



Основы физической геохимии

Жариков В. А.

Предлагаемая работа представляет полный систематический курс основ физической геохимии. В книге рассмотрены предмет и методы физической геохимии, как науки о физико - химических закономерностях образования минералов, горных пород и руд. Последовательно разбираются общие положения термодинамики равновесных природных систем, являющихся особым типом систем с вполне подвижными компонентами. Методом термодинамических потенциалов выведены главные термодинамические соотношения, характеризующие природные процессы, показано их применение.

Изложены основы термодинамики необратимых природных процессов, показано приложение методов необратимой термодинамики к решению геохимических и петрологических задач.

Систематически и подробно изложены вопросы теории, топологии, методы построения диаграмм, используемых в геохимии, петрологии, учении о минеральных месторождениях. В число их входят: диаграммы состав - парагенезис, диаграммы в координатах $T - x$ (диаграммы плавкости), $p - x$, $\mu - x$, диаграммы однокомпонентных систем в координатах интенсивных параметров ($\mu - \mu$, $T - p$ и др.), диаграммы систем с летучими компонентами. Показаны способы построения различных систем многокомпонентных диаграмм и решения обратных задач (построение полных диаграмм по частным сечениям, в виде которых обычно представлены экспериментальные данные). Приведены наиболее значимые примеры природных диаграмм различных типов и на их примере обсуждаются важные геохимические и петрологические проблемы, такие как пути кристаллизации, отделение летучих от магм, влияние различных факторов на свойства расплавов и растворов.

Особый раздел посвящен закономерностям распределения компонентов между твердыми фазами, расплавами и растворами и использованию коэффициентов и констант распределения для определения физико - химических условий образования минералов, горных пород и руд.

Последняя глава посвящена использованию теории и методов физико - химических расчетов диаграмм и некоторых динамических задач. Приведены примеры расчета всех типов диаграмм. Обсуждаются подходы к компьютерному моделированию природных процессов.

Книга представляет новое расширенное изложение курса основ физической геохимии, преподаваемого автором с помощниками в течение 30 лет в МГУ, и предназначена для студентов, аспирантов и всех специалистов, занимающихся изучением физико-химических закономерностей природных процессов, одного из новых, быстро развивающихся направлений геологии. По широте охвата и глубине изложения рассмотренных вопросов книга не имеет аналогов в мировой литературе.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.

ПРИНЯТЫЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ.

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ.

- ☐ 1. ВВЕДЕНИЕ
- ☐ 2. ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ
- ☐ 3. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

- ☐ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.
 - ☐ Основные понятия
 - ☐ Первое начало
 - ☐ Второе начало
- ☐ 2. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМ.
 - ☐ Условия равновесия
 - ☐ Термодинамические потенциалы
 - ☐ Общие критерии равновесия и термодинамические потенциалы, число независимых параметров и правило фаз
- ☐ 3. СИСТЕМЫ С ВПОЛНЕ ПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ - ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ.
 - ☐ Термодинамические потенциалы и определение систем с вполне подвижными компонентами
 - ☐ Правило фаз в системах с вполне подвижными компонентами
 - ☐ Термодинамические потенциалы систем с ионизированными вполне подвижными компонентами
- ☐ 4. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЕЙШИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ
 - ☐ Термодинамические потенциалы как характеристические функции системы
 - ☐ Парциальные (мольные и удельные) термодинамические характеристики
 - ☐ Химический потенциал
 - ☐ Идеальные и реальные растворы

- ☐ Уравнение смещенного равновесия и вытекающие из него законы
- ☐ **5. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ**
- ☐ Энтропия и термодинамические принципы необратимых процессов
- ☐ Закон линейных соотношений и принцип взаимности
- ☐ Стационарные состояния
- ☐ Некоторые приложения термодинамики необратимых процессов

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАГЕНЕЗИСОВ МИНЕРАЛОВ.

- ☐ **1. ВВЕДЕНИЕ. ТИПЫ ДИАГРАММ.**
- ☐ **2. ДИАГРАММЫ СОСТАВ-ПАРАГЕНЕЗИС.**
- ☐ Общая характеристика. Понятия о парагенезисе и минеральной фации
- ☐ Методы графического изображения составов
- ☐ Построение и анализ диаграмм состав-парагенезис
- ☐ Об АСФ, АФК, АФМ и других подобных диаграммах
- ☐ **3. ДИАГРАММЫ ЗАВИСИМОСТИ ФАЗОВОГО (МИНЕРАЛЬНОГО) СОСТАВА И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ (ПАРАГЕНЕЗИСОВ) ОТ ИНТЕНСИВНЫХ И ЭКСТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ.**
- ☐ Графический образ термодинамического потенциала
- ☐ Типы диаграмм и некоторые определения
- ☐ Диаграммы плавкости систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и с твердыми фазами постоянного состава (Диаграммы систем без соединений (с одной эвтектикой), Диаграммы систем без соединений, но с полиморфными переходами, Диаграммы систем с соединениями, плавящимися конгруэнтно, Диаграммы систем с соединениями, плавящимися инконгруэнтно, Диаграммы систем с ликвидацией)
- ☐ Диаграммы плавкости систем с твердыми фазами переменного состава. (Диаграммы плавкости систем с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях, Диаграммы плавкости систем с ограниченной растворимостью в твердом состоянии)
- ☐ Влияние различных факторов на состояние диаграмм плавкости (Кислотно-основные взаимодействия компонентов в расплавах, Влияние давления, Влияние вполне подвижных компонентов, Влияние летучих компонентов и некоторые сведения о строении магматических расплавов, Влияние на кристаллизацию расплавов окислительно-восстановительных условий, Влияние кинетических и динамических факторов)
- ☐ Т-р и р-х диаграммы для области субсолидуса
- ☐ **4. ДИАГРАММЫ ЗАВИСИМОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ (ПАРАГЕНЕЗИСОВ) ОТ ИНТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ**
- ☐ Типы диаграмм
- ☐ Диаграммы с одной нонвариантной точкой (однопучковые диаграммы) (Теоретическое обоснование, Топология диаграмм, Топология диаграмм с сингулярными равновесиями, Расчет моновариантных реакций при помощи определителей, Примеры диаграмм в координатах интенсивных параметров)
- ☐ Диаграммы мультисистем (с несколькими или многими нонвариантными точками) (Введение в теорию диаграмм, Топология диаграмм одновариантных мультисистем, Примеры диаграмм состояния одновариантных мультисистем, О многовариантных мультисистемах, Нелинейные мультисистемы)
- ☐ **5. ДИАГРАММЫ ЗАВИСИМОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ОТ ИНТЕНСИВНЫХ И ЭКСТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ (Т-Р-Х ДИАГРАММЫ)**
- ☐ Типы диаграмм
- ☐ Т-р-х диаграмма бинарной системы без критических явлений
- ☐ Т-р-х диаграмма бинарной системы с критическими явлениями
- ☐ Особенности Т-р-х диаграмм многокомпонентных систем с летучими
- ☐ **6. Фазовое соответствие и экстремальные состояния**

- ☐ Термодинамические соотношения сосуществующих фаз
- ☐ Распределение компонентов в гетерогенных системах
- ☐ Приложение коэффициентов распределения к процессам магматической дифференциации (Вариации содержания редкоземельных элементов при магматической эволюции, Вариации распределения элементов при кристаллизации (возникновении) магматических тел)
- ☐ Диаграммы фазового соответствия (Способы изображения сосуществующих составов, Диаграммы фазового соответствия и проблема миналов, Диаграммы фазового соответствия в системах с вполне подвижными компонентами)
- ☐ Экстремальные состояния в фазовых равновесиях

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

- ☐ 1. ВВЕДЕНИЕ.
- ☐ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ.
- ☐ 3. ПРИМЕРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ.
- ☐ Т-х диаграммы плавкости
- ☐ Т-р диаграммы твердофазовых реакций
- ☐ Обменные реакции фазового соответствия
- ☐ Т-р диаграммы реакций гидратации (дегидратации)
- ☐ Т-р диаграммы реакций карбонатизации (декарбонатизации)
- ☐ Т-р диаграммы дегидратации и декарбонатизации в присутствии флюида H_2O и CO_2 .
- ☐ Диаграммы зависимости равновесий от летучести (парциальных давлений) и активности компонентов
- ☐ Eh-pH диаграммы
- ☐ О расчетах других типов диаграмм

ВМЕСТО

ЗАКЛЮЧЕНИЯ.

ЛИТЕРАТУРА.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Современное состояние науки отличается широким применением физико-химических методов в геологии, и особенно в науках о веществе Земли. Овладение физико-химическими методами становится необходимым для каждого специалиста изучающего процессы образования минералов, горных пород, месторождений полезных ископаемых. Более того они необходимы для понимания генезиса любых геологических объектов и процессов. Неоценимое значение для разработки методов физико-химических исследований природных процессов имели работы Д. С. Коржинского, обобщенные в его известных монографиях "Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов" (1957 г.), ее второе переработанное издание "Теоретические основы анализа парагенезисов минералов" (1972 г.), монографии "Теория метасоматической зональности" (1969, 1982 гг.). Заметное влияние на распространение физико-химических методов в геологии оказали известные книги П. Ниггли, А. Н. Заварицкого и В. С. Соболева, Т. Барта, Р. Керна и А. Вайсброда, Р. М. Гарелса и Н. Винклера, Э. Элерса, С. Саксены.

В 1976 году В. А. Жариковым была опубликована книга "Основы физико-химической петрологии", в которой впервые систематически были рассмотрены все главные положения физико-химической петрологии или как правильнее ее определить - физической геохимии. Были определены предмет и методы, изложена термодинамика природных систем. Подробно разобраны теория и практика построения и анализа всех

типов диаграмм применяемых в петрологии и геохимии. Охарактеризовано использование физико-химических расчетов для вычисления различных минеральных равновесий. В течение многих лет эта книга служила главным пособием для освоения основ физической геохимии для студентов МГУ, где автор читал соответствующий курс для широкого круга студентов, аспирантов и научных сотрудников, желающих изучить этот предмет. Книга "Основы физико-химической петрологии" была удостоена премии им. Д. С. Коржинского Российской академии наук.

Однако со времени выхода книги в свет прошло более 20 лет. И хотя она полностью сохранила свое значение, возникла потребность дополнить новыми материалами и разработками, переработать и подсократить некоторые части, несколько утратившие свою актуальность, ввести новые разделы, освещающие новые достижения в разработке теории и методов физической геохимии, в приложении их к познанию физико-химической природы геологических процессов.

Учитывая наш многолетний опыт преподавания "Основ физической геохимии" мы предполагали подготовить для издания отдельной книгой методическое пособие, в котором на конкретных примерах будет разобрано приложение методов к решению самых разнообразных задач физической геохимии. Появление такого пособия несомненно облегчит заинтересованному читателю понимание и освоение этого непростого предмета. Отмечу, что соответствующий курс в МГУ более чем наполовину состоит из семинарских занятий, домашних и контрольных работ.

В работе над этой книгой большую помощь мне оказали коллеги по преподаванию курса О. И. Яковлев, Г. Н. Назьмова, А.Ю. Бычков. Рукопись к печати подготовлена А.Ю. Бычковым, О.П. Румянцевой и Е. А. Солоповой. Особая нагрузка в этой работе легла на плечи А.Ю.Бычкова, подготовившего иллюстрации к книге. Финансовая поддержка в разработке теоретических разделов физической геохимии была оказана РФФИ. Примите, дорогие товарищи, мои искренние выражения благодарности и признательности.

Автор с пониманием и одобрением отнесется ко всем замечаниям и пожеланиям в адресе книги.

Академик В.А.Жариков, заслуженный профессор МГУ

Принятые обозначения.

a_i	активность i -го компонента.
a, b, k	компоненты
A	механическая работа
A, B, C, R	фазы
C	теплоемкость
C_p	молярная изобарная теплоемкость
C_v	молярная изохорическая теплоемкость

f_i	летучесть(фугитивность) i-го компонента
f_{ex}	число независимых экстенсивных параметров
f_{in}	число независимых интенсивных параметров
D	коэффициент распределения
δ	бесконечно малое приращение
d	дифференциал
$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$	частная производная функции $F(x,y)$ по переменной x при постоянном y .
F	свободная энергия Гельмгольца (потенциал Гельмгольца)
$\bar{F}$	мольная (парциальная) свободная энергия Гельмгольца
F_m	свободная энергия Гельмгольца системы с вполне подвижными компонентами
G	изобаро-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса, потенциал Гиббса)
$g = \bar{G}$	мольный потенциал Гиббса системы
g_a	парциальный потенциал Гиббса компонента a
H	энтальпия
$\bar{H}$	мольная энтальпия системы
H_a	парциальная энтальпия компонента a
H_m	энтальпия системы с вполне подвижными компонентами
m_a	масса компонента a
μ_a	химический потенциал компонента a
J	поток
J_a	поток компонента a
K_d	константа распределения
K_p	константа химической реакции в изобарно-изотермической системе
k	число компонентов

k_i	число инертных компонентов
k_m	число вполне подвижных компонентов
N	число Авогадро
p	число степеней свободы
p_w	число внутренних степеней свободы
q	экстенсивный параметр
q, q_a, q_k	парциальные величины
Q	тепловая работа
P	давление
P_a	парциальное давление компонента а
R	универсальная газовая постоянная
S	энтропия
$\bar{S}$	молярная энтропия системы
S_a	парциальная энтропия компонента а
T	температура
t	время
U	внутренняя энергия
$\bar{U}$	молярная внутренняя энергия системы
U_a	парциальная внутренняя энергия компонента а
U_m	внутренняя энергия системы с вполне подвижными компонентами
V	общий объем системы
$\bar{V}$	молярный объем системы
V_a	парциальный объем компонента а
W	химическая работа
W_a	химическая работа компонента а

Ф термодинамический потенциал

Ab	альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Ак акерманит

Асс акцессорные минералы

Akt актинолит

Al альмандин

Am амфибол

[illegible]

And андрадит

Andl андалузит

Ві біотит

Cal	кальцит	CaCO_3

Cat карбонат

Cor корунд Al_2O_3

Cord кодиерит

Срх клинопироксен

Crb кристобалит SiO_2

Crg карнегиит

Di диопсид

Dol доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

En энстатит MgSiO_3

Фа	фаялит	Fe_2SiO_4

Fo форстерит Mg₂SiO₄

Fsp полевой шпат

Gel геленит

Gr гранат

Gros гроссуляр

He гематит

Hed геденбергит

Hrb роговая обманка

Ks калиофилит

Ksp калиевый полевой шпат

Ky кианит

La ларнит

Lc лейцит

Ma мариалит

Mc микроклин

Me мейонит

Mst магнезит

Mt магнетит

Mu мусковит

Mul муллит

Ne нефелин

Ol оливин

Orx ортопироксен

Ort ортоклаз

Per периклаз

Pl плагиоклаз

Px	пироксен
Py	пирит
Pyr	пирротин
Q	кварц
Ran	ранкинит
Sc	скаполит
Sil	силлиманит
Sp	серпентин
Spl	шпинель
Spr	спуррит
Ta	тальк
Til	тиллеит
Tr	тремолит
Wol	волластонит
Wu	вюстит

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ.

1. ВВЕДЕНИЕ

Любое научное исследование состоит в изучении содержания и происхождения (генезиса) того или иного объекта и в выявлении возможности его использования человеком. Цель геологического исследования - установление содержания и генезиса геологических явлений или объектов и их практической значимости. Это относится как к геологии в целом, так и к тем ее разделам, которые будут преимущественно интересовать нас в дальнейшем, - к процессам образования минералов, горных пород или руд. Но что значит установить генезис минералов, горных пород и руд? Это значит, во-первых, выявить историческую последовательность процесса формирования горной породы, или руды либо ассоциации минералов, и, во-вторых, установить механизм этого процесса, построив его физико-химическую модель. Эти две разные и тесно связанные стороны исследования, осуществляемые двумя различными методическими подходами - историческим и моделированием - составляют сущность познания генезиса геологических явлений. В этом отношении геология отличается от таких естественных наук, как, например, физика и химия, имеющих <внеисторический> характер и направленных на изучение содержания и моделей (законов) физических и химических явлений. Отмеченные особенности познания

геологических процессов вызывают определенные трудности, что привело к неравномерному развитию этих направлений.

Как известно, что вопросы истории геологических явлений и истории формирования геологических объектов с самого начала были в центре внимания научной геологической мысли. Главная причина этого заключается в том, что выявление содержания и исторической последовательности геологических процессов составляет существо собственно геологических наук и решается комплексом геологических методов исследования. Более того, с помощью этих методов (включая всю совокупность методов полевых и камеральных исследований) мы получаем полный ответ на вопрос о содержании и исторической последовательности геологических явлений. Точные методы, будь то традиционные оптические и химические методы или новые - изотопный анализ, ядерный магнитный резонанс и многие другие - играют хотя и важную, но вспомогательную роль, уточняя, дополняя, развивая собственно геологические наблюдения, и входят, таким образом, в арсенал геологических методов исследования. Следует отметить, что примат историзма в развитии геологии до последнего времени находил отражение и в определении предмета геологических наук, - например: <Геохимия - история элементов земной коры> (Вернадский, 1927), <Геохимия изучает историю химических элементов - атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях природы> (Ферсман, 1934). И только в последних определениях историзм отходит на второй план: <Геохимия - наука о химическом составе, законах распространения, распределения, сочетания и миграции химических элементов на Земле> (Виноградов, 1952). Геохимия - наука, которая изучает химический состав вещества Земли, распространение, распределение химических элементов (и их изотопов) в веществе Земли, физико-химические процессы формирования вещества Земли с целью установления его генезиса и выявления условий, причин и признаков концентрации и рассеяния элементов (Жариков, 1995).

Успехи в исторических разделах геологии велики и широко известны. Значительно сложнее положение с познанием физико-химической сущности геологических процессов. Объективные затруднения заключаются в том, что большинство геологических явлений - во всяком случае процессы образования минералов, горных пород и руд, которыми мы и будем заниматься в дальнейшем, - представляют собой физико-химические процессы, т. е. процессы взаимосвязанных физических и химических превращений. Поэтому для их познания необходимо прежде всего перевести геологические наблюдения и факты на физико-химический язык, выразить в виде определенных строгих соотношений физико-химических параметров, а это представляет немалые трудности в связи со значительной сложностью природных процессов. Трудности усугубляются также тем, что анализ этих соотношений с позиций традиционной физической химии и термодинамики во многих случаях оказывается безуспешным вследствие значительной сложности и своеобразия природных процессов, существенно отличающихся от тех упрощенных опытных технологических моделей, на которых выросла классическая термодинамика. Задача состояла в том, чтобы вскрыть главные физико-химические закономерности и особенности природных процессов и, основываясь на них, разработать новые теоретические и методические пути исследования. Решение этой задачи потребовало и больших усилий, и больших затрат времени. Сошлёмся только на один пример. Используемый в настоящее время термодинамический аппарат создан в основном в 60-70-х гг. XIX в. Ф. Масье и Дж. В. Гиббсом. Но только в 50-60-х гг. прошлого столетия, после открытия Д. С. Коржинским термодинамической сущности природных систем, была разработана необходимая основа приложения аппарата и методов термодинамики к анализу природных процессов.

Определенные трудности связаны с двойственностью геологического познания. Методы физико-химического моделирования, особенно метод теоретического или абстрактного моделирования, в крайнем проявлении противоположен общеупотребительному историческому методу. Это выражается в том, что для теоретических физико-химических моделей безразлична конкретная форма явлений и ее второстепенные черты, выступающие как раз на первый план при изучении истории формирования объектов. Кроме того, физико-химическое моделирование требует владения определенным математическим и физико-химическим аппаратом, неприменимым при обычных геологических исследованиях. Все это, конечно, создавало дополнительные трудности для развития физико-химических исследований в геологии.

Отнюдь не претендуя на полноту, охарактеризуем некоторые главные вехи развития физико-химических идей и методов в интересующих нас разделах геологии.

Первые работы в этом направлении принадлежат И. Фогту, Ф. Бекке и В. Гольдшмидту. И. Фогт (Fogt 1903, 1904) впервые рассмотрел образование интрузивных пород с позиций эвтектической кристаллизации расплавов. Ф. Бекке (Becke, 1913) и В. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1911, 1912) сделали первые попытки физико-химической интерпретации условий образования метаморфических пород, причем В. Гольдшмидт впервые применил правило фаз к анализу природных парагенезисов и произвел термодинамический расчет реакции равновесия ($\text{воластонит} + \text{CO}_2 = \text{кварц} + \text{кальцит}$). Любопытно отметить, что попытки искусственного, экспериментального, воспроизведения горных пород и минералов были начаты еще раньше. Большое впечатление в свое время произвели известные опыты Ф. Фуке и А. Мишель-Леви (Fouque et Michel-Levy, 1882) и И. А. Морозевича (1897).

Для формирования физико-химического направления в нашей стране большое значение имели работы Е. С. Федорова и Н. С. Курнакова. Е. С. Федорову принадлежит одна из первых работ по графическому изображению минералов и пород (Федоров, 1918). И хотя основные достижения Е. С. Федорова лежат в области кристаллографии, его работы, насыщенные математикой, отличающиеся строгим подходом, оказали большое влияние на умы последователей. <Без математики я научности вовсе не понимаю>, - писал исследователь.

Н. С. Курнаков является родоначальником физико-химического анализа - самостоятельного раздела физической химии, изучающего зависимость различных свойств систем от их состава и параметров состояния путем применения разных физических методов и графического выявления зависимостей. Разработанные в начале прошлого века Н. С. Курнаковым (1898-1916) и его учениками общие методы анализа, успешное приложение их к исследованию металлических и солевых систем создали все предпосылки для проникновения физико-химического анализа в геологию. Касаясь работ по физико-химическому анализу, следует указать на теоретические исследования диаграмм состояния систем, проведенные Б. Розебом (Roozeboom, 1904), оказавшие, по-видимому, заметное влияние на западных исследователей.

Если же придерживаться хронологического порядка, то следующий этап в развитии физико-химических идей в петрологии связан с работами Н. Боуэна и его школы, положивших, по существу, начало экспериментальному направлению. Н. Боуэном и его сподвижниками, преимущественно в Геофизической лаборатории в Вашингтоне, была выполнена серия работ по экспериментальному исследованию силикатных систем, результаты которых были использованы Боуэном (Bowen, 1928) для построения физико-химической модели кристаллизации магмы. Схема этой модели широко известна как

<реакционный принцип> или <реакционный ряд> Боуэна. Крупным событием явилась книга П. Ниггли (Niggli, 1920) <Магма и ее продукты>, в которой впервые в петрологической литературе обстоятельно изложена теория силикатных систем с летучими компонентами. В 1926 г. выходят в свет <Физико-химические основы петрографии изверженных пород> А. Н. Заварицкого - не только первый систематический учебник в этой области в мировой литературе, но и оригинальное обобщение и развитие физико-химических идей в магматической петрологии. В это же время в метаморфической петрологии П. Эскола (Escola, 1920) и С. Тилли (Tilley, 1923) разрабатывают концепцию метаморфических фаций. Усилиями главным образом этих исследователей внедряется способ графического представления (ACF и другие диаграммы) минеральных ассоциаций метаморфических пород. Освещение физико-химических вопросов рудоотложения в этот период тесно связано с физико-химическими проблемами магматизма. Они рассматривались в свете эволюции магматического очага, возможности и способа отделения летучих и т. д.

Кроме того, обсуждались предполагаемый состав и свойства рудообразующих флюидов, значение температуры как главного фактора рудоотложения (В. Линдгрэн, Дж. Кемпбл, В. Гудчайлд, позднее Н. Боуэн, К. Феннер, Н. Шмедеманн, Л. Грейтон и др.). Таковы, очень схематично, истоки физико-химического направления в эндогенной геологии и состояние исследований к середине 30-х г.г. прошлого столетия. Отметим, что в 30-40-х г.г., когда объем геологических и особенно петрографических и минералогических работ сильно вырос и у нас, и за границей, наметился определенный кризис физико-химического направления. Кризис выражался в том, что выдвинутые первые физико-химические схемы процессов и пути приложения физико-химических методов пришли в серьезное противоречие с обширным геологическим материалом. Так было с <реакционным принципом Боуэна>, когда оказалось, что последовательность кристаллизации многих магматических пород отличается от схемы Боуэна. Так было с попытками приложения к анализу метаморфических ассоциаций <правила фаз Гольдшмидта>, когда выяснилось, что большинство минеральных ассоциаций метаморфических пород не соответствует ему. Так было и в области учения о минеральных месторождениях. Все это породило известный скепсис и неверие в возможность успешного применения физико-химических методов в геологии.

Главная причина кризиса - сейчас, конечно, легко судить об этом - состояла в том, что для физико-химического истолкования природных процессов исследователи привлекали уже сложившийся готовый аппарат физической химии и термодинамики. Природные же процессы настолько сложны, что простое перенесение термодинамических и физико-химических методов и понятий, полученных на основании опыта применения в теплотехнике, в химической технологии и экспериментального изучения упрощенных систем, оказалось явно недостаточным. Выход из кризиса состоял только в том, чтобы вскрыть основные физико-химические закономерности природных процессов и найти общие методы исследования, базирующиеся на этих закономерностях. В преодолении этого рубежа решающую роль сыграли работы Д. С. Коржинского. Три крупные, коренные, теоретические проблемы были выдвинуты и разработаны Д. С. Коржинским в 40-50-х г.г.: 1) принцип дифференциальной подвижности компонентов и термодинамическая теория природных систем; 2) теория метасоматической зональности; 3) режим кислотности-основности эндогенных процессов. При решении этих проблем был разработан и самый общий метод физико-химического исследования природных процессов - метод теоретического физико-химического моделирования. Эти исследования положили начало новой отрасли знания - физической химии процессов образования минералов, горных пород и руд, или, кратко, физической геохимии.

Они послужили толчком тому бурному развитию физико-химического направления в геологии, которое наблюдается в настоящее время. Другая причина прогресса физико-химических исследований кроется в больших возможностях, появившихся в последние годы благодаря резкому повышению уровня технической и аналитической оснащенности работ и особенно широкому внедрению компьютерной техники.

