waldbaum D. R.* High-temperature thermodynamic properties of alkali feldspars.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1968, vol. 17, N 1, p. 71—78.
  260. *Waldbaum D. R.* The configurational entropies of  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ — $\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$  melilites and related mineral.— Contrib. Mineral. and Petrol., 1973, vol. 39, N 1, p. 33—54.
  261. *Waldbaum D. R., Robie R. A.* Calorimetric investigation of Na—K mixing and polymorphism in the alkali feldspars.— Z. Kristallogr., 1971, Bd 134, S. 381—420.

262. Warner R. D., Luth W. C. Two-phase data for the join monticellite ( $\text{CaMgSiO}_4$ ) — forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ): experimental results and numerical analysis.— *Amer. Mineral.*, 1973, vol. 58, N 11/12, p. 998—1008.
263. Warner R. D., Luth W. C. The diopside — orthoenstatite two-phase region in the system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  —  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ .— *Amer. Mineral.*, 1974, vol. 59, N 1/2, p. 98—109.
264. Weisbrod A. Refinements of the equilibrium conditions of the reactions  $\text{Fe cordierite} = \text{almandine} + \text{quartz} + \text{sillimanite} + \text{H}_2\text{O}$ .— In: *Carnegie Institute Yearbook 72*. Washington, 1973, p. 515—518.
265. Weisbrod A. The problem of water in cordierite.— In: *Carnegie Institute Yearbook 72*. Washington, 1973, p. 521—523.
266. Whitney J. A., Stormer J. C., Jr. The distribution of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  between coexisting microcline and plagioclase and its effect on geothermometric calculations.— *Amer. Mineral.*, 1977, vol. 62, p. 687—691.
267. Williams R. J. Reaction constants in the system  $\text{Fe} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{O}_2$  at 1 atm between  $900^\circ$  and  $1300^\circ\text{C}$ : experimental results.— *Amer. J. Sci.*, 1971, vol. 270, N 5—6, p. 354—360.
268. Williams R. J. Activity-composition relations in the fayalite-forsterite solid solution between  $900^\circ$  and  $1300^\circ\text{C}$  at low pressures.— *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, vol. 15, p. 296—300.
269. Wones D. R. Stability of biotite: a reply.— *Amer. Mineral.*, 1972, vol. 57, p. 316—317.
270. Wones D. R., Burns R. G., Carroll B. M. Stability and properties of synthetic annite.— *EOS*, 1971, vol. 52, N 4, p. 369—370.
271. Wones D. R., Dodge F. C. W. On the stability of phlogopite.— *Abs. Ann. Mtg. Amer. Geophys. Union*, 1966, vol. 242.
272. Wones D. R., Eugster H. P. Stability of biotite: experiment, theory and application.— *Amer. Mineral.*, 1965, vol. 50, N 9, p. 1228 — 1272.
273. Wood B. J.  $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$  partition between coexisting cordierite and garnet. A discussion of the experimental data.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1973, vol. 40, N 3, p. 253—258.
274. Wood B. J. The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet.— *Contr. Mineral. and Petrol.*, 1974, vol. 46, N 1, p. 1—15.
275. Wood B. J. The application of thermodynamics to some subsolidus equilibria involving solid solutions.— *Fortschr. Mineral.*, 1975, vol. 52, p. 21—45.
276. Wood B. J. An olivine-clinopyroxene geothermometer. A discussion.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1976, vol. 56, N 6, p. 297.