Охарактеризуем очень кратко самые главные направления современных исследований в области физической геохимии:

1. Термодинамика природных систем, ее теоретические аспекты, термодинамика минералов - твердых растворов, термодинамическое описание магматических систем, термодинамика водных растворов (от простых, разбавленных к сложным и концентрированным), термодинамика растворов в надкритическом состоянии, термодинамика систем с учетом поверхностных явлений.
2. Компьютерные расчеты минеральных и вообще гетерофазных равновесий с растворами и расплавами различного состава (от простых к сложным).
3. Физико-химический анализ парагенезисов, его теория и топология диаграмм, парагенетический анализ различных магматических, метаморфических и метасоматических пород (особенно метаморфических пород докембрия, скарнов и других околорудных метасоматитов).
4. Использование закономерностей состава сосуществующих минералов как индикаторов условий минералообразования (температуры, давления, активностей компонентов, окислительно-восстановительных условий) и эволюция их во времени и пространстве.
5. Необратимая термодинамика природных систем, ее теоретические аспекты, приложение ее к природным динамическим задачам.
6. Теоретическое и компьютерное решение динамических задач магматических и гидротермальных систем.
7. Теория метасоматизма, анализ условий и механизма образования метасоматических пород, особенно рудоносных.
8. Физико-химические процессы в мантии: минеральные равновесия, условия плавления, роль флюидов, реология мантии.
9. Экспериментальные исследования состояния и свойств веществ, фазовых равновесий и всех других термодинамических и динамических параметров необходимых для количественного решения перечисленных проблем; экспериментальное моделирование метасоматизма.

Хотя выше обозначены лишь главные направления, видно сколь широк размах уже ведущихся исследований. Но начинающий геохимик может быть уверен в будущем: сделано так мало по сравнению с огромными задачами, которые стоят перед физической геохимией - физической химией процессов образования минералов, горных пород и руд, перед физической химией процессов образования геосфер Земли.

2. ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

Любая отрасль знаний становится самостоятельной наукой в том случае, если она имеет свой предмет и свои методы исследования. В настоящее время в пределах геохимии как общей науки о распространении, распределении, сочетании и миграции элементов на Земле, в пределах минералогии, петрологии и учения о минеральных месторождениях как наук о составе, строении, свойствах и условиях образования соответственно минералов, пород и месторождений выделяется область знаний, охватывающая физико-химические закономерности природных процессов. Она известна как физическая химия процессов минералообразования, как физико-химическая петрология - хотя ни одно из этих наименований не отражает в полном объеме современного содержания этой области знания. Вместе с тем эта область знаний, несомненно, является самостоятельной наукой, поскольку она имеет свой особый предмет, свои специфические, отличные от других геологических наук методы исследования. Предметом изучения этой науки являются физико-химические процессы формирования минералов, горных пород и руд, физико-химические процессы формирования геосфер Земли. Обозначить ее целесообразно как физическую геохимию. Тогда можно дать общее определение: "Физическая геохимия - наука о физико-химических процессах формирования минералов, горных пород и руд, наука о физико-химических процессах формирования геосфер Земли. Рассматривая соотношения физической геохимии с другими науками, можно заметить следующее. Физическая геохимия в виде отдельных, частных разделов входит в другие геологические науки: в минералогию как физико-химическая минералогия, в петрологию - как физико-химическая петрология и т. д. Но в то же время это, несомненно, самостоятельная наука, поскольку она характеризуется единством методов: методы физико-химической минералогии, методы физико-химической петрологии, физико-химические методы познания процессов оруденения одинаковы, это суть методы физической геохимии. Физическая геохимия, как показывает название, может рассматриваться как раздел геохимии при широком понимании геохимии как науки. В таком случае традиционные направления геохимии (содержание и распределение элементов, изотопия и т. д.) можно обозначить как аналитическую геохимию. Тогда задачи физической геохимии определяются изучением таких процессов в земной коре и мантии, которые имеют физико-химическую сущность, т. е. характеризуются совместным и взаимосвязанным проявлением физических и химических процессов. Физическая геохимия - раздел физической химии, та ее часть, которая изучает природные физико-химические процессы. Наряду с термином "физическая геохимия" мы широко будем использовать, почти как синоним, термин "физико-химическая петрология". Этим мы отдаем признательную дань возникновению физико-химического направления в недрах петрологии, это отражает общепринятое широкое понимание петрологии (ведь граница между породой и рудой - понятие не генетическое, а только экономическое).

Появилось и более широкое определение - "физико-химическая геология", которая охватывает изучение физико-химических закономерностей любых геологических процессов. Главные цели физико-химической геологии состоят в создании количественной фундаментальной основы геологических наук, в создании прочной базы для поисков и разведки месторождений полезных ископаемых, в создании основы для поиска новых технологий синтеза и улучшения свойств промышленно важных минералов и материалов. Значение физико-химической геологии и физической геохимии как части ее - определяется тем, что она является базой для перехода геологических наук на принципиально новый уровень - от наук существенно эмпирических и описательных к точным количественным знаниям и критериям. Без глубокого понимания существа физико-химических процессов формирования минералов, горных пород и руд, основных физико-химических причин и условий мобилизации, переноса и концентрации полезных

ископаемых окажутся неэффективными в дальнейшем прогноз и поиск скрытых в глубинах Земли полезных ископаемых, невозможным поиск новых нетрадиционных видов полезных ископаемых и способов их извлечения.

Физическая геохимия базируется на общем знании о строении, физических и химических свойствах элементов и их соединений. Вместе с тем, физическая геохимия наряду с обычными, присущими другим геологическим наукам методами изучения природных объектов и их соотношений для своих целей познания физико-химической сущности геологических процессов использует свои, специфические, методы исследования. Можно указать на четыре главных метода: физико-химического анализа парагенезисов; экспериментального моделирования; физико-химических расчетов; теоретического физико-химического моделирования. Раскроем кратко сущность этих методов.

Физико-химический анализ парагенезисов - это метод анализа природных парагенезисов и эмпирических парагенетических закономерностей путем применения различных диаграмм с целью выявления зависимости минерального состава и парагенезисов пород и руд от физико-химических условий их формирования, т. е. от химического состава породы, руды или магмы, от температуры, давления, от активностей компонентов в растворах или магме и т. д. Физико-химический анализ парагенезисов представляет собой наиболее распространенный и широко используемый метод физико-химической петрологии. Этот метод теснее других соприкасается с собственно геологическими науками: данные петрографических, минералогических и других геологических наблюдений над минеральным и химическим составом пород и руд служат непосредственной основой для парагенетического анализа. Метод физико-химического анализа парагенезисов преследует цель путем графического анализа нащупать главные физико-химические закономерности ассоциаций минералов исходя из природных эмпирических парагенетических соотношений. Это первый почти во всех случаях обязательный этап познания физико-химической сущности природных процессов. Классическим примером приложения метода физико-химического анализа парагенезисов может служить широко известная диаграмма зависимости парагенезисов гранитоидных пород от химических потенциалов калия и натрия, построенная Д. С. Коржинским (см. ниже). Эта диаграмма позволила путем графического анализа эмпирических парагенезисов выявить, что главной причиной разнообразия парагенезисов и различной последовательности кристаллизации гранитоидов является различная активность (точнее, различные химические потенциалы) калия и натрия в магматических расплавах. Другие примеры успешного применения метода физико-химического анализа парагенезисов магматических, метаморфических и метасоматических пород можно найти во многих работах.

В последующих главах метод физико-химического анализа минеральных и фазовых равновесий будет изложен подробно, будут рассмотрены построение и анализ всех главных типов диаграмм, используемых в физической геохимии. >Экспериментальное моделирование преследует цель искусственно воспроизвести и изучить природные процессы и их продукты (минералы, горные породы, руды, растворы, расплавы и т. д.). Конечно, не может быть и речи о воспроизведении природных явлений в геологических масштабах и времени. Но можно и должно экспериментально изучить строение, свойства, пределы устойчивости различных веществ при параметрах, отвечающих геосферам Земли, выявить условия существования тех или иных минеральных равновесий, охарактеризовать кинетические и динамические свойства природных объектов.

Важнейшее значение экспериментальных исследований для геологии состоит в том, что они являются единственным источником количественной информации о физико-

химических условиях процессов, протекавших многие миллионы лет назад. Особенность природных систем состоит в том, что все данные о физико-химических параметрах тепловых процессов, таких как температура, давление, состав флюида, и активности различных компонентов, скорости протекания процессов и т. д. закодированы в особенностях фазового (минерального) состава, фазовых равновесий (парагенезисов минералов), в распределении компонентов между фазами, в тонких свойствах макроструктуры и микроструктуры природных объектов. Выявить значения этих физико-химических параметров можно лишь экспериментально воспроизведя эти минеральные равновесия или распределения компонентов, или особенности строения тех или иных объектов и изучив влияние выявленных параметров на граничные условия существования изучаемого объекта. Экспериментальные исследования позволяют также вскрыть генетический механизм процессов, который невозможно определить путем изучения процессов, которые доступны нашим непосредственным наблюдениям.

В дальнейшем изложении многократно будут использованы данные экспериментальных исследований. Однако изложение методов экспериментального моделирования, которое обязательно включает рассмотрение аппаратуры и техники эксперимента, методик проведения опытов и исследования продуктов, выходит за рамки этой книги, поэтому укажем только главные направления экспериментальных исследований, которые активно и плодотворно развиваются в ведущих странах мира.

1. Изучение строения и свойств вещества Земли в агрегатных состояниях и при параметрах соответствующих различным геосферам Земли.
2. Изучение минеральных и фазовых равновесий, распределение элементов и их изотопов между фазами, определение условий их стабильности в зависимости от температуры, давления, активностей компонентов, включая Eh-pH условия.
3. Изучение динамики и кинетики (механизма) процессов транспорта и минералообразования в магматических, метасоматических и метаморфических системах; изучение тепломассопереноса в гетерофазных условиях.

Физико-химические расчеты представляют собой метод исследования природных и экспериментальных данных путем приложения аппарата и расчетных методов физической химии и термодинамики. Главное содержание метода в настоящее время составляют термодинамические расчеты минеральных равновесий по экспериментальным и природным данным, расчет констант распределения компонентов между сосуществующими фазами и их зависимости от температуры и давления, расчеты возможных форм и содержания компонентов в гидротермальных растворах, расчеты метасоматических колонок при различных заданных условиях (температура, давление, состав раствора), а также решение задач тепломассопереноса.

Физико-химические расчеты широко используются в физической геохимии, особенно в последние годы в связи с компьютеризацией исследований. Существуют десятки программ, направленных на решение различных задач физической геохимии. Приложимость физико-химических расчетов теоретически неограниченна, практически она определяется наличием и надежностью исходных экспериментальных данных, корректностью поставленных задач. Накопление экспериментальных данных, большие возможности с использованием быстро прогрессирующей техники создают весьма благоприятные перспективы распространения и развития метода физико-химических расчетов.

Подчеркивая исключительное значение экспериментального моделирования для развития физической геохимии, приходится, тем не менее, сознавать, что, оно остается все-таки частным методом, поскольку существуют технические и принципиальные (время, масштабы) ограничения для экспериментальных исследований. В связи с этим совершенно особое и исключительное место в физической геохимии занимает самый общий (и самый сложный) метод - теоретическое физико-химическое моделирование.

Теоретическое физико-химическое моделирование

представляет

собой метод

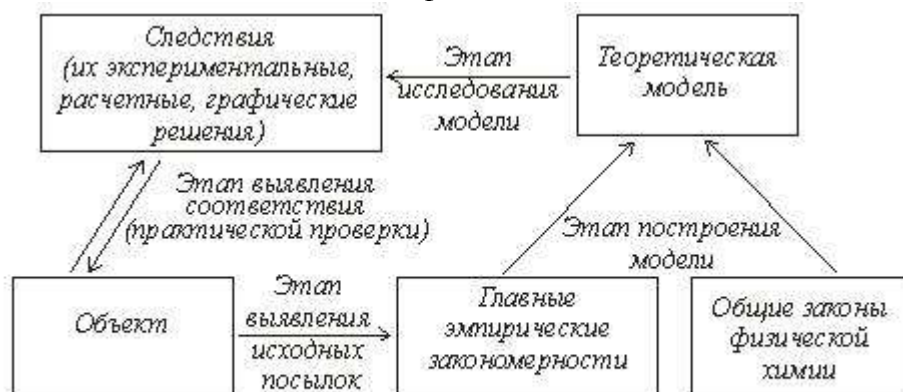


Рис. 1.1. Схема теоретического физико-химического моделирования.

познания природных физико-химических процессов путем построения и исследования их теоретических моделей. Сущность метода состоит в следующем (рис. 1.1). Из геологических наблюдений выводятся некоторые главные эмпирические закономерности, характеризующие выбранный природный процесс или объект.

Эти главные закономерности должны быть выражены в определенных физико-химических понятиях и терминах, поскольку целью является физико-химическая модель процесса или объекта (этот этап моделирования можно обозначить как этап выявления исходных посылок). Опираясь на установленные посылки и общие законы физической химии строится теоретическая модель данного явления (этап построения модели). Далее проводится исследование теоретической модели путем выявления общих и частных следствий, их экспериментальных расчетных или графических решений (этап исследования модели). Наконец, распространяя информацию, полученную при исследовании модели на изучаемый природный объект, сопоставляя свойства модели и природного объекта (или процесса), устанавливаем соответствие модели природному явлению (этап практической проверки или выявления соответствия модели). Если при этом устанавливается, что свойства модели соответствуют главным свойствам природного объекта или процесса, тогда, очевидно, данная модель представляет абстрактное отображение изучаемого явления, т. е. схематизацию его главных черт, его теоретическую модель. Если же, напротив, выявляется несоответствие свойств модели и объекта, частичное или полное, то это означает, что частично или полностью ошибочными были приняты исходные посылки, которые должны были отражать главные эмпирические закономерности рассматриваемого явления (подразумевается, что построение и исследование модели были проведены корректно). Следовательно, необходимо пересмотреть эти исходные посылки и построить новую модель, адекватную явлению.

Важно подчеркнуть, что теоретическая модель представляет схематизированное отображение главных существенных сторон и черт явления, т. е. теорию явления. Отсюда следует, что теоретическое моделирование - метод познания теоретической сущности явлений. Что же представляют собой теоретические модели природных явлений? Теоретическая модель - это физико-химическая схема процесса, описанная системой уравнений, выражающих взаимосвязь параметров, характеризующих данный процесс. В начальные этапы исследования при моделировании более сложных природных процессов не сразу удается получить строгое математическое выражение взаимосвязи параметров,

определяющих изучаемый процесс. Тогда в виде простейшей модели предстает качественная физико-химическая схема, носящая, более гипотетический характер. Следует иметь в виду, что чем строже и точнее математически описана модель, тем глубже возможно исследование ее свойств и проникновение в физико-химическую сущность явлений. Теоретические модели, отображающие различные по содержанию и масштабам природные явления, конечно, различны, но метод моделирования с гносеологических позиций - всегда остается одним и тем же. В построении любой теоретической модели можно различать: этап выявления исходных посылок, этап построения модели, этап исследования модели и этап выявления соответствия (практической проверки). Нетрудно видеть, что в этой схеме четко отражается общая формула теории познания: от конкретного к абстрактному, всеобщему, и затем - к практике.

Приведем здесь только один, но выдающийся по последствиям пример теоретического моделирования: открытие Д. С. Коржинским термодинамической сущности природных систем. Этап исходных посылок - обнаружение различного режима компонентов в любых природных процессах, нашедшее отражение в эмпирическом "принципе дифференциальной подвижности компонентов". Этап построения модели - выражение в термодинамических параметрах факторов равновесия природных систем, применение преобразования Лежандра к члену, выражающему химическую энергию систем в характеристических функциях систем - уравнениях термодинамических потенциалов, которые привели к открытию и обоснованию нового типа термодинамических систем - систем с вполне подвижными компонентами. Этап исследования модели - вывод из уравнений термодинамических потенциалов главных соотношений между параметрами систем с вполне подвижными компонентами и в том числе новой формы правила фаз ("правило фаз Коржинского"). Этап практической проверки - успешное приложение этих соотношений и правила фаз Коржинского к анализу природных парагенезисов, открывшее совершенно новые возможности для физико-химического анализа парагенезисов и вообще для термодинамического анализа природных процессов. Ниже мы рассмотрим эти вопросы подробно, здесь же подчеркнем, что теоретическое моделирование в этом случае привело к открытию систем с вполне подвижными компонентами, представляющих теоретическую термодинамическую модель природных систем.

Рассматривая соотношение различных методов физической геохимии, следует подчеркнуть, что теоретическое моделирование представляет единственный общий метод исследования природных процессов. Это определяет его исключительное значение для физической геохимии. Однако возможности теоретического моделирования в полной мере раскрываются особенно тогда, когда построение общей теоретической модели сопровождается серией частных количественных решений, получаемых в результате экспериментальных исследований и физико-химических расчетов. Можно наметить следующую общую, идеализированную формулу процесса познания в области физической геохимии: а) выявление содержания и эмпирических закономерностей процессов, их анализ методами конкретных геологических наук и методом физико-химического анализа парагенезисов; б) построение общей теоретической физико-химической модели явлений, основанной на главных эмпирических закономерностях и общих законах физической химии; в) получение путем экспериментальных исследований и физико-химических расчетов серии частных количественных решений моделей; г) практическое приложение результатов. Эта общая схема не исключает, конечно, использования только отдельных звеньев или их частных комбинаций. Характеризуя задачи физической геохимии и подчеркивая необходимость всестороннего развития всех разделов и методов этой новой прогрессирующей области знания, следует отметить, что развитие теоретического моделирования, как общего метода исследования, и

экспериментального моделирования, как метода частных количественных решений, остается главной задачей физической геохимии на современном этапе развития. При этом первостепенной практической задачей является расширение и углубление экспериментальных исследований, поскольку в необходимость экспериментальной проверки и количественной оценки упирается развитие и теоретического моделирования, и физико-химических расчетов.

В заключение заметим, что методы физической геохимии могут быть распространены и на познание внеземного вещества. Формально это физическая космохимия, физико-химическая планетология и т. д. Но поскольку внеземные явления нам интересны, в том числе (или прежде всего) для понимания земных процессов, все это обычно включается в физическую геохимию.

3. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Целью физической геохимии является познание физико-химических процессов образования минералов, горных пород и руд. В основе познания лежат те эмпирические природные закономерности общие и более частные, которые устанавливаются многократной практикой геологических исследований. Эти закономерности ясны и понятны каждому геологу.

Возьмем, например, **принцип дифференциальной подвижности компонентов**. Рассмотрим простейшую реакцию замещения магнетита пиритом, которая происходит под воздействием растворов при образовании березитов, пропилитов, вторичных кварцитов и других метасоматических пород. Сопоставляя исходные и полученные продукты ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{S}_2 = \text{FeS}_2 + 2\text{O}_2$), легко убедиться, что железо, содержавшееся в магнетите, переходит в пирит, а сера и кислород приносятся и выносятся растворами (в данном случае нам безразлична конкретная форма нахождения серы и кислорода в растворах). Нетрудно сделать вывод о том, что в этом процессе участвуют две группы компонентов: одни (железо), переходя из одного минерала в другой, остаются в породе, другие (сера и кислород) легко приносятся и уносятся растворами, т. е. режим их определяется особенностями растворов.

Рассмотрим другой процесс - альбитизацию калиевого полевого шпата, также широко распространенный при различных послемагматических изменениях пород. Сопоставляя исходные и конечные продукты ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Na} = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{K}$), легко прийти к выводу о том, что и в этом процессе устанавливаются две группы компонентов: одни (Al, Si) переходят из одного минерала в другой, оставаясь в породе, другие (Na, K) приносятся и выносятся растворами.

Можно обратиться и к более сложным явлениям. Анализируя процесс образования известковых скарнов, возникающих на контакте карбонатных и алюмосиликатных пород, исследователи пришли к выводу, что и в этом процессе участвуют группы компонентов, существенно различающиеся своим режимом. Одни компоненты (Ca, Si, Al) испытывают лишь местную миграцию, перераспределяясь внутри скарновых зон, другие (K, Na, Mn, Mg, Fe) легко приносятся или уносятся растворами, т. е. их поведение определяется действующими растворами.

Собственно открытие, устанавливающее, что в любом процессе образования минералов, горных пород и руд участвуют две группы компонентов, отличающиеся принципиально различным режимом, и есть эмпирический принцип дифференциальной подвижности компонентов. Однако как эмпирический вывод этот принцип не позволяет нам получить

какую-либо дополнительную информацию о режиме компонентов, причинах и особенностях процессов, кроме собственно констатации существования явления.

Для того чтобы исследовать это явление, получить глубокую и точную характеристику различного режима компонентов, наконец, вскрыть причины этого явления, мы неизбежно должны точно, а это значит в физико-химических параметрах, описать его и установить определенные функциональные зависимости между параметрами, характеризующими это явление - иначе говоря, построить его физико-химическую модель. Более того, при этом можно убедиться (и ниже это будет показано), что тот очевидный признак различия компонентов - их различная миграционная способность - окажется верным только в первом приближении и, самое существенное, не главной причиной различий в режиме компонентов. Все это показывает, что простое логическое восприятие и истолкование эмпирических закономерностей оказывается недостаточным, а в некоторых случаях может быть и ошибочным суждением о механизме и причинах явления.

Ярким примером последнего служит метасоматическая зональность. Метасоматическая зональность как закономерное пространственное расположение зон различного минерального состава в участках интенсивного метасоматического преобразования пород давно известна геологам. Существовало логическое объяснение этого явления, естественное на первый взгляд: возникновение метасоматических зон различного минерального состава вызвано воздействием на исходную породу разновременных различных по составу потоков растворов. Однако, когда Д.С.Коржинским была построена и исследована теоретическая модель метасоматической зональности, оказалось, что как раз это представление, вполне очевидное на первый взгляд, полностью ошибочно. На смену мнению о разновременном, поэтапном возникновении метасоматических зон пришло представление о метасоматической колонке как совокупности одновременно возникших метасоматических зон различного минерального состава. Метасоматическая зональность в таком понимании представляет самое общее свойство всех метасоматитов (кстати, и до сих пор с трудом воспринимаемое некоторыми геологами). Но для того чтобы выявить это и многие другие удивительные свойства метасоматической зональности, неизбежным этапом познания было построение теоретической физико-химической модели метасоматизма. Экспериментальные исследования полностью подтвердили этот, казавшийся парадоксальным, вывод и выявили многие количественные характеристики метасоматических процессов.

Нередко возникает вопрос, почему из различных методов физической химии именно термодинамический метод нашел столь широкое применение в физической геохимии? Это объясняется целью и особенностями познания. При изучении физико-химических процессов образования минералов, горных пород и руд нас прежде всего интересуют режимы температуры, давления, поведения компонентов, т. е. закономерности тепловых, механических и химических процессов. А что же такое термодинамика? Термодинамика - это наука об общих законах и движущих силах тепловых, механических и химических явлений. Поэтому в физической геохимии широко используются аппарат и методы термодинамики.

Существует важная особенность термодинамического метода исследования. Термодинамический метод отличается феноменологическим подходом, т. е. ограничивается внешней суммарной макроскопической характеристикой физико-химических процессов и их законов, без проникновения во внутренний механизм этих явлений. Термодинамический метод позволяет описывать явление в целом, основываясь на сопоставлении начального и конечного состояний, не вникая в конкретный механизм

протекания процесса, в конкретные формы, игнорируя промежуточные состояния, поведение элементарных составляющих и т. д. В этом отношении термодинамический метод противоположен статистическому методу, применение которого дает возможность изучить общие свойства на основании статистического анализа поведения множества элементарных составляющих и состояний процесса.

При исследовании природных физико-химических процессов наиболее обычным как раз является такое положение, когда известны конечные результаты процесса, можно предполагать начальное состояние системы, но не имеется никаких данных о промежуточных состояниях, внутреннем механизме процесса и т. д. Эта особенность поступающей от природы информации делает не только предпочтительным, но нередко единственно возможным термодинамический метод познания.

Наконец, в заключение первой главы обратим внимание еще на одну примечательную особенность природных процессов. Любой природный процесс - будь то кристаллизация магмы или метаморфическое преобразование пород, диагенез осадков или образование ореола метасоматических изменений около рудных жил - это, конечно, необратимый процесс. С другой стороны, многократными наблюдениями установлено, что эти процессы протекают таким образом, что в каждом данном элементарном участке в каждый данный момент времени достигается состояние равновесия. Такое соотношение, очевидно, возможно, если скорость преобразований в системе, скорость приспособления ее, или скорость релаксации, оказывается больше, чем скорость изменения факторов состояния системы. Природные процессы осуществляются, следовательно, в таких условиях, когда при общем необратимом течении процесса в каждом данном участке в каждый данный момент устанавливается состояние равновесия. Такие соотношения обозначаются под понятиями мозаичного или локального равновесия. Ниже будет показано, что состояние мозаичного равновесия может быть полностью описано в рамках термодинамики, что еще более расширяет возможности термодинамического метода. Отмеченное единство двух противоположных тенденций - необратимого изменения (или динамики процесса) и равновесия (или статики системы) составляет сущность любого природного процесса. Однако в ходе исследования неизбежно приходится расчленять эти неразрывно связанные стороны одного процесса. При теоретическом моделировании для одного и того же процесса приходится строить две различные модели - модель необратимого изменения системы, динамическую модель процесса и равновесную модель системы, охватывающую в общем случае серию равновесных состояний системы, через которые проходит она при общем необратимом изменении.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Развитие точного естествознания, к которому стремится физическая геохимия, неразрывно связано со все более широким и разнообразным применением математического аппарата. Не имея возможности даже кратко охарактеризовать его, перечислим те главные математические понятия и методы, которые используются в физической геохимии: функция и функциональная зависимость, производная и дифференциалы функций одной и нескольких переменных, их экстремумы, сложные и неявные функции, понятие о полном дифференциале, обыкновенные дифференциальные уравнения и уравнения в частных производных, системы обычных и дифференциальных уравнений и методы их решения с использованием определителей, интегрирование, разложение функций в ряды, понятия векторного анализа. Нетрудно видеть, что эти вопросы не выходят в основном за рамки обычного вузовского курса математики и читатель легко может возобновить его в памяти, подобрав руководство по своим целям и возможностям.