277. Wood B. J. The partitioning of iron and magnesium between garnet and clinopyroxene.— In: *Carnegie Institute Yearbook 75*. Washington, 1976, p. 571—574.
278. Wood B. J. Experimental determination of the mixing properties of solid solutions with particular reference to garnet and clinopyroxene solutions.— In: *Thermodynamics in Geology*. Dordrecht, 1977, p. 11—27.
279. Wood B. J. Reactions involving anorthite and  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  pyroxene at high pressures and temperatures.— *Amer. J. Sci.*, 1978, vol. 278, N 7, p. 930—942.
280. Wood B. J. Activity relations in  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  clinopyroxene solid solutions.— *Natur. Environ. Res. Counc. Publ. Ser.*, 1978, N 11, p. 89—93.
281. Wood B. J. Activity-composition relationships in  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  clinopyroxene solid solutions.— *Amer. J. Sci.*, 1979, vol. 279, N 7, p. 854—875.
282. Wood B. J., Banno S. Garnet—orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1973, vol. 42, p. 109—124.
283. Wood B. J., Henderson C. M. B. Compositions and unit-cell parameters of synthetic non-stoichiometric tschermakitic clinopyroxenes.— *Amer. Mineral.*, 1978, vol. 63, N 1/2, p. 66—72.
284. Wood B. J., Nickolls J. The thermodynamic properties of reciprocal solid solution.— *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1978, vol. 66, p. 389—400.
285. Wood B. J., Strens R. G. J. The orthopyroxene geobarometer.— *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 11, N 1, p. 1—6.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активность компонента 9, 19, 28  
 Ближний порядок 13  
 Взаимный раствор 35  
 Внутрикристаллическое распределе-  
   ние атомов 58, 37  
 Дальний порядок 13  
 Дальтонид 96  
 Закон Рауля 10  
 Константа равновесия 87  
 Коэффициент активности 91  
 Коэффициент распределения 91  
 Модель взаимного раствора 35  
   — квазихимическая 12  
   — локально электронейтрального  
     твердого раствора 26  
   — неупорядоченного твердого раство-  
     ра 18  
   — регулярного раствора 10, 11, 12  
   — субрегулярного раствора 11  
   — твердого раствора с нарушенной  
     локальной электронейтральностью  
     33  
 Парagenезисы минералов — показа-  
   тели давления  
   — — — —  $Pn + Ol + Kв$  109, 133  
   — — — —  $Gr + Корд + Сил + Kв$   
     112, 135  
   — — — —  $Gr + Pn$  113  
   — — — —  $Gr + Pn + Сил + Kв$  115  
   — — показатели температуры  
   — — — —  $Илм + Мт$  108  
   — — — —  $He + Пш$  108  
   — — — —  $Mn + Pn$  100, 106, 132  
   — — — —  $Ol + Mn$  100  
   — — — —  $Ol + Pn$  100  
   — — — —  $Pl + Пш$  105  
   — — — —  $Gr + Би$  102, 125  
   — — — —  $Gr + Корд$  102, 130  
   — — — —  $Gr + Mn$  104  
   — — — —  $Gr + Pn$  105  
   — — — —  $Gr + Ol$  105  
   — — показатели флюидного режима  
   — — — —  $Gr + Би + Пш + Сил +$   
     +  $Kв$  118, 138  
   — — — —  $Pn + Би + Пш + Kв$  119,  
     141  
   — — — —  $Pn + Kв + Мт$  227, 143  
 Параметр дальнего порядка 14  
   — межатомного взаимодействия 12  
   — смешения 10  
 Стандартное состояние компонента 9  
 Функция смешения 8  
   — смешения избыточная 10  
 Химический потенциал 8  
 Энергия внутренняя 5  
   — Гельмгольца 6, 7  
   Гиббса 6, 7  
   — конфигурационная 7  
   — смешения Гиббса 8  
 Энтальпия 5  
   — смешения 14  
 Энтропия 5, 7  
   — смешения 8, 9, 19, 26  
   — конфигурационная 7, 17, 25