Настоящая глава посвящена термодинамике геологических процессов. Вначале излагаются общеизвестные понятия, законы и положения термодинамики, затем рассматриваются общие вопросы термодинамики природных систем, некоторые важнейшие выводы и соотношения и в заключение - принципы необратимой термодинамики, также в аспекте приложения к природным процессам. Общая особенность главы состоит в том, что термодинамика изложена дедуктивным методом, или, как его обозначают в термодинамике, методом термодинамических потенциалов (методом Гиббса). Преимущества такого метода изложения, отличающегося от общепринятого, существенно индуктивного, очевидны, во всяком случае для наших целей. Прежде всего такое изложение дает возможность строго, с сохранением ясного физического смысла вывести особый термодинамический тип природных систем (здесь мы следуем выводу Д. С. Коржинского). Кроме того, метод термодинамических потенциалов позволяет просто и единообразно получить все общие и частные термодинамические зависимости и уравнения. В настоящей главе мы ограничимся только некоторыми более общими соотношениями, тогда как другие важнейшие термодинамические зависимости перенесены в последующие главы, где они рассматриваются в непосредственном приложении.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Основные понятия

Термодинамическая система определяется как интересующая нас совокупность тел, которую мы противопоставляем внешней среде. Из определения ясно, что не может быть раз и навсегда установленных систем: границы системы каждый раз определяются задачей исследования и физическим содержанием изучаемого явления. Под **фазой** понимается физически однородная часть системы или совокупность таких тождественных частей, которые ограничены поверхностями раздела, могут быть (в принципе) отделены от других частей системы механическими средствами. Каждый минерал, магма (расплав), газ или жидкий раствор составляют очевидно, особые фазы. Фазы могут иметь постоянный и переменный химический состав. Соотношения между понятиями <фаза> и <минерал> таковы: минерал - твердая фаза, образующаяся в природных условиях. **Компонентами системы** называются индивидуальные вещества, которые, будучи взяты в наименьшем количестве, достаточны для описания (образования) всех фаз системы. В дальнейшем нетрудно будет убедиться, что выделение компонентов обусловлено конкретным содержанием системы и зависит от тех химических реакций, которые протекают внутри системы и при ее взаимодействии с внешней средой. Отметим еще, что выделение компонентов, хотя и представляется несколько формальной операцией, тем не менее отражает в большинстве случаев более глубокую сущность режима компонентов при формировании систем. В сложных минеральных системах в качестве компонентов обычно выступают окислы или элементы (последние обязательно при окислительно-восстановительных процессах в системах).

Термодинамические системы характеризуются при помощи параметров. Параметрами называются величины, при помощи которых может быть описано состояние системы. Если ограничиться рассмотрением простых термодинамических систем, т. е. таких, в которых происходят только тепловые, механические и химические процессы, то фундаментальными параметрами таких систем будут: температура (T), энтропия (S), давление (p), объем (V), массы компонентов ($m^a \dots m^k$) и их химические потенциалы ($\mu^a \dots \mu^k$).

Экстенсивными называются **параметры**, обладающие свойством аддитивности (слагаемости), т. е. экстенсивные параметры зависят от массы или числа частиц системы. К экстенсивным параметрам относятся объем, энтропия и массы компонентов. Свойство аддитивности этих параметров очевидно: объем системы равен сумме объемов фаз, масса компонента в системе складывается из масс компонентов в отдельных частях системы и т. д. Экстенсивные параметры иногда называют параметрами емкости. **Интенсивными параметрами**, или параметрами напряженности, называются такие, которые не зависят от массы или числа частиц системы. К ним относятся температура, давление и химические потенциалы компонентов. Свойство неаддитивности их также очевидно (например, если бы температура обладала свойством аддитивности, то, разбив любую изотермическую систему на бесконечно большое количество частей, мы получили бы бесконечно большую температуру системы, что абсурдно).

Существует примечательное свойство термодинамических параметров, которое можно назвать свойством симметричности и сопряженности. Свойство симметричности состоит в том, что любой термодинамический процесс в системе характеризуется парой параметров, один из которых интенсивный, другой - экстенсивный.

Составим таблицу параметров простых термодинамических систем (табл. 2.1) и рассмотрим процессы, происходящие в таких системах.

Таблица 2.1.						
Процессы и параметры	Тепловые	Механические	Химические			
			для компонента a	для компонента b	 (и так до)	для компонента k
Экстенсивные	S	P	m ^a	m ^b		m ^k
Интенсивные	T	V	μ ^a	μ ^b		μ ^k
Уравнение связи (работы)	δQ = TδS	δA = PδV	δW ^a = μ ^a δm ^a	δW ^b = μ ^b δm ^b		δW ^k = μ ^k δm ^k

Простейшие механические процессы выражаются в изменении объема системы, а причиной изменения объема служит приложенная сила, точнее, сила на единицу площади, равная давлению, оказываемому на систему (или развиваемому системой). Иначе говоря, движущей силой процесса является интенсивный параметр (давление), а выражается процесс в изменении экстенсивного параметра (объема). Элементарная механическая работа в системе будет равна

$$\delta A = P\delta V \quad (2.1)$$

Приведенное уравнение выражает свойство сопряженности параметров и показывает что при механической работе параметры, ее описывающие (p,V), связаны (сопряжены) уравнением работы.

Тепловые процессы (нагляднее всего перенос тепла в системе) вызываются разностью температуры. При этом в тепловых процессах происходит изменение сопряженного с температурой экстенсивного параметра - энтропии. (В дальнейшем мы несколько подробнее охарактеризуем эту примечательную функцию, здесь же отметим, что под энтропией следует понимать приведенное (т. е. отнесенное к температуре) количество тепла, содержащегося или сообщенного системе, т. е. $\delta S = \delta Q / T$). Соответственно элементарная <тепловая работа>, т. е. количество тепла, полученного или израсходованного системой, выразится соотношением

$$\delta Q = T\delta S \quad (2.2)$$

которое так же, как и (2.1) выражает сопряженность <тепловых> параметров при <тепловой> работе.

При обычных химических процессах происходит изменение количества вещества, или, точнее, масс компонентов в различных частях или фазах системы. Интенсивным параметром и соответственно движущей силой, вызывающей перемещение и вообще изменение количества какого-либо компонента, является химический потенциал этого компонента. Если температура представляет меру <тепловой напряженности> системы и разность температур вызывает перенос тепла (в сторону меньших температур), то аналогично этому химический потенциал выступает как мера <химической напряженности> системы и разность химических потенциалов вызывает перенос вещества (в направлении меньших величин химических потенциалов). Элементарная химическая работа, производимая каким-либо компонентом а, выразится как

$$\delta W^a = \mu^a \delta m^a \quad (2.3)$$

Очевидно, что выражение (2.3) справедливо для всех компонентов и суммарная элементарная химическая работа многокомпонентной системы будет равна

$$\delta W = \sum_a^k \delta W_i = \sum_a^k \mu_i \delta m_i \quad (2.4)$$

Уравнения (2.3) и (2.4) выражают также как (2.1) и (2.2) свойства сопряженности параметров при <химической работе> компонента а и всех компонентов системы.

Сопоставляя приведенные характеристики различных видов работ простой термодинамической системы, важно отметить следующее. Каждая элементарная работа системы, независимо от ее конкретного вида, может быть представлена как произведение интенсивного параметра (действующей силы Y) на приращение экстенсивного параметра (фактора емкости, или, как говорят координаты процесса δX); что в обобщенном виде это может быть записано так:

$$\delta \Phi^a = Y^a \delta X^a \quad (2.5)$$

и соответственно

$$\delta\Phi = \sum_a^k \delta\Phi_a = \sum_a^k Y_i \delta X_i \quad (2.6)$$

При этом каждый тип процесса (тепловой, механический, химические) описан парой параметров сопряженных уравнением связи вида (2.5). Отсюда следует что только один из пары сопряженных параметров является независимым (естественно тот который входит под знаком δ). В простой k-компонентной системе, где протекают k+2 процесса, таких независимых параметров оказывается k+2 (ниже это утверждение будет доказано строго). Эти **независимые параметры** удобно именовать **факторами состояния** или **факторами равновесия**.

Заметим, что свойство симметричности и сопряженности присуще любым термодинамическим системам. В сложных термодинамических системах, например с поверхностными, магнитными или электрическими явлениями, каждый процесс будет характеризоваться парой сопряженных параметров - интенсивным и экстенсивным, а элементарная работа выразится произведением действующей силы на изменение фактора емкости или координаты, т. е. уравнением вида (2.5).

Охарактеризуем теперь типы термодинамических систем. В зависимости от внутреннего содержания системы подразделяются: а) по числу компонентов - на однокомпонентные и многокомпонентные (двухкомпонентные, трехкомпонентные и т. д.); б) по числу фаз, из которых состоит система, - на однофазовые, или гомогенные, и многофазовые, или гетерогенные. В зависимости от характера взаимодействия систем с окружающей средой различаются: а) изолированные системы, которые окружены жесткой оболочкой, не пропускающей тепло и вещество; б) закрытые системы, которые могут обмениваться с окружающей средой теплом и работой, но масса их остается постоянной; в) открытые системы, которые могут обмениваться с окружающей средой теплом, работой и слагающими систему компонентами. Кроме того, выделяются различные типы систем по независимым параметрам или факторам равновесия, определяющим поведение системы в тех или иных процессах. Но эти типы систем удобнее рассмотреть позднее, после основных законов термодинамики. Целесообразно также условиться относительно понимания направления изменения систем. Следует различать естественные процессы, как такие изменения систем, которые протекают (или могут протекать) самопроизвольно. Напротив, неестественные процессы не могут осуществляться без внешнего воздействия на систему. Наконец, на границе естественных и неестественных процессов как предельный случай лежат обратимые процессы, т. е. процессы, идущие с одинаковой скоростью в противоположных направлениях.

Первое начало

Термодинамика - наука в основе своей эмпирическая, опирающаяся на многовековой опыт познания природы человеком. Суть ее превосходно выразил А.Эйнштейн: <Термодинамика - это такая наука, которая устанавливает какими должны быть законы природы, чтобы вечный двигатель оказался невозможен>.

В основе термодинамики лежат два главных закона (два принципа или начала), которые показывают какими должны быть законы явлений, чтобы невозможно было возникновение энергии из ничего (вечный двигатель), а именно: 1) закон сохранения энергии и 2) закон рассеяния энергии.

Первое начало - закон сохранения энергии - устанавливает что энергия в системе не исчезает не появляется, а переходит из одной формы в другую. Если мы сообщим системе какое-то количество тепла δQ , то это количество тепла израсходуется на изменение внутреннее энергии системы δU и на работу $\delta A'$ совершенную системой. Иначе говоря, изменение внутренней энергии системы определяется тем количеством тепла, которое сообщено системе, за вычетом работы, совершенной системой $\delta U = \delta Q' - \delta A'$.

Поскольку в простой термодинамической системе возможно изменение химической энергии, целесообразно тепло, возникающее в химических реакциях, и химическую работу по переносу вещества выделить из δQ и $\delta A'$, охарактеризовав их особым членом δW . Член имеет положительный знак, поскольку тепло химических реакций и работа, приводящая к привнесу вещества, увеличивают внутреннюю энергию системы¹. Тогда получим

$$\delta U = \delta Q - \delta A + \delta W \quad (2.7)$$

Это уравнение представляет полное аналитическое выражение первого начала термодинамики для простой термодинамической системы², где каждый член δQ , δA и δW характеризует соответственно тепловые, механические и химические процессы в системе.

Изменение внутренней энергии является полным дифференциалом по определению и физическому смыслу как функции состояния системы. Действительно, если бы изменение внутренней энергии не было полным дифференциалом, то значение U могло бы оказаться различным в зависимости от пути перехода системы от одного состояния в другое. Иначе говоря, в зависимости от пути перехода происходило бы появление или исчезновение энергии, а это противоречит первому началу. Это условие в математике кратко обозначается

$$\oint dU = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}.$$

Напротив, приращения работ δQ , δA и δW не являются полными дифференциалами и, следовательно, количество тепла получаемого (отданного) системой, механическая и химическая работы системы зависят от конкретных форм протекания процесса. Однако и эти процессы можно описать параметрами, обладающими свойствами полного дифференциала. Такие свойства имеют энтропия (S), объем (V), массы компонентов ($m^a \dots m^k$), являющиеся <приведёнными> работами, т. е. отнесённые к соответствующим интенсивным параметрам:

$$dS = \delta Q / T \quad (2.8)$$

$$dV = \delta A / p \quad (2.9)$$

$$dm^a = \delta W^a / \mu^a \dots dm^k = \delta W^k / \mu^k \quad (2.10)$$

(В математике подобная операция называется введением интегрирующего множителя).

Подытоживая сказанное, запишем:

$$\delta U = \delta Q - \delta A + \delta W \quad (2.11)$$

и, подставляя (2.8-2.10), получим окончательное выражение первого начала термодинамики:

$$dU = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a \quad (2.12)$$

Заметим, что любая работа в определенных условиях может быть произведена таким образом, что она не будет зависеть от пути процесса, а только от начального и конечного состояний системы, т. е. будет функцией состояний системы и соответственно будет обладать свойствами полного дифференциала. Нетрудно видеть, что такие условия, характеризующие максимальную работу системы (подробнее см. ниже), осуществляются: а) $dU=dQ$ при $\delta A=\delta W=0$, б) $dU=dA$ при $\delta Q=\delta W=0$, в) $dU = dW$ при $\delta Q = \delta A = 0$.

Поскольку изменение внутренней энергии представляет полный дифференциал, можно записать

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_a, \dots, m_1} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m_a, \dots, m_1} dV + \sum_a^k \left(\frac{\partial U}{\partial m_a} \right)_{S, V, m_b, \dots, m_1} dm_a, \quad (2.13)$$

Сопоставляя выражения (2.12) и (2.13), получим важные соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_a, \dots, m_1} = T, \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m_a, \dots, m_1} = -P, \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m_a} \right)_{S, V, m_b, \dots, m_1} = \mu_a, \quad \dots, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_k} \right)_{S, V, m_a, \dots, m_1} = \mu_k. \quad (2.16)$$

Равенства (2.16), в частности, точно определяют химический потенциал как меру химической напряженности: химический потенциал компонента равен той доле внутренней энергии, которая приходится на единицу массы этого компонента.

Второе начало

Если первое начало термодинамики характеризует условия протекания процессов, то второе - устанавливает направленность процессов. **Второе начало термодинамики - закон рассеяния энергии** - можно в общем виде сформулировать так: существует такая функция состояния системы, называемая энтропией (S), которая возрастает при всех естественных процессах. Эта зависимость записывается так:

$$dS > \delta Q / T \quad (2.17)$$

Заметим, что в термодинамической литературе известно около двух десятков различных формулировок второго начала. Существует также стремление разделить его на два самостоятельных принципа. Один принцип устанавливает существование энтропии: имеется такая функция состояния S , называемая энтропией, которая определяется как $dS = \delta Q / T$ (2.17а) и $S = \Sigma(\delta Q / T) = Q / T$ (2.17б) (что, вообще говоря, далеко не элементарно), и второй - определяет возрастание энтропии при всех естественных процессах:

$$dS > \delta Q / T \quad (2.17)$$

Однако для наших целей можно ограничиться обобщенным началом в приведенной формулировке, которая кажется предпочтительней из других возможных определений второго начала. Физический смысл второго начала обычно иллюстрируется образным примером переноса тепла. Пусть две фазы или части системы (обозначим их индексами А и В) находятся при разной температуре, причем $T^A > T^B$. В таких условиях естественным будет процесс переноса тепла от более нагретого тела А к менее нагретому В. Пусть при этом будет перенесено некоторое количество тепла Q' . Тогда

$$-\frac{\delta Q'}{T^A} + \frac{\delta Q'}{T^B} > 0,$$

в справедливости чего легко убедиться: поскольку $T^A > T^B$, а количество тепла одно и тоже. Согласно определению энтропии (2.17)

$$-\frac{Q'}{T^A} = -S^A, \quad +\frac{Q'}{T^B} = S^B,$$

тогда в этом и в любом другом естественном процессе $\Delta S = S^B - S^A > 0$ - энтропия системы будет возрасть. Можно напомнить, что когда впервые Р. Клаузиус ввел понятие энтропии, второе начало термодинамики было изложено им так: <Не может происходить самопроизвольная передача тепла от холодного тела к более горячему>.

Таким образом, второе начало термодинамики устанавливает направленность процессов: все естественные процессы протекают с возрастанием энтропии: $dS > \delta Q / T$, все неестественные, напротив, с уменьшением энтропии $dS < \delta Q / T$, и предельный тип обратимых процессов осуществляется в условиях $dS = \delta Q / T$.

Если обозначить изменения тепла и энтропии в обратимом процессе индексом е, то второе начало можно представить в следующем виде:

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{\delta Q_e}{T} + \frac{\delta Q_i}{T}, \quad (2.18)$$

где δQ_i - количество тепла, связанного (рассеянного) системой в любом естественном процессе, dS_i - соответствующее ему возрастание энтропии. Член δQ_i носит название некомпенсированного тепла, он характеризует ту долю тепла, которая теряется в любом естественном процессе и не может быть превращена в полезную работу системы. Это, собственно, равнозначное определение второго начала, оно отражается в известных формулировках: <Невозможен процесс, имеющий единственным своим результатом

превращение тепла в работу>, или <двигатель второго рода (т. е. превращающий все тепло в работу) невозможен> (Оствальд, Планк и др.). Следует заметить, что второе начало, как и первое, в рамках феноменологической термодинамики постулируется. Безупречное обоснование второго начала возможно, пожалуй, только методами статистической термодинамики. Рассмотрение этих вопросов выходит далеко за рамки наших задач, поэтому ограничимся самыми краткими сведениями. Статистическое содержание энтропии и второго начала вскрывается известными формулами Л. Больцмана:

$$S = k \ln w \quad (2.19)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln (w_2/w_1) \quad (2.20)$$

где k - постоянная Больцмана (равная R/N), а w - термодинамическая вероятность состояния системы. Согласно (2.19) и (2.20), энтропия выступает как мера термодинамической вероятности данного состояния системы, а возрастание энтропии отражает переход системы из термодинамически менее вероятного в более вероятное состояние. <Природа стремится от состояний менее вероятных к более вероятным> - формулировка второго начала, данная Л. Больцманом. Следует пояснить, что термодинамическая вероятность отличается от математического понимания вероятности. Если в математике вероятность выражает отношение числа благоприятных случаев, событий или состояний к их общему числу (т. е. математическая вероятность всегда меньше единицы), то термодинамическая вероятность представляет число способов (точнее, микросостояний), которыми может быть осуществлено данное состояние систем (т. е. термодинамическая вероятность всегда больше единицы). Рассматривая статистическими методами распределение частиц в системе, можно показать, что чем большим числом способов можно осуществить данное состояние, тем более вероятным оно является и соответственно отвечает максимуму энтропии системы. Отметим также, что статистический смысл энтропии и других термодинамических параметров имеет важнейшее значение для их вычисления.

2. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМ.

Условия равновесия

Из второго начала термодинамики непосредственно вытекают условия равновесия термодинамических систем. Рассмотрим сначала изолированную систему. Все естественные процессы в такой системе будут приводить к возрастанию энтропии при сохранении неизменной (в силу условий существования изолированной системы) внутренней энергии системы. Тогда, очевидно, **термодинамическая система находится в равновесии, если при данной (постоянной) внутренней энергии энтропия системы максимальна, т. е. при**

$$U = \text{const}, S = \text{max}, dS = 0, d^2S < 0. \quad (2.21)$$

Как было впервые показано В. Гиббсом, сформулированному критерию равновесия полностью эквивалентен другой критерий: **термодинамическая система находится в равновесии, если при данной (постоянной) энтропии внутренняя энергия системы минимальна**, т. е. при

$$S = \text{const. } U = \min, dU = 0 \quad d^2U > 0. \quad (2.22)$$

Наглядное
доказательства
своей монографии

Пусть мы имеем системы с S_I и U_I . Допустим, что этому другое состояние энергией (точка повысить энергию сообщить системе увеличению ее. Иначе говоря если то обязательно возможно состояние $S_{II}U_I$. Но это противоречит условию $S_I = \max$ и следовательно возможно одно единственное соотношение: если $S = \max$ (при $U = \text{const}$), то $U = \min$ (при $S = \text{const}$).

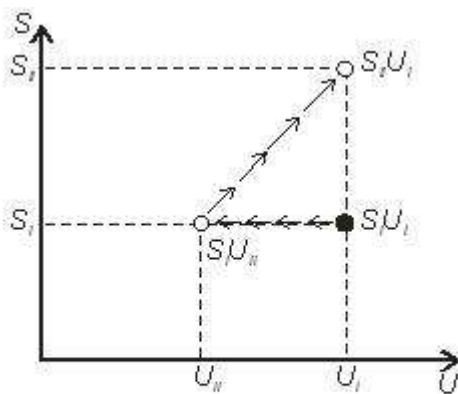


Рис. 2.1. Графическое доказательство условия: если $S = \max$ то $U = \min$.

графическое изображение
теоремы Гиббса приводит в
Д. С. Коржинский.

равновесное состояние
(рис. 2.1) где $S_I = \max$. состоянию S_I может отвечать системы с еще меньшей $S_I U_{II}$), но тогда чтобы системы до U_I мы должны тепло, что приведет к энтропии до S_{II} (точка $S_{II}U_I$). возможно состояние $S_I U_{II}$,

Разберем условия равновесия термодинамических систем несколько подробнее. Максимум энтропии как критерий равновесия характеризует изолированную систему, которая окружена жесткой оболочкой ($V = \text{const}$), не пропускающей тепло ($U = \text{const}$) и вещество

$$\left(\sum_a^k m_a = \text{const} \right),$$

т. е. $S = f(U, V, m_a \dots m_k)$. Изолированные системы в природе не встречаются и представляют термодинамическую абстракцию. Минимум внутренней энергии как критерий равновесия относится уже к другой системе, называемой изохоро-изоэнтропической, которая характеризуется постоянством энтропии объема и масс компонентов, т. е. $U = f(S, V, m_a \dots m_k)$. Нетрудно представить, что те естественные процессы, которые в изолированной системе приводили к возрастанию энтропии, в этой системе могут осуществляться только путем отвода тепла от системы (так как энтропия ее постоянна), что вызывает уменьшение внутренней энергии системы. В соответствии с первым и вторым началами выражение внутренней энергии гомогенной, однофазовой системы в состоянии равновесия имеет вид

$$dU = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a = 0 \quad (2.12)$$

Кроме этого уравнения, поскольку dU является полным дифференциалом, справедливы соотношения (2.14, 2.15, 2.16):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, m_a, \dots, m_k} = T, \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, m_a, \dots, m_k} = -P, \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m_a}\right)_{S, V, m_b, \dots, m_k} = \mu_a, \quad \dots, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_k}\right)_{S, V, m_a, \dots, m_l} = \mu_k. \quad (2.16)$$

Таким образом, в состоянии равновесия $2k+5$ параметров, входящих в уравнение (2.12), связаны $k+3$ уравнениями: одно уравнение (2.12) и $k+2$ уравнения (2.14)-(2.16). Это означает что число независимых параметров или факторов состояния в однофазовой системе равно $f = (2k+5) - (k+3) = k+2$ параметра. Факторами состояния рассматриваемой системы являются $S, V, m_a, \dots, m_k$, и если при определенном (постоянном) значении их внутренняя энергия как функция факторов состояния имеет минимальное значение, система находится в равновесии.

Обратимся теперь к гетерогенной, многофазовой, изохоро-изоэнтروпической системе. Изменение внутренней энергии такой системы выразится, очевидно, как сумма изменений внутренней энергии всех фаз системы от A до R , число которых равно r , т. е. как сумма r уравнений вида (2.12):

$$dU = \sum_A^R dU^A = \sum_A^R T^A dS^A - \sum_A^R p^A dV^A + \sum_A^R \mu_a^A dm_a^A + \dots + \sum_A^R \mu_k^A dm_k^A. \quad (2.23)$$

Причем, согласно определению системы ($S, V, m_a, \dots, m_k = \text{const}$): т. е.

$$\sum_A^R dS^A = 0, \quad \sum_A^R dV^A = 0, \quad \sum_A^R dm_a^A = dm_a = 0, \quad \dots, \quad \sum_A^R dm_k^A = dm_k = 0.$$

Выполнение условия равновесия системы $U = \min$, или $dU = 0$, $d^2U > 0$ возможно только при таком состоянии системы, когда интенсивные параметры во всех фазах равны, т. е. при условии

$$\begin{aligned} T^A &= T^B = \dots = T^R \\ p^A &= p^B = \dots = p^R \\ \mu_a^A &= \mu_a^B = \dots = \mu_a^R \\ \mu_b^A &= \mu_b^B = \dots = \mu_b^R \\ \mu_k^A &= \mu_k^B = \dots = \mu_k^R \end{aligned} \quad (2.24)$$

В справедливости уравнений (2.24) легко убедиться. Пусть температуры двух фаз или частей системы не равны, например $T^A > T^B$. Тогда в системе, очевидно, будет происходить естественный процесс переноса тепла от более нагретой фазы $-\delta Q^A = -T^A dS$ к менее нагретой $+\delta Q^B = T^B dS$, который приведет к уменьшению внутренней энергии

системы: $dU = -T^A dS + T^B dS = (T^B - T^A) dS < 0$. Иначе говоря, минимальное значение внутренней энергии системы будет достигнуто в таком состоянии, когда температура во всех фазах или частях системы станет одинаковой. Обратим внимание, что по мере достижения равновесия система будет совершать <тепловую работу> (отдавать тепло) и эта работа будет максимальной (поскольку dU -полный дифференциал).

Точно так же пусть, например, давление в одной фазе или части системы (A) будет больше давления в другой фазе (B): $p^A > p^B$. В этом случае будет происходить увеличение объема первой фазы ($+p^A dV$) за счет уменьшения объема второй фазы ($-p^B dV$), в результате чего внутренняя энергия системы будет уменьшаться: $dU = -(p^A dV - p^B dV) = (p^B - p^A) dV < 0$. Ясно, что уменьшение внутренней энергии за счет механической работы будет продолжаться до тех пор, пока давление во всех фазах или частях системы не станет одинаковым, и это уменьшение внутренней энергии будет отражать максимальную механическую работу системы.

Наконец, аналогичным образом легко показать, что если химический потенциал какого-либо компонента в одной фазе больше, чем в другой, например $\mu_a^A > \mu_a^B$, то компонент из фазы с большим химическим потенциалом будет переходить в фазу с меньшим химическим потенциалом, а это приведет к уменьшению внутренней энергии системы: $dU = -\mu_a^A dm_a + \mu_a^B dm_a = (\mu_a^B - \mu_a^A) dm_a < 0$. Очевидно также, что равенство химических потенциалов компонентов по фазам отвечает минимальному значению внутренней энергии системы, или, что то же, состоянию равновесия, а уменьшение внутренней энергии при достижении равновесия выражает максимальную химическую работу системы.

Таким образом, уравнения (2.24) определяют необходимые условия равновесия гетерогенной, многофазовой, многокомпонентной системы. Их можно сформулировать так: **для того чтобы гетерогенная термодинамическая система находилась в состоянии равновесия необходимо, чтобы интенсивные параметры во всех фазах системы были равны.** Обратим внимание на то, что это условие является необходимым, но недостаточным критерием равновесия. Возможны такие состояния системы, когда интенсивные параметры по всем фазам системы равны, но внутренняя энергия не является минимальной, т. е. в системе, в принципе, осуществимы такие преобразования, которые при данных значениях интенсивных параметров приведут к уменьшению внутренней энергии системы. Такие состояния системы называются метастабильными. Метастабильные состояния очень широко распространены в природных минеральных системах, когда минеральные фазы и ассоциации, образованные при высоких температурах и давлениях, сохраняются при низких температурах и давлениях, например на поверхности Земли. Причина устойчивости метастабильных состояний - кинетическая, её следует рассматривать уже с позиций кинетики, а не термодинамики.

В отличие от метастабильных, полностью равновесное состояние, отвечающее минимальной внутренней энергии при данных значениях факторов состояния, обозначается как стабильное. Таким образом, равенство по фазам интенсивных параметров - дополнительное необходимое условие равновесия многофазовых систем, вытекающее для гетерогенных систем из единственного необходимого и достаточного признака равновесия - минимума внутренней энергии (или максимума энтропии) при определенных (постоянных) значениях факторов состояния системы.

Рассмотрим теперь вопрос о числе независимых параметров или факторов состояния в многофазовых системах. Как было показано, однофазовая система в состоянии равновесия определяется $k+2$ независимыми параметрами. В гетерогенной системе, состоящей из g

фаз, возможное число независимых параметров $(k+2)g$ ограничено условиями равновесия (2.24), т.е. $(k+2)(r-1)$ уравнениями. Тогда число независимых параметров равно: $f = (k+2)g - (k+2)(r-1) = k+2$. Таким образом, **состояние равновесной гетерогенной системы полностью определяется $k+2$ независимыми параметрами, или факторами состояния**. Физическое содержание этого вывода легко пояснить, обратившись к табл.2.1: если система находится в равновесии, т. е. $U=\min$, $dU=0$, то каждая пара параметров, характеризующих различные виды работ системы, сопряжена уравнением связи таким образом, что только $k+2$ из них (по одному на каждый вид работ) могут изменяться независимо, т. е. являться факторами состояния. Независимыми параметрами изохоро-изоэнтروпической системы, функция факторов состояния, или просто функция состояния, которой - внутренняя энергия, являются энтропия, объем и массы компонентов (они входят под знаком дифференциала в уравнения 2.12 и 2.23).

Термодинамические потенциалы

Продолжим рассмотрение внутренней энергии как функции состояния изохоро-изоэнтروпической системы. Поскольку в условиях равновесия значения интенсивных параметров одинаковы во всех фазах системы, то уравнение (2.23) для равновесных состояний может быть равносильно заменено уравнением (2.12):

$$dU = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a \quad (2.12)$$

которое справедливо и для гомогенных, и для гетерогенных равновесных систем. Приведем еще одно самое общее выражение изменения внутренней энергии, где в развернутой форме через факторы состояния выражено равновесное значение dU , а членом δQ_i - некомпенсированное тепло - суммарно обозначены необратимые изменения dU по мере достижения равновесия:

$$dU = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_i = 0 \quad (2.25)$$

Если система находится в равновесии $\delta Q_i = 0$ и интенсивные параметры равны во всех частях и в системе в целом, то уравнение изменения внутренней энергии (2.12) можно интегрировать, принимая, что интенсивные параметры не зависят от сопряженных экстенсивных. В результате получим

$$U = TS - pV + \sum_a^k \mu_a m_a + U_0.$$

Проведенное интегрирование равносильно увеличению размера и соответственно экстенсивных параметров системы: удвоению, утроению размеров ее части, переходу от части к целому, от бесконечно малых к конечным. Очевидно, что при этой операции в равновесной системе T , P , $\mu_a \dots \mu_k$ могут рассматриваться как постоянные множители, а U_0 представляет константу интегрирования, зависящую от начального состояния системы, и если принять его бесконечно малым по размерам и с ничтожным теплосодержанием, то $U_0 \approx 0$. В дальнейшем изложении, как и принято в курсах термодинамики, эта константа опущена и использовано следующее выражение интегральной внутренней энергии:

$$U = TS - pV + \sum_a^k \mu_a m_a. \quad (2.26)$$

Подведем некоторые итоги рассмотрения свойств внутренней энергии. Выше было показано, что внутренняя энергия: а) является функцией состояния системы и ее дифференциал обладает свойствами полного дифференциала, б) становится минимальной в состоянии равновесия, в) представляет собой характеристическую функцию в том смысле, что производные этой функции по термодинамическим параметрам тоже являются термодинамическими параметрами; г) изменение внутренней энергии равно максимальной работе, которую совершает система по мере достижения состояния равновесия. Функции, характеризующиеся совокупностью отмеченных свойств, являются в термодинамике фундаментальными и носят специальное название - **термодинамические потенциалы**. Приведем определение: **термодинамическим потенциалом называется характеристическая функция состояния системы, которая убывает при всех необратимых процессах, производя при этом максимальную работу, и становится минимальной в состоянии равновесия**. Следовательно, внутренняя энергия представляет таким образом, термодинамический потенциал изохоро-изоэнтروпической системы.

Выведем теперь термодинамические потенциалы других типов систем, различающихся по набору факторов состояния, или, что то же, по характеру взаимодействия их с окружающей средой. Ограничимся возможными вариациями факторов состояния, характеризующих только тепловые и механические процессы. Обратившись к табл. 2.1, нетрудно видеть, что кроме рассмотренной системы $S, V, m_a...m_k$ в силу сопряженности параметров можно предполагать существование только таких систем: $T, V, m_a...m_k$; $S, p, m_a...m_k$; $T, p, m_a...m_k$. Каждая из этих систем отличается от изохоро-изоэнтропической системы заменой одного или двух экстенсивных параметров, характеризующих тепловые и механические процессы, на сопряженные интенсивные параметры. Всё эти типы систем имеют реальное содержание, встречаются в природе и производственной практике и этим прежде всего определяется целесообразность выявления особенностей систем, условия существования которых выражаются заменой экстенсивных факторов состояния на сопряженные интенсивные. Рассмотрим кратко физический смысл различных условий существования систем и выведем их характеристические функции - термодинамические потенциалы.

Обратимся сначала к изохро-изотермической системе с факторами состояния $T, V, m_a...m_k$. В отличие от изохоро-изоэнтропической в рассматриваемой системе фактором состояния, регулирующим тепловые процессы, служит температура, определяемая внешней по отношению к системе средой. Одинаковая температура для всех частей этой системы устанавливается не в результате достижения равновесия (как это было в изоэнтропической системе), а предопределена заранее и всегда обеспечивается физическими условиями существования системы. Следовательно, уменьшение термодинамического потенциала в системе не может происходить за счет выравнивания температур, и система не может производить <тепловую работу>. Тогда для того, чтобы получить из внутренней энергии значение термодинамического потенциала изохоро-изотермической системы, мы должны каким-то образом удалить (вычесть) из внутренней энергии (уравнение 2.26) член, характеризующий тепловую работу системы. Соответствующее корректное математическое преобразование замены одного параметра на сопряженный носит название <преобразования Лежандра>, смысл его ясен из нижеследующего.

Термодинамический потенциал изохоро-изотермической системы (в учебниках термодинамики ее обычно обозначают сокращенно как изотермическую), называемый свободной энергией Гельмгольца, или просто свободной энергией $F=f(T, V, m_a...m_k)$, равен:

$$F = U - TS = -pV + \sum_a^k \mu_a m_a, \quad (2.27)$$

$$dF = dU - d(TS) = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q - TdS - SdT = 0$$

откуда

$$dF = -SdT - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_i = 0. \quad (2.28)$$

Условия равновесия изохоро-изотермической системы $F = f(T, V, m_a...m_k) = \min$, $dF = 0$ и $d^2F > 0$, что непосредственно следует из уравнения (2.28). Легко показать, что для равновесной гетерогенной изохоро-изотермической системы необходимо также равенство по фазам давлений и химических потенциалов компонентов 3. Наконец, уменьшение свободной энергии по мере достижения равновесия ($-\delta Q_i = dF < 0$) представляет максимальную (dF -полный дифференциал) полезную работу системы, состоящую из собственно механической работы расширения и работы вследствие химических процессов в системе.

Рассмотрим теперь изобаро-изоэнтروпическую систему с факторами состояния $S, p, m_a...m_k$, которая характеризуется равенством давления во всех частях системы, предопределенным условиями существования системы. Термодинамический потенциал такой системы, рассуждая аналогично вышеизложенному, может быть получен путем вычитания из внутренней энергии члена, характеризующего механическую работу системы. Распространяя, таким образом, преобразование Лежандра на член $-pV$, получим выражение термодинамического потенциала изобаро-изоэнтропической системы (ее обозначают часто как изобарическую), который носит название энтальпии $H = f(S, p, m_a...m_k)$:

$$H = U - (-pV) = TS + \sum_a^k \mu_a m_a, \quad (2.29)$$

$$dH = dU - d(-pV) = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_i + pdV + Vdp = 0,$$

$$dH = TdS - Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_i = 0 \quad (2.30)$$

Условием равновесия изобаро-изоэнтропической системы является минимум энтальпии: $H = f(S, p, m_a...m_k) = \min$ или $dH = 0$, $d^2H > 0$. Для этого в гетерогенной системе необходимо равенство по фазам температур и химических потенциалов компонентов, что может быть показано аналогично рассмотренному выше (в примечаниях) для F -потенциала. Факторы состояния $f_{in} + f_{ex} = 1 + (k+1) = k + 2$. Изменение энтальпии dH является полным дифференциалом и уменьшение H -потенциала по мере приближения к состоянию равновесия будет характеризовать максимальную теплоотдачу системы: $-\delta Q_i =$

$dH < 0$. Поскольку H-система не может производить механическую работу, уменьшение термодинамического потенциала происходит только путем отдачи тепла системой. За эти свойства энтальпию нередко называют теплосодержанием.

Наконец, изотермо-изобарические системы характеризуются факторами состояния: $G = f(T, p, m_a...m_k)$. В этих системах равенство по фазам температур и давлений задано условиями существования системы, и, уменьшение термодинамического потенциала (полезная работа системы) не может происходить за счет их выравнивания внутри системы. Тогда, вычитая из внутренней энергии члены соответственно тепловой (TS) и механический (pV) работы, получим выражение термодинамического потенциала изотермо-изобарической системы, который носит название свободной энергии Гиббса, потенциала Гиббса, изотермо-изобарического потенциала или собственно термодинамического потенциала:

$$G = U - (TS - pV) = TS - pV + \sum_a^k \mu_a m_a - TS + pV = \sum_a^k \mu_a m_a$$

или

$$G = \sum_a^k \mu_a m_a, \quad (2.31)$$

$$dG = dU - [d(TS) - d(pV)] = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_2 - TdS - SdT + pdV + Vdp = 0$$

или

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_1 = 0 \quad (2.32)$$

Очевидно, что аналогично рассмотренному выше условием равновесия изотермо-изобарической системы является минимум термодинамического потенциала: $G = f(T, p, m_a...m_k) = \min$, $dG = 0$ и $d^2G > 0$ для чего в гетерогенной системе должно выполняться условие равенства химических потенциалов по всем фазам. Факторы состояния $f_{in} + f_{ex} = 2 + k = k + 2$ ($f_{in} = T$, $f_{ex} = m_a...m_k$). Функция dG является полным дифференциалом и изменение свободной энергии Гиббса (G -потенциала) характеризует максимальную работу химических процессов, поскольку система не может производить ни механической работы, ни передачи тепла.

Сопоставляя уравнения (2.26), (2.27), (2.29) и (2.23), можно получить соотношения между четырьмя основными характеристическими функциями:

$$G = U - TS - (-pV) = H - TS = F - (-pV) \quad (2.33)$$

где, очевидно, $F=U-TS$ и $H=U+pV$.

Все термодинамические потенциалы являются экстенсивными параметрами и имеют размерность энергии (так же, как и каждое произведение интенсивного параметра на соответствующий экстенсивный). Функции H и U носят в термодинамике названия тепловых функций (что по отношению к U недостаточно, так как в равной мере U отражает и работу системы). Из соотношения $H=U+pV$ следует что $\delta Q_p > \delta Q_v$ (где $\delta Q_p = \delta H$ и $\delta Q_v = \delta U$), т. е. тепло, полученное (отданное) системой в изобарических условиях, всегда больше изохорического теплового эффекта. Из соотношения $F=U-TS$ следует уже обсуждавшееся выше заключение о том, что максимальная полезная работа системы всегда меньше ее внутренней энергии, часть которой в системе T, V, m идет на возрастание энтропии системы (из выражения (2.28) можно убедиться, что увеличение S уменьшает F). Максимальная полезная работа изотермической

	TS	$-pV$	$\sum \mu m$
U	TS	$-pV$	$\sum \mu m$
H	TS	$-pV$	$\sum \mu m$
F	TS	$-pV$	$\sum \mu m$
G	TS	$-pV$	$\sum \mu m$

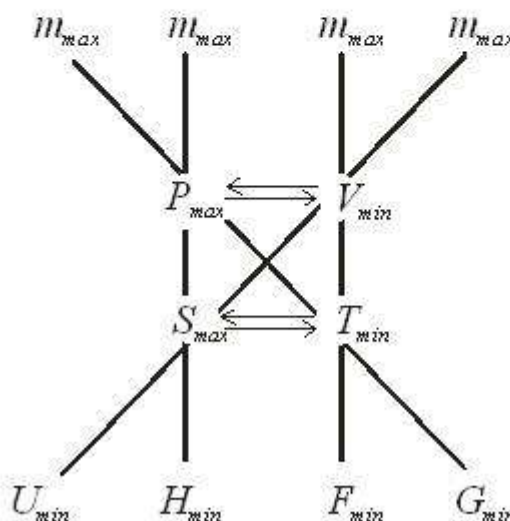


Рис. 2.2. Связь между характеристическими функциями систем.

системы складывается из собственно работы расширения δA_v и работы химических процессов в системе δA_w , которые имеют как уже отмечалось, разные знаки, т.е. $\delta A_T = -dF = \delta A_v - \delta A_w$. Свободная энергия Гиббса G характеризует химическую энергию системы. Изменение G отражает тепловые и объемные эффекты химических процессов в системе, которые протекают (при данных T и p) в направлении увеличения энтропии и уменьшения объема системы (что, согласно выражению (2.32), приведет к уменьшению G). Сопоставление $G=F+pV=H-TS$ показывает что химическая энергия системы также не может быть полностью реализована в виде полезной работы, часть ее обязательно будет рассеяна, т. е. израсходована на возрастание энтропии системы.

Рассмотренные соотношения между термодинамическими потенциалами графически изображены в верхней части рис.2.2. В нижней части показаны экстремальные значения (максимум и минимум) факторов состояния (они соединены линиями) и сопряженных параметров (показали стрелками) в условиях равновесия и максимальной работы для каждого типа систем. Доказательства соответствующих экстремумов непосредственно следуют из уравнений термодинамических потенциалов и легко могут быть выражены, используя их свойства полных дифференциалов, через частные производные по факторам состояния. Так, для $U = f(S, V, m)$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m} = -p$$

и минимальному значению U будет отвечать минимум T и максимум p . Для системы $G = f(T, p, m)$,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,m} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,m} = V$$

и минимальному значению свободной энергии G будет отвечать максимум S и минимум p , и аналогично для всех систем. Свойство термодинамических потенциалов как полных дифференциалов широко используется в термодинамике для анализа самых разнообразных термодинамических зависимостей.

Рассмотренные термодинамические потенциалы как характеристические функции состояния систем были выведены во второй половине прошлого века Ф. Массье и Дж. Гиббсом, а принятый нами метод изложения от исходных начал термодинамики через термодинамические потенциалы как общие функции состояния и далее к частным выводам обозначается обычно как метод Гиббса, поскольку им впервые термодинамика была изложена дедуктивно в самом общем виде. Этот метод изложения, к сожалению, не получил широкого признания, по-видимому, в основном потому, что соответствующие математические выводы не сопровождались достаточным истолкованием физического смысла операций. Термодинамика по-прежнему излагается как совокупность множества эмпирических соотношений, хотя в конце всех полных курсов приводится характеристика метода Гиббса (Герасимов и др., 1963; Базаров, 1961; и др.). В полной мере метод Гиббса использован только в работах Э. Гугенгейма (1941, 1950), В. Шоттки и др. (Schottky et al., 1929) и Д. С. Коржинского (1957, 1972), в какой-то мере в курсе А. Мюгстера (1971). Мы сознательно следовали в выводе термодинамических потенциалов ближе всего изложению Д. С. Коржинского, опустив при этом подробные математические выкладки и еще более усилив рассмотрение физического смысла операций.

Общие критерии равновесия и термодинамические потенциалы, число независимых параметров и правило фаз

Обратимся еще раз, на новом уровне, к обсуждению условий равновесия термодинамических систем. Можно сформулировать следующее самое общее положение: термодинамическая система находится в равновесии, если при данных определенных факторах состояния термодинамический потенциал ее имеет минимальное значение, или, короче, - необходимым и достаточным условием равновесия любой термодинамической системы является минимум ее термодинамического потенциала, т. е.

$$\Phi = \min, d\Phi = 0, d^2\Phi > 0. \quad (2.34)$$

Как было показано выше, выполнение этого условия в гетерогенной системе требует равенства интенсивных параметров по всем фазам системы. Наконец, из этого условия обязательно следует что если система находится в равновесии, то ее состояние полностью характеризуется $k+2$ независимыми параметрами, которые, как отмечалось, обычно называют факторами состояния, или факторами равновесия. Указанные положения были доказаны для изохоро-изоэнтропической системы, но они полностью распространяются и на все другие типы систем. Правомерность этого непосредственно следует из тех

ограничений, которые наложены на условия существования других рассмотренных типов систем и может быть строго доказана для каждой системы независимо.

Представление о термодинамическом равновесии относится к фундаментальным понятиям термодинамики, и правильное понимание его как бы предопределяет возможности использования термодинамических методов. В связи с этим необходимо обсудить еще несколько вопросов.

Во многих курсах термодинамики при выводе термодинамических потенциалов используется представление о закрытых системах, т.е. априори принимается $dm_a=dm_b=\dots=dm_k=0$ и термодинамические потенциалы рассматриваются без члена, характеризующего химическую энергию (например, $dU=TdS-PdV$, $dH=dU+d(pV)=TdS+Vdp$ и т. д.). Строго говоря, это, конечно, неправильно, поскольку выражение химической энергии компонентов входит во все термодинамические потенциалы и уменьшение термодинамического потенциала вследствие уменьшения химической энергии может происходить во всех системах, в том числе и в закрытых, которые не обмениваются компонентами с окружающей средой.

Общепринято также рассматривать условия равновесия применительно к изолированным и затем к закрытым системам. Однако критерии равновесия никак не связаны с условиями изоляции систем от окружающей среды. Поясним это следующим логическим опытом.

Выделим в пределах равновесной системы (система А) какую-либо часть ее (новая система В), также, естественно, находящуюся в состоянии равновесия. Если систему В заключить в непроницаемую для вещества оболочку, то состояние системы от этого никак не изменится, она будет продолжать находиться в равновесии, так как условие

$$\sum_{j=a}^k dm_j = 0$$

входит в определение равновесной системы. Если же система В, заключенная в непроницаемую для вещества оболочку, находится в состоянии равновесия и в равновесии с системой А (т. е. при тех же значениях интенсивных параметров), то состояние ее не изменится, если снять изолирующую оболочку, так как при данных значениях факторов состояния равновесное состояние является единственно стабильным, поскольку характеризуется минимальным значением термодинамического потенциала. Таким образом, сформулированные условия равновесия полностью распространяются и на открытые системы, на что было указано еще Д. Гиббсом. Более того, как увидим ниже, условия той или иной изоляции накладывают дополнительные ограничения на системы, никоим образом не вытекающие из критериев равновесия, которые справедливы для всех систем, в том числе и для открытых систем.

Еще одно очень существенное дополнение. При рассмотрении состояния равновесия было принято, что факторы состояния систем являются постоянными. Этот традиционный в термодинамике подход увековечен названиями систем: изотермическая, изобарическая и т. д. (где приставка <изо> по-гречески означает постоянный). Такой прием дает возможность установить и охарактеризовать условия равновесия наиболее простым и ясным способом. Однако выявив таким образом признаки и критерии равновесия, можно показать, что постоянство факторов состояния не является обязательным условием равновесия. Действительно, пусть $k+2$ независимых параметров, определяющих состояние системы, не являются постоянными, а находятся в процессе изменения. Пусть при этом процессы в системе осуществляются таким образом, что в каждый данный момент все другие параметры системы полностью определяются $k+2$ факторами состояния, а термодинамический потенциал как функция факторов состояния в каждый данный

момент имеет минимальное значение. Очевидно, что состояние такой системы в каждый данный момент будет полностью равновесным, поскольку нет и не может быть какого-либо другого равновесного состояния системы, кроме того, которое характеризуется минимумом термодинамического потенциала системы. Такое поведение систем имеет определенный физический смысл. Оно означает что изменение зависимых параметров системы должно происходить быстрее, чем меняются факторы состояния системы. Например, в системе, получающей тепло от окружающей среды (фактор состояния - энтропия), распространение тепла должно осуществляться с такой скоростью, что (в пределах интересующей нас точности) вся система в каждый данный момент должна находиться при одинаковой температуре. Или, например, изменение объема системы должно происходить таким образом, чтобы давление в каждый данный момент было равно во всех частях системы. Нетрудно убедиться, что осуществление равновесных систем с изменяющимися факторами состояния определяется физическим содержанием протекающих при этом процессов и зависит также от степени детальности и точности, с которой мы подходим к описанию системы. Таким образом, **состояние термодинамического равновесия характеризует определенную взаимосвязь параметров, при которой все термодинамические параметры системы являются функцией $k+2$ факторов состояния и каждому значению факторов состояния отвечает минимум термодинамического потенциала системы, независимо от того, изменяются факторы состояния или остаются постоянными.**

Представление о термодинамическом равновесии как о взаимосвязи параметров изменяющихся систем имеет принципиальное методологическое значение в термодинамике. Оно было выдвинуто Д. С. Коржинским (1957) в противовес общепринятому толкованию равновесия как состояния полного покоя системы, в которой все естественные процессы прошли и которая не претерпевает каких-либо изменений. Такие <мертвые> состояния, не встречаются в природе, а составляют искусственную абстракцию, применимость которой к анализу природных процессов неоднократно подвергалась сомнению. Рассмотренное представление о равновесии как об определенной взаимосвязи параметров снимает с понятия равновесия незаслуженные <методологические оковы>, показывает его главную идейную сущность и открывает широкие возможности использования термодинамических методов при анализе природных явлений. Как отмечалось выше, одна из главнейших особенностей природных процессов состоит как раз в том, что они осуществляются в условиях мозаичного или локального равновесия, когда при общем необратимом изменении систем и факторов состояния в каждый данный момент в каждом данном участке достигается состояние равновесия.

Следует заметить, что тенденция распространения понятий и методов равновесной термодинамики на изменяющиеся системы присуща и классической термодинамике, особенно в последнее время в связи с развитием неравновесной термодинамики. Это находит свое отражение в появлении представлений о <квазиравновесных>, или <квазистатических>, процессах (Герасимов, 1963; А. Самойлович, 1955; К. Путилов, 1965) или, в более явной форме, во введении понятия локального равновесия (Базаров, 1961).

Обратим внимание на **две важные стороны выражения термодинамической работы** через термодинамические потенциалы систем. Возьмем, для конкретности, изотермо-изобарическую систему $G = f(T, p, m_a, \dots, m_k)$. Выражение ее термодинамического потенциала в дифференциальной форме, как было показано выше

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_i = 0 \quad (2.32)$$

При достижении равновесия, при постоянных факторах состояния системы ($dT = 0$, $dp = 0$, $\sum_a^k dm_a = 0$)

внутри ее происходит выравнивание химических потенциалов компонентов по фазам и полезная работа системы приводит к уменьшению ее свободной энергии вплоть до состояния равновесия (δQ_i), когда $G = \min$ и $dG = 0$:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a = 0 \quad (2.32)$$

Иной характер имеет изменение G -потенциала при изменении факторов состояния системы. Как можно видеть из уравнения (2.32) при повышении температуры ($+dT$) G -потенциал уменьшается ($dG_{p,m} = -SdT$), а при увеличении давления ($+dp$) - напротив, увеличивается ($dG_{T,m} = Vdp$). При увеличении масс компонентов ($+\sum dm$) свободная энергия тоже увеличивается

$$\left(dG_{p,T} = \sum_a^k \mu_a dm_a \right),$$

но это увеличение будет минимальным, так как внутри системы будут протекать быстрые релаксирующие процессы выравнивания химических потенциалов компонентов по фазам, уменьшающие G -потенциал.

Аналогичным образом можно рассмотреть изменения термодинамических потенциалов (U , F , H) других систем. Вывод из изложенного очевиден: термодинамические потенциалы как функции состояния описывают две различные стороны поведения систем - <внешнюю>, вызванную изменением факторов состояния (при этом термодинамические потенциалы могут и возрасть и уменьшаться) и <внутреннюю> (когда термодинамические потенциалы всегда уменьшаются в приближении к состоянию равновесия).

Рассмотрим теперь в самом общем виде **соотношение между числом интенсивных и экстенсивных параметров равновесных систем**. Общее число независимых параметров равновесной системы, как было показано, равно:

$$f_{in} + f_{ex} = k + 2 \quad (2.35)$$

Определим число экстенсивных параметров. Обратимся сначала к равновесной гомогенной изохоро-изоэнтропической системе, состояние которой также определяется $k+2$ независимыми параметрами.

Уравнения состояния системы:

$$U = TS - pV + \sum_a^k \mu_a m_a \quad (2.26)$$

и

$$dU = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_a dm_a \quad (2.12)$$

Дифференцируя первое уравнение по всем параметрам и сравнивая с ним (вычитая) второе уравнение, получим следующее выражение, известное как уравнение Гиббса-Дюгема:

$$-SdT + Vdp + \sum_a^k m_a d\mu_a = 0 \quad (2.36)$$

Нетрудно убедиться, что такое же выражение будет получено при рассмотрении любой другой термодинамической системы; например, для изотермо-изобарической системы, где

$$G = \sum_a^k \mu_a m_a,$$

дифференцируя это выражение по обоим параметрам

$$dG = d\left(\sum_a^k \mu_a m_a\right)$$

и, вычитая это выражение из

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a,$$

получим уравнение (2.36):

$$-SdT + Vdp + \sum_a^k m_a d\mu_a = 0 \quad (2.36)$$

Уравнение Гиббса-Дюгема содержит дополнительную характеристику равновесных термодинамических систем. Оно показывает существование зависимости между интенсивными параметрами системы. Следовательно, из $k+2$ параметров гомогенной системы по крайней мере один, вследствие уравнения связи (2.36), должен быть экстенсивным (например, масса или объем фазы). Физическое содержание этого заключения очевидно: не может, конечно, существовать систем или фаз, заданных только одними интенсивными параметрами - такие системы нематериальны.