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .		3
Список сокращений . . . . .		4
<b>Глава I.</b>	<b>Термодинамика однопозиционных твердых растворов . . .</b>	<b>5</b>
	Некоторые положения и понятия классической и статистической термодинамики . . . . .	5
	Однопозиционные твердые растворы . . . . .	9
	Избыточные функции смешения . . . . .	10
	Модели межатомного взаимодействия . . . . .	11
	Природа теплоты смешения . . . . .	14
<b>Глава II.</b>	<b>Термодинамика многопозиционных твердых растворов . . .</b>	<b>16</b>
	Кристаллы с неупорядоченным размещением атомов . . .	17
	Локально электронейтральные кристаллы . . . . .	19
	Кристаллы с нарушенной локальной электронейтральностью	29
	Избыточные функции смешения. Особенности взаимных	
	твердых растворов . . . . .	34
	Внутрикристаллическое распределение атомов . . . . .	37
<b>Глава III.</b>	<b>Термодинамические характеристики породообразующих минералов переменного состава . . . . .</b>	<b>42</b>
	Окислы железа . . . . .	42
	Ильменит . . . . .	51
	Шпинели . . . . .	51
	Оливины . . . . .	57
	Гранаты . . . . .	58
	Кордиерит . . . . .	60
	Эпидот . . . . .	65
	Андалузит, силлиманит, кианит . . . . .	66
	Клинопироксены . . . . .	67
	Ортопироксены . . . . .	70
	Амфиболы . . . . .	72
	Биотиты . . . . .	74
	Мусковиты . . . . .	78
	Полевые шпаты . . . . .	79
	Нефелины . . . . .	84
	Водно-углекислотный флюид . . . . .	86
<b>Глава IV.</b>	<b>Вопросы термодинамической теории фазовых равновесий с участием твердых растворов . . . . .</b>	<b>87</b>
	Константа равновесия . . . . .	87
	Константа равновесия как показатель термодинамических условий минералообразования . . . . .	89
	Коэффициент распределения . . . . .	91



	Зависимость мольных объемов минералов от <i>PT</i> -условий . . .	93
	Влияние давления на границы устойчивости растворов . . .	94
	Особенности границ устойчивости твердых растворов при наличии дальтонинов . . . . .	96
Глава V.	<b>Сосуществующие минералы как показатели термодинамических условий минералообразования . . . . .</b>	<b>99</b>
	Распределение $Fe^{2+}$ и Mg между сосуществующими минералами как геотермометр . . . . .	99
	Другие геотермометры . . . . .	105
	Парагенезисы минералов — показатели давления . . . . .	109
	Парагенезисы минералов — показатели флюидного режима	116
	Особенности определения термодинамических условий . . .	120
Глава VI.	<b>Минеральные равновесия в горных породах Украинского щита</b>	<b>122</b>
	О природе трехвалентного железа в железомagneзиальных силикатах . . . . .	122
	Температура минералообразования . . . . .	124
	Давление минералообразования . . . . .	133
	Флюидный режим . . . . .	138
Заключение . . . . .		145
Список литературы . . . . .		146
Предметный указатель . . . . .		158

ВИКТОР АЛЕКСАНДРОВИЧ КУРЕПИН

**ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА  
И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ**

*Утверждено к печати ученым советом  
Института геохимии и физики минералов Академии наук УССР*

Редактор *Н. Я. Чехович*. Оформление художника *Л. А. Дикарева*. Художественный редактор *И. Н. Косарева*. Технический редактор *И. Н. Лукашенко*.  
Корректоры *Л. М. Тищенко, В. Н. Божок*.

Информ. бланк № 4500

Сдано в набор 25.02.81. Подписано в печать 10.09.81. БФ 00612. Формат 60×90 1/16.  
Бумага типограф. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 10,0. Учетно-изд. л. 10,35.  
Тираж 550. Заказ № 1-448. Цена 1 руб. 70 коп.

Издательство «Наукова думка», 252601, Киев—601, ГСП, ул. Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией, г. Нестеров, Львовской обл., ул. Горького, 8 с матриц Головного предприятия РПО «Полиграфкинга», 252057, Киев-57, Довженко, 3.  
Зак. 3778.

3764

1 руб. 70 коп.

*„Наукова думка“*