Гетерогенная система, состоящая из r фаз, должна содержать, по крайней мере r экстенсивных параметров, так как каждая фаза должна быть задана в силу уравнения (2.36) одним экстенсивным параметром:

$$r = f_{\text{ex}}. \quad (2.37)$$

Тогда, сопоставляя выражение (2.37) с уравнением (2.35), видим, что $f_{\text{in}} = k + 2 - f_{\text{ex}} = k + 2 - r$ и, обозначая $f_{\text{in}} = n$, получим выражение

$$n = k + 2 - r. \quad (2.38)$$

Это уравнение представляет одну из фундаментальных зависимостей термодинамики - правило фаз Гиббса. Правило фаз Гиббса устанавливает соотношение между числом независимых интенсивных параметров, или числом степеней свобод (n), числом фаз и числом компонентов в системе. Оно показывает каково максимальное число независимых интенсивных параметров, совместимое с данным фазовым составом данной k -компонентной системы. Правило фаз имеет широкое приложение в термодинамике, особенно в физико-химическом анализе.

Формула правила фаз может быть выведена различными способами. Покажем еще один - наиболее часто встречающийся. Поскольку максимальное число интенсивных параметров, характеризующих одну фазу, равно $k+1$, то в системе из r фаз возможно $(k+1)r$ интенсивных параметров. Однако эти интенсивные параметры в равновесной системе связаны как мы видели $(k+2)(r-1)$ уравнениями равенства параметров по фазам (уравнения 2.24). Тогда максимальное число интенсивных параметров, или число степеней свобод, равно

$$n = (k+1)r - (k+2)(r-1) = k + 2 - r$$

Сопоставляя уравнения (2.35), (2.37) и (2.38), можно определить общие пределы изменения числа экстенсивных и интенсивных параметров в равновесной системе:

$$\begin{aligned} k + 2 &\geq f_{\text{ex}} = r, \\ 0 &\leq f_{\text{in}} \leq k + 2 - r. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Соотношения (2.39) показывают что число экстенсивных параметров не может быть меньше числа фаз и максимальное число интенсивных параметров должно быть совместимо с этим. Другим крайним случаем является случай, когда система не имеет независимых интенсивных параметров ($f_{\text{in}} = 0$), а полностью задана $k+2$ экстенсивными параметрами. В физико-химическом анализе число независимых интенсивных параметров, характеризующее данное состояние системы, принято называть вариантностью системы, обозначая соответственно невариантное ($n = f_{\text{in}} = 0$), моновариантное ($n = f_{\text{in}} = 1$), дивариантное ($n = f_{\text{in}} = 2$) и т. д. состояния систем.

3. СИСТЕМЫ С ВПОЛНЕ ПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ - ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ.

Термодинамические потенциалы и определение систем с вполне подвижными компонентами

В предыдущем разделе были рассмотрены четыре главных типа термодинамических систем, которые различаются факторами состояния, регулируемыми тепловые и механические процессы в системах. Термодинамические потенциалы систем были получены из уравнения внутренней энергии путем приложения преобразования Лежандра, заменяющего экстенсивный параметр на сопряженный интенсивный в членах, характеризующих тепловые и механические процессы.

Распространим теперь преобразование Лежандра на члены, характеризующие химические процессы в системе. Пусть для компонентов от a до i факторами состояния остаются массы компонентов, т. е. $m_a, \dots, m_i$, а для компонентов от j до k факторами состояния станут сопряженные интенсивные параметры - химические потенциалы этих компонентов $\mu_j, \dots, \mu_k$. Тогда для того, чтобы получить выражение термодинамического потенциала такой системы необходимо вычесть из термодинамических потенциалов рассмотренных выше систем сумму произведений вида

$$\sum_j^k \mu_j m_j$$

Это следует сделать потому, что значения факторов состояния $\mu_j, \dots, \mu_k$ заданы одинаковыми для всей системы (изопотенциальные системы) условиями их существования и в этих системах не может совершаться полезная работа за счет выравнивания $\mu_j, \dots, \mu_k$ по фазам, уменьшающей ее термодинамический потенциал. (Нетрудно видеть полную адекватность рассуждений, использованных ранее при выводе термодинамических потенциалов F, H и G).

Тогда обозначив термодинамический потенциал системы с химическими потенциалами как факторами состояния через Φ_m , имеем общие соотношения:

$$\Phi_m = \Phi - \sum_j^k \mu_j m_j \quad (2.40)$$

$$d\Phi_m = d\Phi - d\left(\sum_j^k \mu_j m_j\right) \quad (2.41)$$

Конкретизируем эти соотношения на примере реальных систем, подставляя выведенные выше выражения термодинамических потенциалов (2.26, 2.27, 2.29, 2.31) и их дифференциалов (2.25, 2.28, 2.30, 2.32). Так, для системы с набором параметров $U_m = f(S, V, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$ имеем

$$U_m = U - \sum_j^k \mu_j m_j = TS - pV + \sum_a^i \mu_a m_a - \sum_j^k \mu_j m_j = TS - pV + \sum_a^i \mu_a m_a$$

или, короче,

$$U_m = TS - pV + \sum_a^i \mu_a m_a \quad (2.42)$$

и в дифференциальной форме

$$dU_m = dU - d\left(\sum_j^k \mu_j m_j\right) = TdS - pdV + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k \mu_j dm_j - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0$$

$$dU_m = TdS - pdV + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0 \quad (2.43)$$

Аналогичным образом можно получить термодинамические потенциалы систем с таким же набором факторов состояния, регулирующих химические процессы, но уже различающихся тепловым и механическим режимом: $F_m = f(T, V, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$, $H_m = f(S, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$ и $G_m = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$. Приведем соответствующие выражения.

Термодинамический потенциал системы $F_m = f(T, V, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$, получим в виде

$$F_m = F - \sum_j^k m_j \mu_j = -pV + \sum_a^i m_a \mu_a \quad (2.44)$$

$$dF_m = dF - d\left(\sum_j^k \mu_j m_j\right) = -SdT - pdV + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k \mu_j dm_j - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0,$$

$$dF_m = -SdT - pdV + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0 \quad (2.45)$$

Термодинамический потенциал системы $H_m = f(S, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$ получим в виде

$$H_m = H - \sum_j^k m_j \mu_j = TS + \sum_a^i m_a \mu_a \quad (2.46)$$

$$dH_m = dH - d\left(\sum_j^k \mu_j m_j\right) = TdS + Vdp + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k \mu_j dm_j - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0,$$

$$dH_m = TdS + Vdp + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0 \quad (2.47)$$

Наконец, термодинамический потенциал системы $G_m = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$ выразится как

$$G_m = G - \sum_j^k \mu_j m_j = \sum_a^k \mu_a m_a - \sum_j^k \mu_j m_j = \sum_a^i m_a \mu_a,$$

$$G_m = \sum_a^i m_a \mu_a \quad (2.48)$$

$$dG_m = dG - d\left(\sum_j^k \mu_j m_j\right) = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k \mu_j dm_j - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0,$$

и

$$dG_m = -SdT + Vdp + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0 \quad (2.49)$$

Обратимся теперь еще раз к физическому содержанию проведенного преобразования. Функции U_m , F_m , H_m , G_m отличаются от рассмотренных выше термодинамических потенциалов U , F , H и G только тем, что для части компонентов вместо массы в качестве независимых выступают интенсивные параметры - их химические потенциалы, которые поддерживаются на одинаковом для всей системы уровне, определенном условиями существования системы. Следовательно, в таких системах не может происходить уменьшение термодинамического потенциала за счет химической работы выравнивания μ по фазам этих компонентов внутри системы и соответствующие функции преобразованы совершенно аналогично тому, как это было сделано выше при переходе от внутренней энергии к другим термодинамическим потенциалам. Полученные функции U_m , F_m , H_m , G_m также представляют термодинамические потенциалы. Это видно из полной симметричности преобразования, но может быть строго доказано независимо (Коржинский, 1957). Можно убедиться в том, что все они - характеристические функции, полные дифференциалы, убыль их отражает максимальную работу соответствующих систем.

Условия равновесия рассматриваемых систем:

$$\begin{aligned} U_m &= f(S, V, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k) = \min, dU_m = 0, d^2U_m > 0, \\ F_m &= f(T, V, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k) = \min, dF_m = 0, d^2F_m > 0, \\ H_m &= f(S, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k) = \min, dH_m = 0, d^2H_m > 0, \\ G_m &= f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k) = \min, dG_m = 0, d^2G_m > 0. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Для гетерогенных систем необходимым условием выполнения минимума термодинамического потенциала (2.50) является (как показано выше) равенство по фазам интенсивных параметров сопряженных с экстенсивными факторами состояния, т.е. для химической работы равенство химических потенциалов тех компонентов, факторами состояния которых являются массы ($m_a, \dots, m_i$)

Все рассматриваемые термодинамические потенциалы представляют функции $k+2$ независимых параметров, причем важно, что в число k для одних компонентов входят в качестве факторов состояния экстенсивные параметры - их массы, для других компонентов факторами состояния являются интенсивные параметры - их химические потенциалы.

Различающиеся термодинамическим режимом компоненты получили различное наименование. **Инертными компонентами (и.к.)** названы компоненты, для которых факторами состояния являются экстенсивные параметры, т. е. их массы или содержания в системе. **Вполне подвижными компонентами (в. п. к.)** названы компоненты, для которых факторами состояния являются интенсивные параметры, т. е. их химические потенциалы (или другие интенсивные параметры).

Наконец, в отличие от рассмотренных выше получили особое обозначение и системы: **системы, в число факторов состояния которых входят химические потенциалы (или другие интенсивные параметры) ряда компонентов, названы системами с вполне подвижными компонентами (системы в. п. к.).**

Термодинамическое полноправие систем с вполне подвижными компонентами не вызывает сомнения 4. Существенно, встречаются ли они и как широко в природных условиях и производственной практике? Обратимся в этой связи к принципу дифференциальной подвижности компонентов. Рассмотрев выше (глава 1, 3) несколько реакций минералообразования, мы показали, что в них, как и в любых других природных процессах, обнаруживаются две группы компонентов, характеризующиеся принципиально различным режимом. Поведение одних компонентов обусловлено их содержанием в системе, режим других связан с внешней по отношению к системе средой - в рассмотренных примерах с составом воздействующего раствора.

Нетрудно убедиться, что если этот различный режим выразить в термодинамических терминах, то принцип дифференциальной подвижности устанавливает существование в природных процессах инертных и вполне подвижных компонентов. Те компоненты, поведение которых зависит от их содержания в системе, относятся к инертным компонентам, и особенности их режима определяются тем, что независимым параметром являлась их масса. Другие компоненты, связанные с внешней средой, относятся к вполне подвижным компонентам; их режим определяется величинами химических потенциалов, которые не зависят от процессов внутри системы и обусловлены внешними условиями существования системы.

Принцип дифференциальной подвижности компонентов может быть сформулирован теперь в полном объеме: в любом геохимическом процессе компоненты, в нем участвующие, ведут себя качественно различным образом:

- ☐ для одних компонентов устанавливается инертное поведение, т. е. независимыми параметрами для них являются экстенсивные параметры: массы компонентов или их содержания в системе;
- ☐ для других компонентов устанавливается вполне подвижное поведение, т. е. независимыми параметрами для них являются интенсивные параметры: химические потенциалы компонентов или другие интенсивные параметры (активности, фугитивности и т. д.).

Выше, при эмпирическом обосновании принципа дифференциальной подвижности, мы прибегали к наглядному противопоставлению различной миграционной способности компонентов: вполне подвижные компоненты легко мигрируют в природных процессах, инертные, напротив, - плохо. Хотя вообще миграционная способность как-то сопоставима с режимом компонентов, тем не менее, после того как принцип дифференциальной подвижности сформулирован строго, следует отказаться от первоначальных аналогий. Принцип дифференциальной подвижности выражает термодинамические особенности формирования природных систем. При термодинамическом подходе безразлична история формирования систем - были привнесены некоторые компоненты в систему или ранее находились в ней, - важен режим компонентов в данном процессе, важно - определяется их поведение экстенсивными или интенсивными параметрами. Поэтому встречающееся отождествление миграционной способности и термодинамической подвижности компонентов, строго говоря, конечно, неправильно.

Принцип дифференциальной подвижности отражает самые общие закономерности природных процессов и является одним из главных и общих геохимических законов. Он устанавливает, что природные процессы протекают в условиях особого типа термодинамических систем - систем с вполне подвижными компонентами. **Системы с вполне подвижными компонентами представляют**, таким образом, **термодинамическую модель природных равновесных систем** и в этом их первостепенное значение. Открытие принципа дифференциальной подвижности компонентов и разработка термодинамики систем с вполне подвижными компонентами - выдающийся вклад Д. С. Коржинского в развитие естествознания. Любопытно в связи с этим заметить, что попытки распространить преобразование Лежандра на другие параметры, кроме тепловых и механических, встречаются в специальных термодинамических работах (например, П. Умовым была предложена функция вида $d\Phi = -SdT + Vdp + Xd\chi - \chi dX$).

Однако лишенные ясного физического смысла, эти попытки не получили отклика, оставаясь формальными математическими упражнениями. Термодинамика систем с вполне подвижными компонентами - новый раздел термодинамики, разработанный Д. С. Коржинским, и становление его как всякого нового проходило не просто, отзвуками чего были жаркие дискуссии (см. Коржинский, 1957, 1972, где приведены материалы и библиография дискуссий). В настоящее время термодинамика систем с вполне подвижными компонентами успешно разрабатывается как фундаментальный раздел физической химии и физической геохимии.

Правило фаз в системах с вполне подвижными компонентами

Рассмотрим теперь правило фаз применительно к системам с вполне подвижными компонентами. Общее число независимых параметров системы $f_{in} + f_{ex} = k + 2$ для систем с вполне подвижными компонентами может быть очевидным образом раскрыто как

$$f_{in} + f_{ex} = k_i + k_m + 2 \quad (2.51)$$

где k_i , k_m - соответственно число инертных и вполне подвижных компонентов. Полагая, как и выше, $f_{ex} = r$ и обозначая $n = f_{in}$, получим

$$n = k_i + k_m + 2 - r \quad (2.52)$$

Введем представление о **внутренних степенях свободы**. Под внутренними степенями свободы будем понимать те независимые интенсивные параметры, которые может иметь система при произвольных, но определенных значениях интенсивных факторов состояния. Разъясним это определение.

Термин <произвольные, но определенные> (далее в зависимости от контекста сокращенно <произвольные> или <определенные>) вместо обычного <постоянные> кажется предпочтительнее, поскольку точнее отражает существо состояния системы: он означает, что интенсивные параметры произвольны, т. е. независимы от процессов, происходящих внутри системы, но в то же время они определены в том смысле, что их изменения должны быть совместимы с данным фазовым составом системы, т. е. не должны вызывать исчезновения или появления новых фаз системы. В зависимости от особенностей фазового состава системы, точности его определения, от целей и задач исследования диапазон возможного изменения произвольных, но определенных интенсивных факторов состояния будет различным. Чем точнее задан фазовый состав системы, тем уже интервал <определения> факторов состояния, но во всех случаях они представляют внешние параметры, независимые от внутреннего состояния системы. Например, для изотермо-изобарической системы с вполне подвижными компонентами произвольное, но определенное значение будут иметь k_m+2 интенсивных фактора равновесия: химические потенциалы вполне подвижных компонентов (числом k_m), температура и давление.

Число внутренних степеней свобод n_w определяется следующим образом. Из уравнения (2.52), раскрывая число степеней свобод как сумму внешних интенсивных факторов состояния и внутренних степеней свобод $n = f_{in} + n_w$, получим

$$n_w = n - f_{in} = k_i + k_m + 2 - r - f_{in} \quad (2.53)$$

Уравнение (2.53) показывает, что n_w зависит от интенсивных факторов состояния, число которых в системах с вполне подвижными компонентами изменяется в пределах $k_m \leq f_{in} \leq k_m+2$. Нетрудно убедиться также, что максимальное число фаз в системах с вполне подвижными компонентами при произвольных f_{in} образуется в неинвариантных состояниях, когда $n_w = 0$ и равно соответственно

$$r^{\max} = k_i + k_m + 2 - f_{in} \quad (2.54)$$

Общие уравнения (2.53) и (2.54) легко приводятся к формам правила фаз, соответствующим конкретным типам природных систем. Термодинамический анализ различных процессов показал, что в природных условиях осуществляются три главных типа систем с вполне подвижными компонентами: 1) изотермо-изобарические системы с вполне подвижными компонентами $G_m = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$, которые характеризуют метаморфические и некоторые метасоматические процессы; 2) изохоро-изотермические системы с вполне подвижными компонентами $F_m = f(T, V, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$, типичные для метасоматических образований, и 3) изобарно-изоэнтروпические системы с вполне подвижными компонентами $H_m = f(S, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$, которые осуществляются при эвтектической кристаллизации магматических расплавов. Для каждого типа систем можно написать соответствующую формулу правила фаз (где индексы при n и r обозначают произвольные интенсивные факторы состояния):

$$n_{T, p, \mu} = k_i + k_m + 2 - r - f_{in} = k_i - r, \quad r_{T, p, \mu}^{\max} = k_i \quad (2.55)$$

$$n_{T, \mu} = k_i + k_m + 2 - r - f_{in} = k_i + 1 - r, r_{T, \mu}^{\max} = k_i + 1 \quad (2.56)$$

$$n_{p, \mu} = k_i + k_m + 2 - r - f_{in} = k_i + 1 - r, r_{p, \mu}^{\max} = k_i + 1 \quad (2.57)$$

Полученные соотношения приводят к следующим важнейшим выводам.

1. Число фаз в системах с вполне подвижными компонентами не зависит от числа вполне подвижных компонентов и определяется экстенсивными параметрами систем, в число которых входят массы инертных компонентов, а также (в соответствующих системах) объем и энтропия.

2. Химические потенциалы вполне подвижных компонентов, являясь интенсивными факторами состояния, играют такую же роль, как температура и давление, определяя разнообразие фазового (минерального) состава и фазовых равновесий (парагенезисов), и условия их существования в системах с вполне подвижными компонентами.

Рассмотренные положения имеют фундаментальное значение для физико-химического анализа природных систем. Они показывают принципиальную особенность природных систем, состоящую в том, что число минералов в природных системах всегда меньше числа слагающих их компонентов и, напротив, разнообразие минерального состава и парагенезисов значительно шире, поскольку оно зависит не только от температуры и давления, но и от величин химических потенциалов (или других интенсивных параметров) вполне подвижных компонентов.

В свете изложенного становятся ясными неудачи первоначального применения правила фаз к анализу парагенезисов: минералогическое правило фаз Гольдшмидта ($r=k$) не учитывало главной особенности природных систем - вполне подвижного поведения ряда компонентов, не влияющего на число фаз. Только открытие систем с вполне подвижными компонентами и, как следствие, новая форма правила фаз создали необходимую теоретическую основу физико-химического анализа парагенезисов. Соотношения (2.55) - (2.57), впервые выведенные Д. С. Коржинским, со временем получили наименование **<правила фаз Коржинского>**.

Термодинамические потенциалы систем с ионизированными вполне подвижными компонентами

Многие природные процессы минералообразования протекают в присутствии водных растворов и поэтому компоненты, в них участвующие, оказываются в той или иной степени ионизированными. Нередки также в природных условиях окислительно-восстановительные процессы, которые совершаются одновременно с изменением кислотности растворов или независимо от нее.

При рассмотрении равновесий с ионизированными компонентами существенным является вопрос о правильном выборе независимых компонентов, поскольку в системах происходит взаимодействие компонентов с раствором с образованием за счет растворителя одинаковых частиц (группы H^+ и OH^-) и на системы в общем случае наложено условие электронейтральности.

В тех случаях, когда в растворе кроме H_2O присутствует какой-либо один компонент (например, Na_2O), общее содержание или концентрация компонента и концентрация его ионных форм связаны константами диссоциации. Например,



и константа реакции

$$K' = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{OH}^-]^2}{[\text{Na}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Учитывая $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$, эту реакцию можно записать и так: $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ с константой

$$K'' = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{O}] [\text{H}^+]^2}.$$

В приведенных выражениях в квадратных скобках обозначены концентрации или в общем случае активности соответствующих компонентов. Поскольку K' и K'' различаются величиной константы диссоциации воды и эта величина постоянная при данных T и p , то в качестве независимой равноценно может быть принята любая из форм нахождения компонента.

Сложнее обстоит дело с многокомпонентными растворами. В этом случае растворение каждого из компонентов будет влиять на концентрацию ионов водорода и гидроксидов, а изменение кислотности раствора, в свою очередь, будет вызывать (в соответствии с константами диссоциации) изменение концентрации ионных форм. Таким образом, общий эффект взаимодействия компонентов в растворе выразится в каком-то определенном суммарном уровне кислотности раствора и определенной общей или валовой концентрации компонента, тогда как концентрация каждой конкретной ионизированной формы будет, очевидно, находиться в зависимости от валовой концентрации компонента и кислотности раствора. Соответственно в качестве независимых параметров многокомпонентного раствора выступают суммарные валовые активности (концентрации) или химические потенциалы компонентов и активность, или, точнее, химический потенциал ионов водорода. Заметим при этом, что выбор химического потенциала иона водорода в качестве независимой переменной представляет не только рациональный термодинамический прием, но отражает условия существования природных систем, режим кислотности в которых поддерживается главным образом индифферентными (т. е. не участвующими в процессах минералообразования) вполне подвижными компонентами.

Вместе с тем следует указать, что при анализе парагенезисов часто вызывает интерес зависимость минеральных равновесий от величины химического потенциала конкретного иона, участвующего в реакции (особенно когда физико-химические данные позволяют это рассчитать). Такая зависимость с успехом может быть исследована, однако следует помнить, что активность иона зависит от кислотности раствора или - альтернативная позиция, - если химический потенциал иона принять независимым, от кислотности раствора будут зависеть общая концентрация и химический потенциал компонента (что, конечно, искусственно).

Для обобщенной характеристики процессов окисления-восстановления в качестве параметров сходным образом целесообразно принять не характеристики каких-либо конкретных окисленных или восстановленных форм компонентов, а изменение общего

содержания электронов и окислительно-восстановительного потенциала (химического потенциала электрона) системы. Обратим внимание, что, затрагивая процессы окисления-восстановления, мы переходим к более сложным, нежели простые, термодинамическим системам. В этих системах происходят электрические или электрохимические процессы, которые также могут быть полностью охарактеризованы парой сопряженных параметров: экстенсивным, который отражает количество электричества, содержащегося в системе, и который в обобщенном виде можно обозначить как массу электронов m_e^- , и интенсивным параметром, который характеризует электрическую напряженность системы и который мы аналогично тому, как это сделано для химической напряженности, обозначим как химический потенциал электрона μ_e^- . Соответственно элементарная электрохимическая работа выразится как $\delta Z_e^- = \mu_e^- dm_e^-$. Приведенные обозначения отличаются от общепринятых в химической термодинамике, однако они имеют преимущество своей обобщенностью и симметричностью. Нетрудно показать, и это будет сделано в дальнейшем, что масса электронов может быть привычно выражена через произведение числа зарядов на единичный заряд или число Фарадея, а химический потенциал электрона представляет суть восстановительный потенциал.

Обобщенный способ выражения реакции в растворах с изменением кислотности и степени окисления известен так же, как способ Пурбо, названный так по имени исследователя, который подчеркнул, что любая химическая (или минеральная) реакция в присутствии раствора может быть выражена в виде

$$aA + bB + cC + dD + lH_2O + mH^+ + ne^- = 0. \quad (2.58)$$

В общем случае, который имеет преимущественное значение для анализа парагенезисов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные равновесия протекают таким образом, что кислотность и степень окисления не зависят от реакций внутри системы а, определяются внешними условиями существования системы и факторами состояния являются химические потенциалы протона (иона водорода), электрона и, в силу уравнения (2.58), химический потенциал воды. Такие системы можно обозначать как системы с внешне контролируемой кислотностью и степенью окисления или системы с вполне подвижными протоном и электроном. Термодинамический потенциал изотермо-изобарической системы с вполне подвижными протоном, электроном и водой имеет вид

$$G_{he} = G - \mu_{H_2O}m_{H_2O} - \mu_{H^+}m_{H^+} - \mu_{e^-}m_{e^-} = \sum_a^h m_a \mu_a \quad (2.59)$$

$$dG_{he} = -SdT + Vdp + \sum_a^h \mu_a dm_a - m_{H_2O}d\mu_{H_2O} - m_{H^+}d\mu_{H^+} - m_{e^-}d\mu_{e^-} - \delta Q_i = 0 \quad (2.60)$$

Наконец, в общем виде, когда кроме H_2O , H^+ и e^- в системе присутствуют другие вполне подвижные компоненты, термодинамический потенциал - свободная энергия Гиббса такой системы равен:

$$G_{mhe} = G_m - \mu_{H_2O}m_{H_2O} - \mu_{H^+}m_{H^+} - \mu_{e^-}m_{e^-} = \sum_a^i m_a \mu_a \quad (2.61)$$

$$dG_{mhe} = -SdT + Vdp + \sum_a^i \mu_a dm_a - \sum_j^k m_j d\mu_j - m_{H_2O} d\mu_{H_2O} - m_{H^+} d\mu_{H^+} - m_{e^-} d\mu_{e^-} \quad (2.62)$$

Очевидно, что функции U_{mhe} , H_{mhe} , F_{mhe} будут иметь подобный вид, отличаясь от U_m , H_m и F_m , так же как G_{mhe} от G_m , выделенными членами: $m_{H_2O} d\mu_{H_2O}$; $m_{H^+} d\mu_{H^+}$; $m_{e^-} d\mu_{e^-}$ и представляют, по существу, разновидности термодинамических потенциалов систем с вполне подвижными компонентами. Поэтому нет надобности повторять их характеристики, они обладают всеми свойствами термодинамических потенциалов. Далее, в соответствующих разделах мы покажем как элементарными условиями стандартизации (кстати необходимым и для всех $\mu_{в.п.к.}$) выражение μ_{H^+} и μ_{e^-} приводится к привычным pH и Eh .

В заключение раздела уместно снова вспомнить о методе теоретического моделирования, поскольку открытие систем с вполне подвижными компонентами как термодинамической модели природных систем - блестящий пример применения метода теоретического моделирования в физической геохимии. Установление эмпирического принципа дифференциальной подвижности компонентов - этап выявления исходных посылок. На основании принципов и общих законов термодинамики выведены уравнения термодинамических потенциалов нового типа систем с вполне подвижными компонентами, представляющие теоретическую модель природных термодинамических систем. Исследование модели привело к установлению новой формы правила фаз, отражающей особенности формирования природных парагенезисов. Успешное приложение правила фаз к анализу парагенезисов (этап проверки модели), не только утвердило системы с вполне подвижными компонентами как термодинамическую модель природных систем, но и открыло широкую дорогу физико-химическому анализу парагенезисов минералов. Перейдем теперь к рассмотрению некоторых других важнейших выводов из уравнений термодинамических потенциалов, а также существенных для нашей цели термодинамических соотношений.

4. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЕЙШИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ.

Термодинамические потенциалы как характеристические функции системы

Напомним, что термодинамические потенциалы служат характеристическими функциями системы в том смысле, что производная от термодинамического потенциала по термодинамическому параметру также является термодинамическим параметром. Термодинамический потенциал представляет полный дифференциал как функция $k+2$ независимых параметров - факторов состояния системы. В системе с $k+2$ независимыми параметрами все другие параметры могут быть выражены как функции этих $k+2$ факторов состояния.

Отмеченные свойства широко используются в термодинамике для вывода интересных зависимостей в любых типах термодинамических систем. Рассмотрим несколько соотношений, которые будут полезны нам в дальнейшем.

Энтальпия системы с вполне подвижным компонентом является полным дифференциалом системы $H = f(S, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$:

$$dH = \left(\frac{\partial H_m}{\partial S} \right)_{p, m, \mu} \cdot dS + \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{s, m, \mu} \cdot dp + \sum_a^i \left(\frac{\partial H_m}{\partial m_a} \right)_{s, p, \mu, m \neq m_a} \cdot dm_a + \sum_j^k \left(\frac{\partial H_m}{\partial \mu_j} \right)_{s, p, m, \mu \neq \mu_j} \cdot d\mu_j$$

в тоже время

$$dH_m = TdS + Vdp + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0 \quad (2.47)5$$

откуда очевидна зависимость энтальпии от k+2 факторов состояния системы:

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial S} \right)_{p, m, \mu} = T, \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{s, m, \mu} = V, \left(\frac{\partial H_m}{\partial m_a} \right)_{s, p, \mu, m \neq m_a} = \mu_a, \dots, \left(\frac{\partial H_m}{\partial m_i} \right)_{s, p, \mu, m \neq m_i} = \mu_i \quad (2.63)$$

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial \mu_j} \right)_{s, p, m, \mu \neq \mu_j} = -m_j, \dots, \left(\frac{\partial H_m}{\partial \mu_k} \right)_{s, p, m, \mu \neq \mu_k} = -m_k \quad (2.64)$$

Увеличение энтропии, давления и масс компонентов приводит к росту энтальпии системы пропорционально температуре, объему и химическим потенциалам компонентов, а повышение химических потенциалов уменьшает энтальпию системы пропорционально массам вполне подвижных компонентов, впрочем эти зависимости и так видны из уравнения (2.47).

Значительно более интересные соотношения могут быть получены из уравнения (2.47) как полного дифференциала путем перекрестного дифференцирования. Например:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad (2.65)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial p} \right)_m = \left(\frac{\partial V}{\partial m_a} \right)_p, \quad (2.66)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_j} \right)_s = - \left(\frac{\partial m_j}{\partial S} \right)_{\mu_j}, \quad (2.67)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m_a} \right)_s = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial S} \right)_{m_a}. \quad (2.68)$$

Нетрудно убедиться, что для системы из k компонентов таких соотношений будет $C_{k+2}^2 = \frac{(k+2)!}{k!2!}$. Некоторые из них, например (2.65), (2.66), (2.67), имеют ясный физический смысл, показывая каково взаимное влияние интенсивных параметров в зависимости от изменения сопряженных экстенсивных параметров. Например, уравнение

(2.64), как влияет на температуру давление в зависимости от изменения сопряженных экстенсивных параметров - энтропии и объема. В других случаях (при производных интенсивных параметров по экстенсивным и наоборот), как например, уравнение (2.68) полученные соотношения не имеют реального значения или оно становится понятным после соответствующих преобразований.

Рассмотрим в качестве второго примера изотермо-изобарическую систему с вполне подвижными компонентами: $G = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$. Ее полные дифференциалы:

$$dG_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{p, m, \mu} \cdot dT + \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T, p, m, \mu} \cdot dp + \sum_a^i \left(\frac{\partial G_m}{\partial m_a} \right)_{T, p, \mu, m \neq m_a} \cdot dm_a + \sum_j^k \left(\frac{\partial G_m}{\partial \mu_j} \right)_{T, p, m, \mu \neq \mu_j} \cdot d\mu_j$$

и

$$dG_m = -SdT + Vdp + \sum_a^i \mu_a dm_a - \delta Q_i - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0 \quad (2.49)$$

тогда

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{p, m, \mu} = -S, \quad (2.69)$$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T, m, \mu} = V, \quad (2.70)$$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial m_a} \right)_{T, p, \mu, m \neq m_a} = \mu_a, \quad \dots, \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial m_i} \right)_{T, p, \mu, m \neq m_i} = \mu_i, \quad (2.71)$$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial \mu_j} \right)_{T, p, m, \mu \neq \mu_j} = -m_j, \quad \dots, \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial \mu_k} \right)_{T, p, m, \mu \neq \mu_k} = -m_k. \quad (2.72)$$

Из этих уравнений очевидны зависимости G_m -потенциала: при повышении температуры и химических потенциалов вполне подвижных компонентов он уменьшается, при увеличении объема и масс инертных компонентов - увеличивается.

Путем перекрестного дифференцирования выведем несколько полезных соотношений:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.73)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_{m_a} = -\left(\frac{\partial S}{\partial m_a}\right)_T, \quad (2.74)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial p}\right)_{m_a} = \left(\frac{\partial V}{\partial m_a}\right)_p, \quad (2.66)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \mu_j}\right)_{m_a} = -\left(\frac{\partial m_j}{\partial m_a}\right)_{\mu_j}. \quad (2.75)$$

Уравнения (2.74-2.75) показывают явную зависимость химического потенциала инертного компонента а от температуры (уменьшается), давления (увеличивается) и химического потенциала вполне подвижных компонентов (уменьшается). Уравнение (2.73) не имеет столь явный физический смысл - его мы раскроем немного позже. Как уже отмечалось, в системе из k компонентов возможны

$$C_{k+2}^2 = \frac{(k+2)!}{k!2!}$$

соотношения в виде частных производных, полученных перекрестным дифференцированием по факторам состояния. Эти соотношения позволяют выявить искомые взаимосвязи термодинамических параметров системы.

Другой прием, которым можно пользоваться для установления нужных зависимостей между термодинамическими характеристиками, состоит в том, что если система задана k+2 факторами состояния, которые являются независимыми параметрами, то любой другой зависимый параметр может быть выражен в виде полного дифференциала от факторов состояния системы. Так для системы $G_m = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$ можно выразить $S = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$, $V = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$, $\mu_a = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$, $m_j = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$ и т. д. Покажем это на примере энтропии:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, m, \mu} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, m, \mu} dp + \sum_a^i \left(\frac{\partial S}{\partial m_a}\right)_{T, p, \mu, m \neq m_a} dm_a + \sum_j^k \left(\frac{\partial S}{\partial \mu_j}\right)_{T, p, m, \mu \neq \mu_j} d\mu_j. \quad (2.76)$$

Примем химическое состояние системы постоянным, т. е. $dm_a = dm_b = \dots = dm_i = 0$, $d\mu_a = \dots = d\mu_i = 0$ - тогда уравнение (2.76) предстанет в виде

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (2.77)$$

Раскроем значения частных производных переходя тем самым от канонических термодинамических уравнений к обычным функциональным зависимостям. Как известно

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p,$$

$$\text{тогда } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Другая производная согласно (2.73) равна

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

но если ввести термический коэффициент расширения α

$$\left(\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right), \text{ то}$$

$$S = S_0 + \int_{T_0}^{T_1} C_p d \ln T - \int_{p_0}^{p_1} \alpha V dp. \quad (2.79)$$

Отметим, что для получения различных неканонических зависимостей между термодинамическими величинами в некоторых обстоятельных термодинамических курсах и работах используется метод якобиан (метод определителей Якоби). Он позволяет получить выражения нескольких функций от нескольких переменных. Однако заметная громоздкость вычислений и, главное, необходимость раскрывать полученные выражения через производные первичных термодинамических параметров и реальные термодинамические зависимости, делают с нашей точки зрения, предпочтительным вывод термодинамических соотношений непосредственно из уравнений термодинамических потенциалов.

Парциальные (мольные и удельные) термодинамические характеристики

Состав многокомпонентной системы должен быть задан (описан) массами слагающих систему компонентов: $m_a, m_b, \dots, m_k$, где масса может быть выражена или количеством весовых единиц, или количеством молей (грамм-молекул) компонента. Для физико-химического анализа систем оказывается значительно рациональней (в чем убедимся в дальнейшем), когда массы компонентов выражены в относительных единицах

$$\frac{m_a}{\sum_a^k m_a}, \frac{m_b}{\sum_a^k m_a}, \dots, \frac{m_k}{\sum_a^k m_a},$$

которые также могут быть весовыми или мольными долями. Тогда, если массы выражены в мольных единицах (что более употребительно), т. е. представляют мольные доли компонентов:

$$x_a = \frac{m_a}{\sum_a^k m_a}, x_b = \frac{m_b}{\sum_a^k m_a} \dots x_k = \frac{m_k}{\sum_a^k m_a}. \quad (2.80)$$

причем

$$x_a + x_b + \dots + x_k = 1. \quad (2.81)$$

Аналогичным образом в весовых единицах будем иметь:

$$y_a = \frac{n_a}{\sum_a^k n_a}, y_b = \frac{n_b}{\sum_a^k n_a} \dots y_k = \frac{n_k}{\sum_a^k n_a}.$$

причем

$$y_a + y_b + \dots + y_k = 1.$$

Обратим внимание, что мольные доли компонентов в фазах являются интенсивными параметрами, а уравнение (2.81) имеет тот же смысл, что и уравнение Гиббса-Дюгема, показывая, что по крайней мере один параметр для каждой фазы должен быть экстенсивным⁶.

Если разделить все экстенсивные параметры, входящие в уравнение термодинамического потенциала, на сумму масс компонентов, получим выражение удельного (если массы были в весовых единицах) или мольного термодинамического потенциала:

$$\bar{G}_m = g_m = \frac{G_m}{\sum_a^k m_a} = \sum_a^k \mu_a \cdot \frac{m_a}{\sum_a^k m_a} \text{ и } \bar{G}_m = g_m = \sum_a^k \mu_a x_a. \quad (2.82)$$

В дифференциальной форме соответственно:

$$d\bar{G}_m = dg_m = \frac{dG_m}{\sum_a^k m_a} = -\frac{S}{\sum_a^k m_a} \cdot dT + \frac{V}{\sum_a^k m_a} \cdot dp + \sum_a^i \mu_a \cdot \frac{m_a}{\sum_a^k m_a} - \sum_j^k \frac{m_j}{\sum_a^k m_a} \cdot d\mu_j - \frac{\delta Q_i}{\sum_a^k m_a} = 0$$

откуда видно, что переход к мольному потенциалу осуществляется делением всех экстенсивных параметров системы на сумму масс компонентов системы, т. е. отнесением их к единичной массе системы.

Окончательно имеем

$$dg_m = d\bar{G}_m = -\bar{S}dT + \bar{V}dp + \sum_a \mu_a x_a - \sum_j x_j d\mu_j - \delta\bar{Q} = 0. \quad (2.83)$$

Мольные величины обычно записываются с черточкой над символом параметра $\bar{G}, \bar{S}, \bar{V}$ и т. д., мольный потенциал Гиббса обозначается нередко через g или ζ , соответственно в системах с в.п.к. g_m, ζ_m , но в литературе чаще всего можно встретить запись мольного потенциала в тех же символах, что и полного и только запись количеств компонентов в виде мольных долей или масс однозначно обозначает мольный или полный потенциал. Мы будем следовать этой традиции, вводя специальные символы потенциалов только в тех случаях, когда это необходимо для правильного понимания.

Мольный потенциал чрезвычайно широко используется в термодинамике - как всякая "удельная" характеристика он незаменим при сравнительном анализе.

Кроме мольного потенциала в химической термодинамике широко используются удельные или мольные или, как их принято обозначать, парциальные характеристики компонентов. Парциальными (мольными или удельными) называются экстенсивные параметры, отнесенные к единице массы (количеству молей или весовых единиц) какого-либо компонента. Парциальный параметр, или парциальная величина, равен приращению соответствующего экстенсивного параметра при бесконечно малом изменении массы какого-либо компонента, происходящем при постоянстве T, p и масс других компонентов. Согласно этому определению, если q - любой экстенсивный параметр, то

$$\left(\frac{\partial q}{\partial m_a} \right)_{T, p, m \neq m_a} = q_a, \left(\frac{\partial q}{\partial m_b} \right)_{T, p, m \neq m_b} = q_b, \dots, \left(\frac{\partial q}{\partial m_k} \right)_{T, p, m \neq m_k} = q_k, \quad (2.84)$$

где $q_a, q_b \dots q_k$ - парциальные величины. Для простых термодинамических систем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial m_a} \right)_{T, p, m \neq m_a} &= S_a, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial m_a} \right)_{T, p, m \neq m_a} = V_a, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_a} \right)_{T, p, m \neq m_a} = U_a, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial m_a} \right)_{T, p, m \neq m_a} &= H_a, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial m_a} \right)_{T, p, m \neq m_a} = F_a \end{aligned} \quad (2.85)$$

- парциальные энтропия, объем, энергии и энтальпии компонента a . Так же будут выражены и парциальные характеристики всех других компонентов. Обратим внимание, что только парциальная свободная энергия Гиббса равна химическому потенциалу компонента, тогда как другие парциальные термодинамические потенциалы представляют более сложные функции:

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial m_a} \right)_{T,p,m_{\neq a}} = \frac{\partial(U - TS + pV)_{T,p,m_{\neq a}}}{\partial m_a} = \frac{\partial(H - TS)_{T,p,m_{\neq a}}}{\partial m_a} = \frac{\partial(F + pV)_{T,p,m_{\neq a}}}{\partial m_a}$$

или

$$\mu_a = G_a = U_a - TS_a + pV_a = H_a - TS_a = F_a + pV_a. \quad (2.86)$$

Парциальные величины характеризуются следующими важными свойствами (приводятся без подробного доказательства, интересующиеся могут ознакомиться с полным курсом химической термодинамики).

1. Первое очевидное свойство:

$$q_a m_a + q_b m_b + \dots + q_k m_k = q. \quad (2.87)$$

Разделив уравнение на , получим

$$q_a x_a + q_b x_b + \dots + q_k x_k = \bar{q}. \quad (2.88)$$

2. Дифференцируя при постоянных $q_a, \dots, q_k$, получим

$$dq = \sum_a^k q_a dm_a. \quad (2.89)$$

$$d\bar{q} = \sum_a^k q_a dx_a. \quad (2.90)$$

3. Дифференцируя (2.87) одновременно по q и m , а уравнение (2.88) по q и x и сравнивая полученные уравнения соответственно с (2.89) и (2.90), приходим к следующим зависимостям:

$$\sum_a^k m_a dq_a = 0, \quad (2.91)$$

$$\sum_a^k x_a dq_a = 0. \quad (2.92)$$

Обратим внимание на то, что во всех уравнениях, где массы заменены мольными долями, парциальная величина остается в соответствии с определением (2.84) частной производной по массе.

Для того чтобы нагляднее представить существо приведенных уравнений и вывести некоторые другие полезные соотношения обратимся для простоты к двухкомпонентной системе.

Прежде всего напомним, что состав бинарной системы может быть задан массами двух компонентов: m_a и m_b или мольной (или весовой) долей одного из них: x_a или x_b , т.е. в соответствии с (2.81), $x_a + x_b = 1$, $x_b = 1 - x_a$ и, дифференцируя,

$$dx_b = d(1 - x_a) = -dx_a. \quad (2.93)$$

Из уравнений (2.87)-(2.92) вытекают следующие важные соотношения между парциальными величинами в бинарной системе:

$$\bar{q} = q_a x_a + q_b x_b = q_a + x_b (q_b - q_a) \quad (2.94)$$

откуда дифференцируя по x_b выведем важную формулу:

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial x_b} \right) = q_b - q_a. \quad (2.95)$$

Подставляя (2.95) в (2.94) получим известное уравнение:

$$\bar{q} = q_a + x_b \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial x_b} \right), \quad (2.96)$$

которое показывает изменение $\bar{q}$ в зависимости от состава бинарной системы.

Уравнения (2.91) и (2.92) могут быть выражены через частные производные, давая при этом серию употребляемых в химической термодинамике соотношений (см. подробнее Акопян, 1963, Кричевский, 1962 и др.). Например:

$$m_a \left(\frac{\partial q_a}{\partial m_a} \right) + m_b \left(\frac{\partial q_b}{\partial m_a} \right) = 0, \quad (2.97)$$

$$m_a \left(\frac{\partial q_a}{\partial m_a} \right) + m_b \left(\frac{\partial q_a}{\partial m_b} \right) = 0 \quad (2.98)$$

или, выраженные в мольных долях

$$x_a \left(\frac{\partial q_a}{\partial x_a} \right) + x_b \left(\frac{\partial q_b}{\partial x_a} \right) = 0, \quad (2.99)$$

$$x_a \left(\frac{\partial q_a}{\partial x_a} \right) + x_b \left(\frac{\partial q_a}{\partial x_b} \right) = 0, \quad (2.100)$$

и, преобразуя (2.99), получим:

$$\frac{\left(\frac{\partial q_a}{\partial x_a}\right)}{\left(\frac{\partial q_b}{\partial x_a}\right)} = -\frac{x_b}{x_a} \quad (2.101)$$

или с учетом (2.93)

$$x_a \left(\frac{\partial q_a}{\partial x_a}\right) = x_b \left(\frac{\partial q_b}{\partial x_b}\right). \quad (2.102)$$

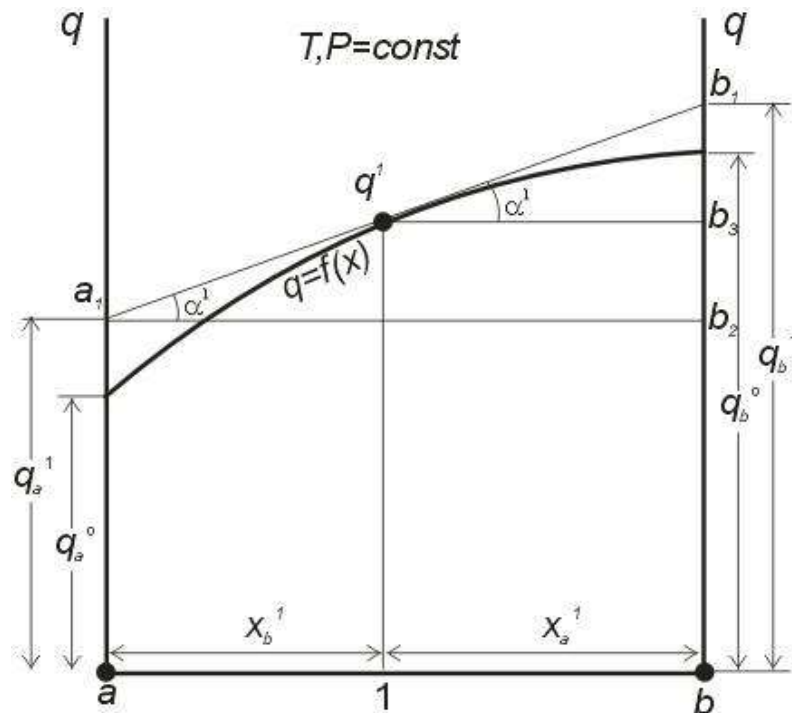


Рис. 2.3. Графическое соотношение между парциальными термодинамическими величинами (см. объяснения в тексте).

Рассмотренные соотношения имеют наглядное графическое изображение.

На рис. 2.3 представлена диаграмма, где по оси ординат отложена любая экстенсивная характеристика q , а по оси абсцисс — мольные доли компонентов. На диаграмме нанесена кривая $q=f(x)$ при условии $T, p = \text{const}$, на которой произвольно выбрана точка 1 и в ней проведена касательная к кривой. Ордината этой точки q^1 , а продолжение касательной до пересечения с осями q в точках $x_a = 1$ ($x_b = 0$), $x_b = 1$ ($x_a = 0$) и отсекает на них отрезки a_1a

$= q_a^1$ и $b_1b = q_b^1$. Это очевидно из выражения (2.67) в простейшем случае, когда q_a, q_b не зависят от состава, при $x_a = 1$ получим $q = q_a^0$, а при $x_b = 1$ соответственно $q = q_b^0$, и функция $q=f(x)$ будет представлена прямой, соединяющей q_a и q_b . В общем случае, когда q_a и q_b изменяются в зависимости от x , принятое утверждение следует доказать. Проще всего это сделать следующим образом. Производная

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial x_b}$$

в точке 1 равна $dq^1 / dx_a = \operatorname{tg} \alpha^1$ (см. рис. 2.3). Но отрезок $a_1b_2=ab=1$, поскольку $x_a+x_b=1$. Тогда $\operatorname{tg} \alpha^1 = b_1b_2 / 1 = bb_1 - bb_2 = bb_1 - aa_1 = q_b - q_a$ и окончательно $dq^1 / dx_b = q_b^1 - q_a^1$. Это справедливо для каждой точки кривой $q=f(x)$, кроме, естественно, $x_b = 0$. Таким образом, графически доказывается выведенное раньше уравнение (2.95):

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial x_b} \right) = q_b - q_a. \quad (2.95)$$

Уравнение (2.96) графически на рис. 2.3 выражается следующими соотношениями

$$bb_3 = q_a^1 + x_b \left(\frac{dq^1}{dx_b} \right) = q_a^1 + x_b \operatorname{tg} \alpha^1$$

отрезков .

Решая его относительно q_a^1 получим

$$q_a^1 = bb_3 - x_b \operatorname{tg} \alpha = bb_3 - x_b \frac{b_2b_3}{x_b} = bb_3 - b_2b_3 = aa_1 = q_a^1$$

Аналогично можно показать, что $bb_1=q_b^1$. Тем самым доказывается, что касательная к кривой $q=f(x)$ отсекает по ординате при $x_a=0$ и $x_b=0$ соответственно парциальные величины q_b и q_a . Вспомним в связи с этим уже сделанное замечание о том, что только производная по массе от экстенсивного параметра представляет парциальную величину. Нетрудно видеть из выражения (2.95), что физический смысл производной по мольной доле уже иной.

Уравнения (2.70) и (2.71), их графическая интерпретация (см. [рис. 2.1](#)) имеют существенное значение для вычисления парциальных характеристик по мольным и обратно. Из приведенных выше уравнений (2.99-2.102) следует ряд важных свойств парциальных величин, но эти свойства достаточно очевидны, например, изменение парциальной величины одного компонента вызывает изменение ее и для другого компонента. Поэтому уместно их рассматривать непосредственно в приложении к конкретным задачам.

Парциальные величины в системах с вполне подвижными компонентами следует определить как приращение любого экстенсивного параметра при бесконечно малом изменении массы какого-либо компонента при постоянных температуре, давлении, химических потенциалах и массах всех других компонентов. Покажем, что парциальная величина представляет индивидуальную характеристику каждого компонента независимо от того являются в системе независимыми интенсивными параметрами только

температура и давление или в их число входят химические потенциалы вполне подвижных компонентов.

Рассмотрим двухкомпонентную изотермо-изобарическую систему. Ее термодинамический потенциал $G = f(p, T, m_a, m_b)$ в интегральной форме равен

$$G = \mu_a m_a + \mu_b m_b. \quad (2.103)$$

Производные от G по m_a и от G по m_b соответственно равны парциальным свободным энергиям или химическим потенциалам компонентов a и b :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_a} \right)_{T, p, m_b} = \mu_a, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial m_b} \right)_{T, p, m_a} = \mu_b. \quad (2.104)$$

Обратимся теперь к системе, где кроме инертных компонентов a и b присутствует вполне подвижный компонент j , фактором состояния которого является интенсивный параметр - его химический потенциал.

Термодинамический потенциал системы $G_m = f(p, T, m_a, m_b, \mu_j)$ в интегральной форме равен

$$G_m = G - \mu_j m_j = \mu_a m_a + \mu_b m_b + \mu_j m_j - \mu_j m_j = \mu_a m_a + \mu_b m_b \quad (2.105)$$

Взяв производную от G_m по m_a и от G_m по m_b , получим соответственно их парциальные свободные энергии - химические потенциалы:

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial m_a} \right)_{T, p, \mu_j, m_b} = \mu_a, \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial m_b} \right)_{T, p, \mu_j, m_a} = \mu_b, \quad (2.106)$$

которые никак не зависят от вполне подвижного компонента и идентичны рассмотренным выше (2.103). Представим, что из значения свободной энергии трехкомпонентной системы (a, b, j) удалена энергия приходящаяся на вполне подвижный компонент, и парциальные свободные энергии компонентов a и b остаются такими же, как и в ранее рассмотренной системе (ab).

Определим теперь значения других парциальных величин - энтропии и объема - в системах с вполне подвижными компонентами на примере той же системы $G_m = f(p, T, m_a, m_b, \mu_j)$.

Возьмем производную по температуре от разных частей уравнения (2.105):

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_{p,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,m} - \left(\frac{\partial(\mu_j m_j)}{\partial T}\right)_{p,m} \quad (2.107)$$

и

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_{p,m} = \left(\frac{\partial(\mu_a m_a)}{\partial T}\right)_{p,m} + \left(\frac{\partial(\mu_b m_b)}{\partial T}\right)_{p,m} . \quad (2.108)$$

Используя приведенные выше соотношения (2.69) и (2.74), получим:

$$-S_m = -S + \left(\frac{\partial S}{\partial m_j}\right) m_j$$

или

$$S_m = S - S_j m_j, \quad (2.109)$$

а также

$$-S_m = -\left(\frac{\partial S}{\partial m_a}\right)_T m_a - \left(\frac{\partial S}{\partial m_b}\right)_T m_b,$$

или

$$S_m = S_a m_a + S_b m_b, \quad (2.110)$$

и, наконец,

$$S = S_a m_a + S_b m_b + S_j m_j, \quad (2.111)$$

Аналогичным путем для парциальных объемов мы получим необходимые соотношения, взяв от разных частей уравнения (2.105) производные по давлению

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_{T,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,m} - \left(\frac{\partial(\mu_j m_j)}{\partial p}\right)_{T,m} \quad (2.112)$$

и

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_{T,m} = \left(\frac{\partial(\mu_a m_a)}{\partial p}\right)_{T,m} + \left(\frac{\partial(\mu_b m_b)}{\partial p}\right)_{T,m} . \quad (2.113)$$

Откуда, используя выведенные ранее уравнения (2.66), (2.70), получим соотношения:

$$V_m = V - V_j m_j, \quad (2.114)$$

$$V_m = V_a m_a + V_b m_b, \quad (2.115)$$

$$V = V_a m_a + V_b m_b + V_j m_j, \quad (2.116)$$

полностью симметричные выведенным выше для энтропии.

Таким образом парциальные энтропии и парциальные объемы представляют индивидуальные характеристики компонентов во всех типах систем (в том числе и в системах с в.п.к.) и не зависят от режима других компонентов. В системах с в.п.к. общая энтропия и общий объем системы складывается как взвешенная (умноженная на массу) сумма парциальных энтропий и парциальных объемов всех компонентов - и инертных и вполне подвижных.

Существенным моментом в термодинамике систем с вполне подвижными компонентами является переход к удельным (мольным) характеристикам. Из интегральной формы G_m -потенциала как бы следует, что мольная доля компонента должна определяться по отношению к сумме масс инертных компонентов:

$$g_m^i = \bar{G}_m^i = \frac{\sum_a^i \mu_a m_a}{\sum_a^i m_a}.$$

Но в таком случае оказывается, что в дифференциальном выражении g_m^i -потенциала

$$dg_m^i = - \frac{S}{\sum_a^i m_a} \cdot dT + \frac{V}{\sum_a^i m_a} \cdot dp + \frac{\sum_a^i \mu_a dm_a}{\sum_a^i m_a} - \frac{\sum_a^k m_j d\mu_j}{\sum_a^i m_a}$$

члены $\frac{S}{\sum_a^i m}$ и $\frac{V}{\sum_a^i m}$

не будут представлять парциальные мольные энтропию и объем системы (которые равны $\bar{q} = \sum_a^k q_a x_a$ [2.88]), а энтропию и объем системы, отнесенные к массе инертных компонентов, т. е.

$$\frac{S}{\sum_a^i m_i} \neq \bar{S} = \sum_a^k S_a x_a \quad \text{и} \quad \frac{V}{\sum_a^i m_a} \neq \bar{V} = \sum_a^k V_a X_a.$$

Члены

$$\frac{m_j}{\sum_a^i m_a} \dots \frac{m_k}{\sum_a^i m_a}$$

в этом уравнении выражают не мольные доли вполне подвижных компонентов в системе, а их удельное количество приходящееся на сумму масс инертных компонентов. Уравнение dg_m^i оказывается термодинамически некорректным, поэтому нужно либо правильно выразить термодинамический потенциал системы охватывающий только инертные компоненты (Жариков 1987), что имеет определенный смысл в некоторых частных приложениях, либо в общем случае отнести G_m к сумме масс всех компонентов. Тогда

$$dg_m = \frac{dG_m}{\sum_a m_a} = -\bar{S}dT + \bar{V}dp + \sum_a^i \mu_a dx_a - \sum_j^k x_j d\mu_j, \quad (2.117)$$

где $\bar{S}, \bar{V}$ - мольные энтропия и объем системы, x_a - мольные доли всех компонентов, причем сумма их всегда равна единице, (сумма мольных долей инертных компонентов не равна единице если в системе есть в.п.к.). Такой способ задания системы позволяет строго и единообразно, относя к единице массы, описать все разнообразие систем с различным термодинамическим режимом компонентов. Например, для изотермо-изохорической системы с в.п.к. от состояния, когда все компоненты вполне подвижны:

$$\begin{aligned} \bar{F}_m = \frac{F_m}{\sum_a m_a} &= -p \left(\frac{V}{\sum_a m_a} \right) = -p\bar{V} \text{ и } d\bar{F}_m = -\bar{S}dT - p d\bar{V} - \sum_a^k x_a d\mu_a, \\ \bar{F} = \frac{F}{\sum_a m_a} &= -p \quad \bar{V} + \sum_a^k \mu_a x_a \quad \bar{F} = \frac{F}{\sum_a m_a} = -p \quad \bar{V} + \sum_a^k \mu_a x_a, \end{aligned}$$

до состояния где все компоненты инертны:

$$d\bar{F} = -\bar{S}dT - p d\bar{V} + \sum_a^k \mu_a dx_a, \quad \sum_a^k x_a = 1, \text{ причем всегда } .$$

Таким образом, удельные характеристики, симметричные парциальным величинам, можно получить взяв производную от экстенсивных параметров системы по другим экстенсивным параметрам кроме масс компонентов. Ясный физический смысл, например, имеют производные по объему:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right) = G^V, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = S^V, \left(\frac{\partial m_a}{\partial V} \right) = \rho_a, \dots, \left(\frac{\partial m_k}{\partial V} \right) = \rho_k \quad (2.118)$$

где G^V - объемная энергия (энергия единицы объема), S^V - объемная энтропия (энтропия единицы объема), $\rho_a \dots \rho_k$ - мольные плотности компонентов (их количества в единице объема). Если, наконец, разбить общий объем системы на сумму объемов $V = V_1 + V_2 + \dots + V_r$ (например объемов фаз), то частные производные типа

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right) = S^{V_1}, \left(\frac{\partial S}{\partial V_2}\right) = S^{V_2}, \dots, \left(\frac{\partial S}{\partial V_r}\right) = S^{V_r} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial m_a}{\partial V_1}\right) = \rho_a^1, \left(\frac{\partial m_a}{\partial V_2}\right) = \rho_a^2, \dots, \left(\frac{\partial m_a}{\partial V_r}\right) = \rho_a^r,$$

вплоть до

$$\left(\frac{\partial m_k}{\partial V_1}\right) = \rho_k^1, \left(\frac{\partial m_k}{\partial V_2}\right) = \rho_k^2, \dots, \left(\frac{\partial m_k}{\partial V_r}\right) = \rho_k^r$$

обладают обычными свойствами парциальных величин:

$$S^V = \sum S^{V_1} \cdot V_1, \quad m_a = \sum_1^r \rho_a^1 V_1 \dots m_k = \sum_1^r \rho_k^1 V_1,$$

а также

$$dS^V = \sum_1^r S^{V_1} dV_1, \quad dm_a = \sum_1^r \rho_a^1 dV_1, \quad \dots, \quad dm_k = \sum_1^r \rho_k^1 dV_1 \quad (\text{см. уравнения 2.87, 2.89}).$$

Химический потенциал

Из уравнения изотермо-изобарического потенциала (2.32)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a = 0$$

на основании свойства полного дифференциала следует

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \mu_a}\right)_{T,p,m \neq m_a} = \mu_a, \left(\frac{\partial G}{\partial m_b}\right)_{T,p,m \neq m_b} = \mu_b, \dots, \left(\frac{\partial G}{\partial m_k}\right)_{T,p,m \neq m_k} = \mu_k. \quad (2.119)$$

Уравнения (2.119) показывают, что химический потенциал компонента представляет парциальную свободную энергию компонента и соответственно характеризуется всеми свойствами парциальных величин. Это наглядно видно (сравним с (2.87) и (2.88)) из интегрального выражения изотермо-изобарического потенциала:

$$G = \mu_a m_a + \mu_b m_b + \dots + \mu_k m_k, \quad (2.120)$$

или для мольного потенциала:

$$g = \bar{G} = \mu_a x_a + \mu_b x_b + \dots + \mu_k x_k. \quad (2.121)$$

Дифференцируя уравнение (2.121) при постоянных $\mu_a \dots \mu_k$, получим, например,

Уравнение (2.122) представляет изменение изотермо-изобарического потенциала при постоянных T и p , в системе без в.п.к., что очевидно из сопоставления (2.122) с (2.87).

Из выражения (2.121) видно:

$$\bar{G} = \mu_a \text{ при } x_a = 1,$$

т. е. мольный изотермо-изобарический потенциал однокомпонентной системы равен химическому потенциалу компонента. Обратим внимание на следующие соотношения. Из уравнений термодинамических потенциалов различных систем следует

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial m_a} \right)_{T, p, m \neq m_a} = \left(\frac{\partial F}{\partial m_a} \right)_{T, V, m \neq m_a} = \left(\frac{\partial H}{\partial m_a} \right)_{S, p, m \neq m_a} = \left(\frac{\partial U}{\partial m_a} \right)_{S, V, m \neq m_a}. \quad (2.123)$$

Существо этих равенств наглядно проступает в сравнении с уравнением (2.86)

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial m_a} \right)_{T, p, m \neq m_a} = \frac{\partial(U - TS + pV)_{T, p, m \neq m_a}}{\partial m_a} = \frac{\partial(H - TS)_{T, p, m \neq m_a}}{\partial m_a} = \frac{\partial(F + pV)_{T, p, m \neq m_a}}{\partial m_a}$$

или

$$\mu_a = G_a = U_a - TS_a + pV_a = H_a - TS_a = F_a + pV_a. \quad (2.86)$$

и, дифференцируя,

$$d\mu_a = dG_a = dF_a + d(pV_a) = dH_a - d(TS_a) = dU_a - d(TS_a) + d(pV_a) \quad (2.120)$$

только в изотермо-изобарических условиях химический потенциал компонента равен изменению парциальной свободной энергии - термодинамического потенциала системы. Парциальные термодинамические потенциалы других систем в изотермо-изобарических условиях должны быть "исправлены" на другие виды работ, если мы хотим выделить парциальную химическую энергию из общего парциального термодинамического потенциала системы. В то же время производные по массе от термодинамических потенциалов при постоянстве факторов состояния систем (уравнение 2.121) всегда равны химическим потенциалам компонентов.

Для бинарной системы из уравнений (2.94) - (2.100) непосредственно следуют важные зависимости:

$$g = \mu_a x_a + \mu_b x_b = \mu_a (1 - x_b) + \mu_b x_b = \mu_a + x_b (\mu_b - \mu_a) \quad (2.125)$$

$$x_a d\mu_a + x_b d\mu_b = d\mu_a + x_b d(\mu_b - \mu_a) = 0, \quad (2.126)$$

$$\partial g / \partial x_b = \mu_b - \mu_a \quad (2.127)$$

которые подробнее рассмотрены в следующей главе. Здесь обратим внимание на то, что если производная от G-потенциала по массе компонента всегда химический потенциал компонента, то производная по мольной доле более сложное выражение - в бинарной системе она равна разности химических потенциалов компонентов.

Раскроем теперь значение химического потенциала компонента. На основании свойств уравнения (2.32) как полного дифференциала путем перекрестного дифференцирования получено соотношение:

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial p} \right)_{m_a} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_p = V_a. \quad (2.66)$$

Полагая все другие параметры постоянными и заменяя, согласно уравнению Менделеева-Клайперона $V = RT / p$, придем к выражению:

$$d\mu_a = V_a dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p_a \quad (2.128)$$

которое показывает зависимость химического потенциала компонента от его парциального давления.

Интегрируя уравнение (2.128), получим:

$$\mu_a = RT \ln p_a + C$$

Физический смысл константы интегрирования виден из следующего: при $p_a = 1$, $\mu_a = C$ т.е. константа представляет значение химического потенциала компонента при стандартных условиях, когда парциальное давление компонента равно единице. Обозначим тогда $C = \mu_{a(T)}^0$, показав кроме того, что все операции мы проводим при постоянной температуре (индекс T). В итоге получим

$$\mu_a = \mu_{a(T)}^0 + RT \ln p_a + RT \ln x_a \quad (2.130)$$

и, включив $RT \ln p_a$ в член $\mu_{a(T)}^0$ получим следующее выражение:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln x_a \quad (2.131)$$

где μ_a^0 - константа, которая уже зависит и от температуры, и от давления (ниже мы раскроем эти зависимости), и представляет химический потенциал чистого компонента (при $x_a = 1$, $\mu_a = \mu_a^0$) при данной температуре и давлении. Обычно индексы T и p опускают, предоставляя читателю возможность судить о характере константы по выражению члена, зависящего от состава. Соответствующий член, кроме представленных уравнениями (2.120) и (2.131), может быть также выражен, как мы покажем ниже, и в единицах концентрации (весовой или мольной). Обратим внимание, что величина μ_a^0 будет различна при разных способах задания или описания состава системы.

Два важных соотношения, непременно встречающихся в дальнейшем, получим дифференцированием уравнения (2.131):

$$d\mu_a = RT \, d\ln x_a \quad (2.131)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x_a} \right) = \frac{\partial}{\partial x_a} (\mu_a^0 + RT \ln x_a) = \frac{RT}{x_a}. \quad (2.133)$$

Рассмотрим теперь зависимость химического потенциала какого-либо инертного компонента от температуры, давления и других параметров системы. Пусть задана равновесная изотермо-изобарическая система с вполне подвижными компонентами, в которой $\mu_a = f(T, p, m_a, \dots, m_i, \mu_j, \dots, \mu_k)$ поскольку в состоянии равновесия любой параметр системы представляет однозначную функцию $k+2$ факторов состояния. Поэтому можно записать

$$d\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial p} \right) dp + \sum_a^i \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial m_a} \right) dm_a + \sum_j^k \frac{\partial \mu_a}{\partial \mu_j} d\mu_j. \quad (2.134)$$

Путем перекрестного дифференцирования членов уравнения G_m - термодинамического потенциала системы, как это было показано выше, получим:

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial p} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial m_a} \right) = V_a, \quad (2.66)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial m_a} \right) = -S_a, \quad (2.74)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \mu_j} \right) = - \left(\frac{\partial m_j}{\partial m_a} \right). \quad (2.75)$$

Уравнения (2.66), (2.74) и (2.75) показывают, что химический потенциал (химическая энергия) компонента увеличивается с возрастанием давления и уменьшается с повышением температуры и возрастанием химического потенциала вполне подвижного компонента, пропорционально соответственно парциальным мольным объему и энтропии, а также массе вполне подвижного компонента.

$$d\mu_a = -S_a dT + V_a dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial m_a} \right) dm_a + \sum_b^i \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial m_b} \right) dm_b + \sum_j^k \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \mu_j} \right) d\mu_j. \quad (2.135)$$

Выражая, как принято количества компонентов через их мольные доли соответственно получим:

$$d\mu_a = -S_a dT + V_a dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x_a} \right) dx_a + \sum_b^i \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x_b} \right) dx_b + \sum_j^k \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \mu_j} \right) d\mu_j. \quad (2.136)$$

Принимая мольные доли и химические потенциалы других компонентов постоянными (или пренебрегая их влиянием на μ_a) и используя (2.133) получим выражение дифференциальной зависимости μ_a от температуры, давления и мольной доли компонента а:

$$d\mu_a = -S_a dT + V_a dp + RT d\ln x_a \quad (2.137)$$

Сопоставляя уравнения (2.137), (2.131), (2.132), нетрудно видеть, что: а) выражение (2.132) справедливо только при постоянных T и p ; б) член μ_a^0 включает значения S_a и V_a при данных T и p ; в) при изменении T и p величина μ_a изменяется в соответствии с (2.137), а величина μ_a^0 - в соответствии с $d\mu_a^0 = -S_a dT + V_a dp$. Учитывая двойственную зависимость химического потенциала от T и p , с одной стороны, и от концентрации компонента, с другой, удобно принять следующие обозначения. Член μ_a^0 обозначить как стандартный химический потенциал компонента, а концентрационный член $RT\ln x_a$ обозначить как эффективный химический потенциал компонента. Очевидно, что вполне подвижный режим компонентов выражается через независимое изменение их эффективных химических потенциалов.

Выше, как и в большинстве разделов этой главы для выражения относительного содержания компонента использовалась его мольная доля. В определенных случаях (при практической работе нередко) целесообразно вместо мольной доли применять концентрацию компонента выражая ее через молярность (число молей растворенного компонента на 1000 см^3 раствора) или моляльность (число молей растворенного вещества на 1000 г раствора).

Молярная концентрация компонента i равна

$$C_i = \frac{m_i}{V} \quad (2.138)$$

где V - объем раствора содержащего m_i молей растворенного компонента i . Для разбавленных растворов с хорошим приближением $V \cong m_{\text{sol}} V_{\text{sol}}^0$ где V_{sol}^0 - мольный объем растворителя. Тогда

$$x_i = \frac{m_i}{m_a + m_b + \dots + m_{\text{sol}}} \approx \frac{m_i}{m_{\text{sol}}} \approx \frac{m_i \cdot V_{\text{sol}}^0}{V}$$

или

$$x_i \cong C_i V_{\text{sol}}^0 \quad (2.139)$$

подставляя последнее выражение в μ_i , получим

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln V_{\text{sol}}^0 + RT\ln C_i = \mu_i^* + RT\ln C_i \quad (2.140)$$

где μ_a^0 и $RT\ln V_{\text{sol}}^0$ зависят только от T , p и природы растворителя и объединены в μ_i^* . При этом важно, что $\mu_a^0 \neq \mu_a^*$, а условие стандартизации $\mu_a^* = \mu_a$ при концентрации раствора,

равной единице (1 моль/литр). Уравнения (2.137) и (2.140) справедливы, естественно, для растворов свойства которых являются идеальными.

Обратим внимание на следующее. Если оказывается, что воздействием других компонентов на μ_i нельзя пренебречь, т. е. система является не идеальной, то это влияние учитывается не путем решения последних членов уравнения (2.133), а введением суммарных поправочных коэффициентов активности и заменой мольной доли в уравнениях (2.129), (2.131), (2.137) и концентрации в (2.140) на активность компонента. Рассмотрим это подробнее.

Идеальные и реальные растворы

Остановимся на краткой характеристике термодинамических свойств растворов. Как известно, по своим физико-химическим свойствам, отражающим особенности поведения компонентов, растворы разделяются на идеальные и неидеальные (или реальные).

Идеальные растворы характеризуются следующими термодинамическими признаками.

1. Парциальные мольные объемы компонентов не зависят от состава и концентрации раствора, объемный эффект смешения равен нулю:

1. Парциальные мольные объемы компонентов не зависят от состава и концентрации раствора, объемный эффект смешения равен нулю:

$$V_i = V_i^0 \text{ (при } 0 < x_i \leq 1), \Delta V^{\text{mix}} = 0, \quad (2.141)$$

откуда непосредственно следует

$$\bar{V} = \sum_a^k V_a^0 x_a \quad (2.142)$$

2. Парциальные мольные энтальпии и энергии компонентов не зависят от состава и концентрации раствора, или, что то же, теплота (энтальпия) и энергия смешения равны нулю:

$$H_i = H_i^0 \text{ (при } 0 < x_i \leq 1), \Delta H^{\text{mix}} = 0, \quad (2.143)$$

$$U_i = U_i^0 \text{ (при } 0 < x_i \leq 1), \Delta U^{\text{mix}} = 0, \quad (2.144)$$

откуда также следует:

$$\bar{H} = \sum_a^k H_a^0 x_a, \quad (2.145)$$

$$\bar{U} = \sum_a^k U_a^0 x_a. \quad (2.146)$$

3. Парциальная мольная энтропия компонента при растворении возрастает на величину, равную $-R \ln x_i$:

$$\Delta S_i^{\text{mix}} = S_i - S_i^0 = -R \ln x_i, \quad (2.147)$$

и для всего раствора

$$\Delta S^{\text{mix}} = \sum_a^k x_a S_a - \sum_a^k x_a S_a^0 = -R \sum_a^k x_a \ln x_a \quad (2.148)$$

Из последнего заключения можно сделать вывод о том, что причина образования идеального раствора состоит в возрастании энтропии при смешении. Этот вывод не столь очевиден, как первые два свойства, покажем его кратко. Взяв производную по температуре от уравнения (2.131) для i -ого компонента, получим:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} + \frac{\partial (RT \ln x_i)}{\partial T},$$

но, согласно (2.74),

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -S_i; \quad \frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} = -S_i^0 \text{ и, дифференцируя, } \frac{\partial (RT \ln x_i)}{\partial T} = R \ln x_i,$$

подставляя сразу, имеем искомое:

$$\Delta S_i^{\text{mix}} = S_i - S_i^0 = -R \ln x_i, \quad (2.147)$$

Согласно свойствам парциальных величин (уравнение 2.88):

$$\bar{S} = \sum_a^k x_a S_a = \sum_a^k x_a S_a^0 - \sum_a^k x_a R \ln x_a \quad (2.149)$$

тогда энтропия смешения всех компонентов раствора

$$\Delta S^{\text{mix}} = \sum_a^k x_a S_a - \sum_a^k x_a S_a^0 = -R \sum_a^k x_a \ln x_a \quad (2.148)$$

4. Термодинамический потенциал раствора, как было показано выше, равен:

$$\bar{G} = \sum_a^k \mu_a x_a$$

или, подставляя μ_a ,

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right) = g_a$$

Свободная энергия смешения в соответствии с (2.144) выразится как

$$\Delta \bar{G}^{mix} = \sum_a^k x_a \mu_a - \sum_a^k x_a \mu_a^0 = RT \sum_a^k x_a \ln x_a, \quad (2.151)$$

поскольку нередко принято выражать μ_a через

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right) = g_a, \quad \text{то уравнение (2.145) можно записать как}$$

$$\Delta \bar{G}^{mix} = \sum_a^k x_a g_a - \sum_a^k x_a g_a^0 = RT \sum_a^k x_a \ln x_a. \quad (2.152)$$

Из уравнений (2.150)-(2.152) следует, что свободная энергия (термодинамический потенциал) уменьшается при образовании идеального раствора и соответственно всегда меньше, чем у механической смеси того же состава. Этот вывод очевиден и из соотношения $\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T \Delta S^{mix}$: при $\Delta H^{mix} = 0$ и $\Delta S^{mix} > 0$ $\Delta G^{mix} < 0$. Для иллюстрации полученных зависимостей на рис.2.4 представлены графики $V=f(x)$, $H=f(x)$, $S=f(x)$ и $G=f(x)$ для бинарного идеального раствора.

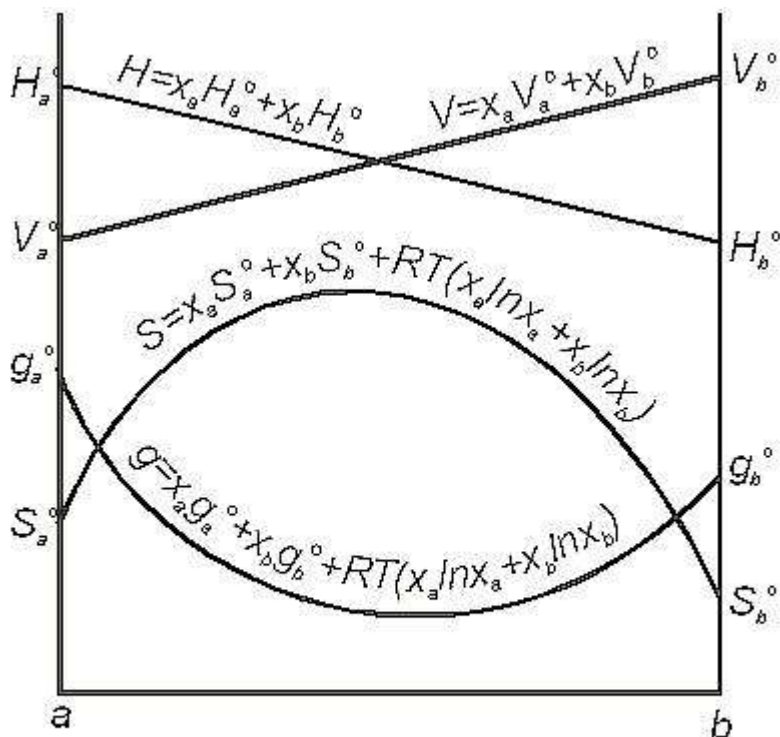


Рис. 2.4. Графическое выражение термодинамических характеристик идеальных растворов.

Рассмотренные соотношения представляют фундаментальное определение идеальных растворов. Только соблюдение всех условий обеспечивает такие свойства растворов, которые определяются как идеальные. Используя эти соотношения, а также установленные ранее общие термодинамические зависимости, можно описать различные термодинамические свойства идеальных растворов.

Обратим внимание на следующее. Вместо перечисленных выше условий идеальности можно равнозначно определить идеальный раствор как таковой, для которого, в определенной области T и p, для всех компонентов выполняется соотношение:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (2.131)$$

т. е. химический потенциал любого компонента зависит только от T и p и мольной доли (или концентраций, или парциального давления) этого компонента. Из уравнения (2.131) (сходно тому, как показано условие $\Delta S_i^{\text{mix}} = -R \ln x_i$) выводятся все названные выше условия идеальности.

В принципе, рассмотренные условия идеальности полностью равнозначны. Первые имеют более наглядный физический смысл, вторые - более общее и компактное, поэтому использование их определяется конкретными задачами изложения или исследования.

Неидеальными растворами называют такие, для которых не выполняется по крайней мере одно из перечисленных условий идеальности. Существует несколько различных классификаций неидеальных растворов, но с термодинамических позиций доминирует разделение растворов в зависимости от нарушенных (и выполненных) трех условий идеальности. Выделяют:

а) **регулярные растворы**, для которых

$$\Delta H^{\text{mix}} \neq 0 \quad \Delta V^{\text{mix}} \neq 0, \text{ но } \Delta \bar{S}^{\text{mix}} = -R \sum_a^k x_a \ln x_a$$

и б) **атермические растворы**, в которых

$$\Delta \bar{S}^{\text{mix}} \neq -R \sum_a^k x_a \ln x_a, \text{ но } \Delta H^{\text{mix}} = 0, \quad \Delta V^{\text{mix}} = 0.$$

Такое разделение существенно для вычисления различных термодинамических параметров растворов, но для нашей цели предпочтительно вначале обратиться к обобщенной характеристике неидеальных растворов. Такая обобщенная характеристика состоит в введении особой термодинамической функции (что было впервые сделано Г.Льюисом), называемой **термодинамической активностью**, или просто **активностью**. Активность i -ого компонента a_i определяется соотношением

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (2.153)$$

где x_i - мольная доля компонента i , а γ_i коэффициент активности i -ого компонента, суммарно отражающий отклонение режима компонента от идеального. Тогда химический потенциал i -го компонента будет равен

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.154)$$

Уравнение (2.154) является фундаментальной зависимостью термодинамики неидеальных растворов. Оно показывает, что реальные растворы подчиняются всем законам идеальных растворов и на них распространяются все термодинамические соотношения, если вместо мольной доли (или соответствующего ее параметра) состав раствора будет охарактеризован термодинамической активностью компонента. Несколько упрощая,

можно сказать, что активность представляет реальную термодинамическую или эффективную концентрацию неидеального раствора.

Первостепенное значение имеет установление соотношений между активностью и формами задания или описания состава растворов, а также необходимых при этом условий стандартизации.

Активность связана с мольной долей или концентрацией компонента следующей зависимостью:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (2.153)$$

или

$$a_i = \gamma_i^* C_i, \quad (2.155)$$

где γ_i - коэффициент активности, выражающий степень отклонения раствора от идеального поведения. Состояния, когда $\gamma_i > 1$, называют положительными отклонениями от идеальности, состояния $\gamma_i < 1$ - отрицательными, тогда как $\gamma_i = 1$ очевидно характеризует идеальный раствор. Коэффициент активности зависит от индивидуальных свойств вещества, от температуры, давления, состава, концентрации растворов и имеет различное значение при разных способах выражения концентрации раствора ($\gamma_i \neq \gamma_i^*$, так как $x_i \neq C_i$). В качестве стандартных состояний для твердых и жидких растворов принимают состояние чистого компонента, полагая, что в этом состоянии $\gamma_i = 1$ и $a_i = 1$. Однако для жидких растворов существует и другой выбор стандартного состояния, когда для растворителя принимают $a=1$ при $x=1$, а для растворенного компонента i в качестве стандартного выбирают бесконечно разбавленный раствор, полагая $a_i \rightarrow x_i$ при $x_i \rightarrow 0$ и приблизительно $\lim \gamma_i = 1$ при $x_i \rightarrow 0$. Такая стандартизация имеет ясный физический смысл: при уменьшении концентрации растворы все более приближаются к идеальным.

Выражение химического потенциала через молярную концентрацию справедливо, как мы отмечали, для идеальных растворов и если при $C=1$ моль/литр $\mu^0 \neq \mu_i^0$, то γ_i^* также отлично от нуля и $a_i \rightarrow C_i$ при $\gamma_i^* \rightarrow 1$ по мере разбавления раствора.

Для газовых смесей введение активностей оказывается недостаточно для полного описания отклонений газов от идеального режима. Установлено, что поведение многих индивидуальных однокомпонентных газов при различных T и p отличается от идеального. Для термодинамической характеристики таких газов введено понятие фугитивности или летучести (предложенное также Г. Льюисом), которое определяется соотношением

$$\bar{G} \equiv \bar{G}_{(T)}^U + RT \ln f, \quad (2.156)$$

где f - летучесть, $\bar{G}_{(T)}^0$ - значение изотермо-изобарического потенциала, зависящее только от температуры. Для однокомпонентной системы $\bar{G} = \mu$, тогда, сравнивая с (2.126), уравнение (2.135) можно представить как

$$\mu_i = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln f_i^0, \quad (2.157)$$

где f_i^0 - летучесть чистого газового компонента, поскольку символом f_i обозначается обычно летучесть компонента i в газовой смеси в соответствии с зависимостью

$$f_i = f_i^0 x_i, \quad (2.158)$$

Физическую сущность летучести можно наглядно представить, взяв производную по p от (2.157) при $T = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial (RT \ln f_i^0)}{\partial p} \right)_T.$$

Подставляя значение левой части (из уравнения (2.66)), преобразовывая и переходя к обычной производной, получим

$$d \ln f_i^0 = \frac{V_i}{RT} dp \quad (2.138)$$

Нетрудно убедиться, что если газ характеризуется идеальными свойствами, т. е. подчиняется закону $pV=RT$, то $d \ln f_i^0 = d \ln p_i$. Если это соотношение нарушается, то летучесть представляет эффективное газовое давление, которое определяется зависимостью V_i от давления или в общем виде сжимаемостью газа:

$$z = \frac{pV}{RT}, \quad (2.160)$$

где $z = 1$ для идеального газа, $z > 1$ характеризует положительные, а $z < 1$ отрицательные отклонения от идеальности. Отклонение газов от идеальности может быть в общем виде оценено через коэффициент летучести или фугитивности ϕ_i , определяемый соотношением

$$\phi_i = f_i^0 / p_i^0, \quad (2.161)$$

Коэффициент летучести зависит от T , p , индивидуальных свойств газов и может быть с известным приближением рассчитан. В качестве стандартного состояния при расчетах летучестей принимается условие, когда давление равно одной атмосфере (т. е. $\phi_i = 1$ при $p=1$ атм).

Кроме отклонений индивидуальных газов от идеальности в зависимости от T и p следует, так же как для жидких и твердых растворов, через активности охарактеризовать поведение газов в смесях. Из известных зависимостей (легко вспомнить законы Рауля):

$$p_i = p_i^0 x_i, \quad (2.162)$$

$$f_i = f_i^0 x_i, \quad (2.158)$$

нетрудно видеть, что отношения f_i/f_i^0 и p_i/p_i^0 равны мольной доле идеального и реального газа в идеальной газовой смеси (растворе). Для неидеальной газовой смеси по аналогии с

жидкими растворами это соотношение должно быть исправлено на коэффициент активности. Тогда

$$\frac{p_i}{p_i^0} \gamma_i = x_i \gamma_i = a_i, \quad (2.163)$$

и

$$\frac{f_i}{f_i^0} \gamma_i = x_i \gamma_i = a_i, \quad (2.163)$$

где a_i - активность газового компонента. Химический потенциал газового компонента в неидеальной смеси имеет такое же выражение, как и для жидкого раствора:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad (2.165)$$

Условия стандартизации газовых растворов аналогичны жидким: при определенных T и p $a_i \rightarrow 1$ при $x_i \rightarrow 1$ и при $x_i \rightarrow 1$ $\gamma_i \rightarrow 1$.

Поскольку в реальных растворах химический потенциал компонента зависит от активности компонента, уравнения мольного термодинамического потенциала и химического потенциала в дифференциальной форме будут иметь вид

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dp + RT d \ln a_i = -S_i dT + V_i dp + RT d \ln x_i + RT d \ln \gamma_i, \quad (2.166)$$

Сопоставляя это выражение с уравнениями (2.133) и (2.134) можно видеть, что член $RT d \ln \gamma_i$ выражает влияние других компонентов на μ_i , описывая отклонение от идеальности компонента i .

Рассмотрим теперь некоторые главные термодинамические функции реальных растворов.

Мольный изотермо-изобарический потенциал реального раствора будет равен

$$\bar{G} = \sum_a^k x_a g_a = \sum_a^k x_a \mu_a = \sum_a^k x_a \mu_a^0 + RT \sum_a^k x_a \ln x_a + RT \sum_a^k x_a \ln \gamma_a. \quad (2.167)$$

Сопоставляя это выражение с уравнением (2.150), нетрудно видеть, что первые два члена уравнения (2.167) равны уравнению (2.150) и представляют термодинамический потенциал идеального раствора. Тогда уравнение (2.167) можно представить как

$$\bar{G} = \bar{G}^I + \bar{G}^E, \quad (2.168)$$

т. е. свободная энергия реального раствора равна сумме свободной энергии идеального раствора (2.150)

$$\bar{G} = \sum_a^k x_a \mu_a^0 + RT \sum_a^k x_a \ln x_a$$

и некоторой величине свободной энергии, возникающей в растворе за счет отклонения от идеальности. Последнюю функцию обозначают термином "избыточная свободная энергия", она равна:

$$\bar{G}^E = RT \sum_a^k x_a \ln \gamma_a. \quad (2.169)$$

Свободная энергия смешения неидеального раствора определится соотношением

$$\Delta \bar{G}^{\text{mix}} = \bar{G} - \bar{G}^0 = \sum_a^k x_a g_a^0 + RT \sum_a^k x_a \ln x_a + RT \sum_a^k x_a \ln \gamma_a - \sum_a^k x_a g_a^0 = RT \left[\sum_a^k x_a \ln x_a + \sum_a^k x_a \ln \gamma_a \right],$$

или

$$\Delta \bar{G}^{\text{mix}} = \left(\Delta \bar{G}^{\text{mix}} \right)^I + \left(\Delta \bar{G}^{\text{mix}} \right)^E. \quad (2.171)$$

Симметричным образом для характеристики отклонения растворов от идеальности введены другие избыточные термодинамические функции. Энтропия раствора

$$\bar{S} = \bar{S}^I + \bar{S}^E; \quad \Delta \bar{S}^{\text{mix}} = -R \sum_a^k x_a \ln x_a - R \sum_a^k x_a \ln \gamma_a = \left(\Delta \bar{S}^{\text{mix}} \right)^I + \left(\Delta \bar{S}^{\text{mix}} \right)^E, \quad (2.172)$$

где $\bar{S}^I$ - энтропия идеального раствора; $\bar{S}^E$ - избыточная энтропия. Энтальпия раствора

$$\bar{H} = \bar{H}^I + \bar{H}^E; \quad \Delta \bar{H}^{\text{mix}} = \bar{H}^E. \quad (2.173)$$

Объем раствора

$$\bar{V} = \bar{V}^I + \bar{V}^E; \quad \Delta \bar{V}^{\text{mix}} = \bar{V}^E, \quad (2.174)$$

где $\bar{H}^E, \bar{V}^E$ - избыточные энтальпии и объем, а $\Delta \bar{H}^{\text{mix}}, \Delta \bar{V}^{\text{mix}}$ - соответствующие функции смешения неидеальных растворов.

Наконец, для полной симметрии обозначим как избыточный химический потенциал член $RT \ln \gamma_i$ в выражении (2.162) химического потенциала неидеального раствора, т. е.

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i, \quad (2.175)$$

и

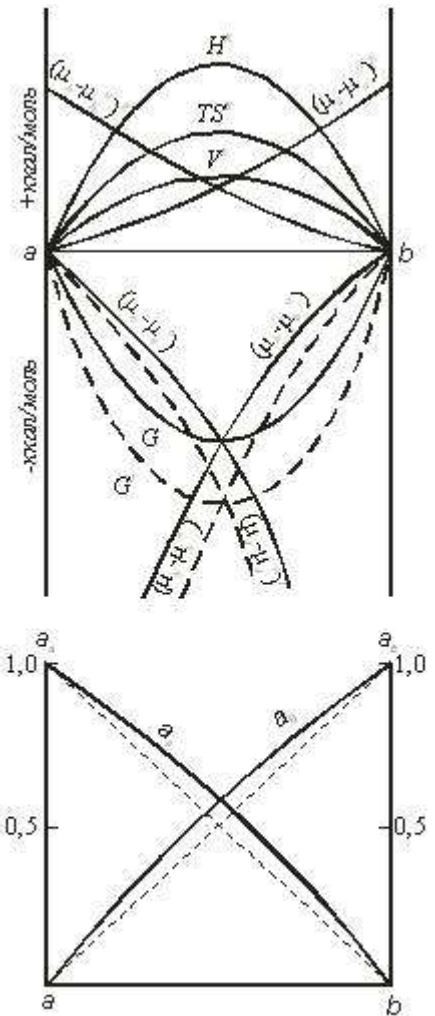


Рис. 2.5. Графическое выражение некоторых термодинамических характеристик неидеальных растворов.

$$\mu_i = \mu_i^E + \mu_i^I = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i, \quad (2.176)$$

Для более наглядной характеристики избыточных термодинамических функций, их связи с активностями компонентов на рис. 2.5 представлены некоторые типичные соотношения для бинарного раствора, который характеризуется положительными отклонениями от идеальности с соотношениями $H^E > TS^E > G^E$ и приблизительно симметричными графиками этих функций. Отметим, что отклонения могут быть и отрицательными, и знакопеременными для всех избыточных функций. Однако при этом кривая зависимости $G = G^E + G^I$ от активности компонентов всегда будет вогнутой (вниз), а кривая зависимости $S = S^E + S^I$ выпуклой (вверх), так как в противном случае раствор будет распадаться на механическую смесь в области составов, где термодинамический потенциал раствора окажется больше, а энтропия меньше, чем у механической смеси.

Уравнение смещенного равновесия и вытекающие из него законы

Рассмотрим изотермо-изобарическую систему с вполне подвижными компонентами. Обозначим через I и II два каких-либо состояния системы. Эти состояния будут находиться в равновесии, если $G_m^I = G_m^{II}$, так как в противном случае система

самопроизвольно переходила бы в состояние с меньшей свободной энергией. Если мы будем изменять факторы состояния, то равновесие сохранится, если $dG_m^I = dG_m^{II}$, или, раскрывая значения свободной энергии:

$$dG_m^I = -S^I dT + V^I dp + \sum_a^i \mu_a^I dm_a + \sum_j^k m_j^I d\mu_j = -S^{II} dT + V^{II} dp + \sum_a^i \mu_a^{II} dm_a + \sum_j^k m_j^{II} d\mu_j$$

Сгруппируем члены:

$$-(S^{II} - S^I) dT + (V^{II} - V^I) dp + \sum_a^i (\mu_a^{II} - \mu_a^I) dm_a + \sum_j^k (m_j^{II} - m_j^I) d\mu_j = 0$$

В этом выражении член

$\sum_a^i (\mu_a^{II} - \mu_a^I) dm_a$ равны нулю, так как в условиях равновесия химические потенциалы компонентов для различных частей или состояния системы равны, а поэтому $\mu_a^{II} - \mu_a^I = 0$. В результате имеем

$$-\Delta S dT + \Delta V dp + \sum_j^k \Delta m_j d\mu_j = 0 \quad (2.177)$$

где $\Delta S = S^{II} - S^I$, $\Delta V = V^{II} - V^I$, $\Delta m_j = m_j^{II} - m_j^I$ так до $\Delta m_k = m_k^{II} - m_k^I$ изменение энтропии, объема и масс компонентов при переходе из одного равновесного состояния в другое. Уравнение (2.177) носит название **уравнения (принципа) смещенного равновесия**: оно показывает связь между изменениями интенсивных и экстенсивных параметров, существующую в равновесной системе при изменении факторов состояния. Уравнение смещенного равновесия представляет фундаментальную характеристику фазовых соотношений. Из уравнения как частные следствия вытекают многие важные термодинамические законы и уравнения, такие, например, как уравнение Клаузиуса-Клапейрона, закон действующих масс и т. д. Рассмотрим некоторые следствия.

Ограничимся условиями постоянства химических потенциалов вполне подвижных компонентов, т. е. $d\mu_j = \dots = d\mu_k = 0$, тогда уравнение (2.177) сведется к следующему:

$$-\Delta S dT + \Delta V dp = 0,$$

откуда

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}, \quad (2.178)$$

Уравнение (2.178) носит название уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Оно показывает взаимосвязь между тепловым (ΔH или ΔS) и объемным (ΔV) эффектами реакции перехода системы из одного состояния в другое и значениями соответствующих интенсивных параметров системы - температуры и давления.

Для однокомпонентной системы это разница между энтропиями и объемами двух фаз (например А и В) для моновариантной реакции $A=B$, т. е. $\frac{dT}{dp} = \frac{V^B - V^A}{S^B - S^A}$, которая изобразится моновариантной линией на диаграмме с координатами Т и р. В двухкомпонентной системе уравнение Клаузиуса-Клапейрона будет описывать трехфазовую моновариантную реакцию, отвечающую соответствующей моновариантной линии на Т-р диаграмме и так до систем с k компонентами, где в моновариантном (n=1) равновесии находятся г=k+1 фаз.

Во всех случаях когда число компонентов больше одного в уравнении Клаузиуса-Клайперона ΔS и ΔV представляет изменение энтропии и объема всей системы и для многофазовой реакции должны быть учтены массы реагирующих фаз и баланс слагающих их компонентов. Обычно для этого используются уравнения Гиббса-Дюгема, характеризующих каждую фазу и сумма этих однородных линейных уравнений решают методом детерминант (определителей). Отсылая читателя за подробным выводом к углубленным курсам термодинамики и нижеследующим разделам книги (см. разделы главы III 4 и 6), приведем здесь итоговую формулу в общем виде

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{D_V^{k+1}}{D_S^{k+1}}, \quad (2.178)$$

для k компонентной системы и моновариантного равновесия $г = k + 1$ фаз. В уравнении (2.179) детерминанты равны

$$\begin{array}{c} V^A, m_a^A \dots m_k^A \\ V^B, m_a^B \dots m_k^B \\ D_V^{k+1} \dots \\ \dots \\ V^R, m_a^R \dots m_k^R \\ S^A, m_a^A \dots m_k^A \\ S^B, m_a^B \dots m_k^B \\ D_S^{k+1} \dots \\ \dots \\ S^R, m_a^R \dots m_k^R \end{array}$$

Заметим, что если мы имеем дело с фазами переменного состава, оказывается удобным матрицы D_V^{k+1} и D_S^{k+1} составлять в мольных долях компонентов.

Рассмотренные соотношения имеют наглядную и широко используемую в физико-химическом анализе графическую интерпретацию. На рисунке 2.6, где по оси ординат отложена температура, а по оси абсцисс - давление, dT/dp представляет собой тангенс угла наклона касательных к моновариантным линиям, ограничивающим два каких-либо состояния системы и находящимся в равновесии на этой моновариантной линии.

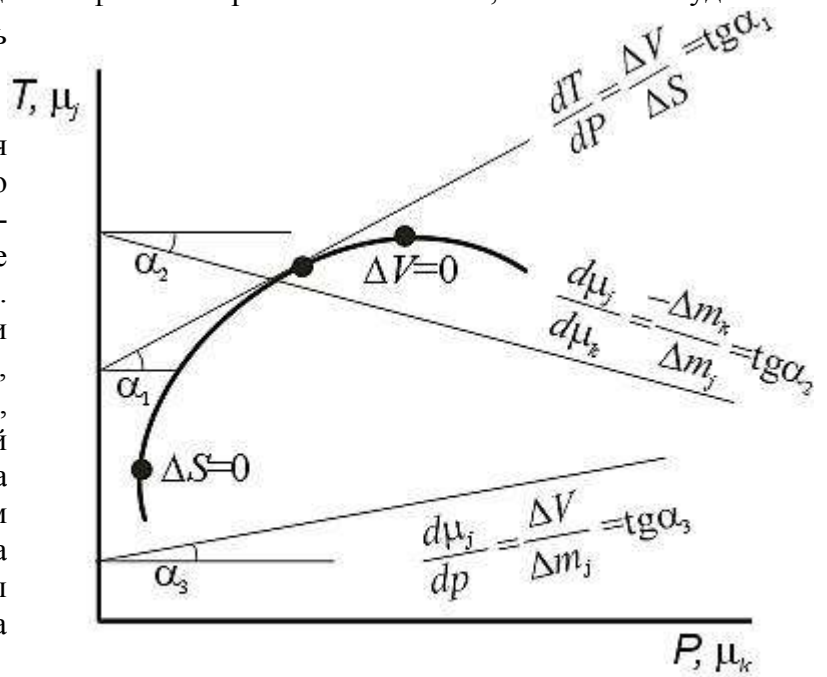


Рис. 2.6. Графическая интерпретация уравнения смещенного равновесия.

Интегрируя (2.178) и (2.179) - $\int \Delta S dT + \int \Delta V dp = \text{const}$ получим уравнения соответствующих моновариантных линий. Отметим, что интегрирование уравнение Клаузиуса-Клапейрона, представляет нелегкую задачу (в связи с зависимостью ΔS от T и ΔV от p), которую мы рассмотрим в дальнейшем, в специальной главе.

Зададимся теперь условиями, когда температура и химические потенциалы всех вполне подвижных компонентов, кроме компонента j , постоянны, т. е. $dT = 0$, $d\mu_{j+1} = \dots = d\mu_k = 0$ тогда $\Delta V dp - \Delta m_j d\mu_j = 0$, откуда

$$\frac{d\mu_j}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta m_j}, \quad (2.180)$$

Уравнение (2.180) показывает связь между объемным эффектом реакции и изменением содержания вполне подвижного компонента, существующую в системе при равновесном переходе от одного состояния в другое при изменении интенсивных факторов состояния - давления и химического потенциала вполне подвижного компонента. На диаграмме в координатах $\mu_j - p$ (см. фиг.2.6) уравнение (2.180) выражает тангенс угла наклона касательной к моновариантной $k+1$ фазовой линии, а интеграл $-\int \Delta m_j d\mu_j + \int \Delta V dp = \text{const}$ описывает уравнения моновариантных линий в координатах $\mu_j - p$.

Наконец, рассмотрим условия, когда температура и давление постоянны, т. е. $dT=0$; $dp=0$. Тогда уравнение (2.177) предстанет в виде

$$-\sum_j^k \Delta m_j d\mu_j = 0, \quad (2.181)$$

Соотношение (2.181) является одной из форм выражения закона действующих масс, который устанавливает зависимость между изменениями масс и химических потенциалов или активностей компонентов для соответствующих равновесных состояний системы. Например, в системе, где изменяются химические потенциалы только двух компонентов, зависимость

$$\frac{d\mu_j}{d\mu_k} = -\frac{\Delta m_k}{\Delta m_j} \quad (2.182)$$

также характеризует тангенс угла наклона касательной, а интеграл $-\int \Delta m_j d\mu_j - \int \Delta m_k d\mu_k = \text{const}$ представляет уравнение моновариантной линии на диаграмме μ_j - μ_k (см. рис. 2.6).

Придадим выражению закона действующих масс более обычную форму. Для этого нам необходимо проинтегрировать уравнение (2.181). Это можно сделать непосредственно, полагая, что массы компонентов не зависят от их химических потенциалов, и определив пределы интегрирования, но проще вспомнить, что интегральное выражение химического потенциала (уравнение (2.154)) равно $\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln a_j$. Тогда (2.181) при интегрировании превращается в следующее уравнение

$$-\sum_j^k \Delta m_j (\mu_j^0 + RT \ln a_j) = 0 \quad (2.183)$$

Откуда путем несложных преобразований выводится соотношение

$$\sum_j^k \ln a_j = -\frac{\sum_j^k \Delta m_j \mu_j^0}{RT} = \ln K_p^0 \quad (2.184)$$

которое и представляет закон действующих масс в раскрытой логарифмической форме. Поскольку уравнение справедливо для любого числа реагирующих компонентов, пределы суммирования в выражении (2.184) обычно опускаются, а компонент обозначается любой буквой, например i :

$$\sum \ln a_i = -\frac{\sum \Delta m_i \mu_i^0}{RT} = \ln K_p^0 \quad (2.184)$$

Потенцируя уравнение (2.184) получим в левой части произведение активностей компонентов, которое обычно обозначается как $\prod a_i^{\Delta m_i}$, а в правой части - величину $\exp \left(-\frac{\sum \Delta m_i \mu_i^0}{RT} \right) = K_p^0$, которая является постоянной при данных температуре и давлении и называется константой равновесия реакции. В результате получим

$$\prod a_i^{\Delta m_i} = K_p^0 \exp \left(-\frac{\sum \Delta m_i \mu_i^0}{RT} \right) \quad (2.185)$$

обычную нелогарифмическую форму записи уравнения закона действующих масс. Обратим внимание на то, что во всех формулах (2.181) - (2.184) и ниже компоненты выражены алгебраической суммой или произведением активностей (2.185). Реальные

знаки $\Delta m_j \dots \Delta m_k$ зависят от уравнения соответствующих реакции и способа их записи (как процессов, происходящих внутри системы или вызванных внешним воздействием в.п.к.).

Закон действующих масс является главным термодинамическим соотношением, описывающим зависимость химических равновесий в системе. Рассмотрим подробнее некоторые существенные аспекты закона действующих масс.

Установим прежде всего важную термодинамическую зависимость, связывающую константу равновесия с изменением изотермо-изобарического потенциала соответствующей реакции. Как было показано выше (уравнения (2.150), (2.167) и др.), изотермо-изобарический потенциал может быть представлен в виде

$$G = \sum m_i \mu_i^0 + \sum m_i RT \ln a_i = G^0 + \sum m_i RT \ln a_i$$

где $G^0 = \sum m_i \mu_i^0$. Сравнивая два равновесных состояния системы А и В, получим:

$$\Delta G = G^B - G^A = (G^0)^B - (G^0)^A + RT \sum m_i^B \ln a_i - RT \sum m_i^A \ln a_i = \Delta G^0 + RT \sum \Delta m_i \ln a_i$$

или

$$-\Delta G^0 = RT \sum \Delta m_i \ln a_i$$

Но из (2.184)

$$RT \sum \Delta m_i \ln a_i = RT \ln K_p^0$$

тогда окончательно получим

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_p^0 \quad (2.186)$$

Уравнение (2.186) показывает, что константа равновесия определяется величиной изобарно-изотермического потенциала реакции. Оно служит для расчета констант равновесия реакций.

Наконец, уравнение (2.184) можно преобразовать, выражая в явной форме избыточные функции неидеальных растворов. Сопоставляя рассмотренные термодинамические зависимости, можно вывести следующие соотношения:

$$RT \sum \Delta m_i \ln x_i = RT \ln K_p^0 - RT \sum \Delta m_i \ln \gamma_i$$

или

$$\sum \ln x_i^{\Delta m_i} = \ln K_p^0 + \sum \ln \gamma_i^{\Delta m_i} \quad (2.187)$$

и, наконец,

$$\sum \ln x_i^{\Delta m_i} = \ln K_p^0 + \ln K_p^E = \ln K_p \quad (2.188)$$

где K_p^E - "избыточная" константа реакции, связанная с отклонением растворов от идеальности, равная $K_p^E = \exp \left(\sum \ln \gamma_i^{\Delta m_i} \right)$ или $\ln K_p^E = \sum \ln \gamma_i^{\Delta m_i}$. Уравнение (2.188) может быть представлено и в нелогарифмической форме.

$$\prod x_i^{\Delta m_i} = K_p^0 \cdot K_p^E = K_p \quad (2.189)$$

Выразим константу равновесия неидеального раствора через стандартную и избыточную свободную энергию. Опуская подробные выкладки, сделанные нами выше из сопоставления уравнений (2.186), (2.187) и (2.188) легко вывести следующее уравнение

$$RT \ln K_p = -(\Delta G^0 + \Delta G^E). \quad (2.190)$$

Рассмотрим еще два важных соотношения, показывающих зависимость константы равновесия реакции от температуры и давления. Проще всего это сделать следующим образом. В соответствии с рассмотренными зависимостями можно записать:

$$-\sum \Delta m_i d\mu_i = \sum RT d \ln a_i^{\Delta m_i} = RT d \ln K_p^0$$

и уравнение смещенного равновесия предстанет в виде:

$$-\Delta S dT + \Delta V dp + RT d \ln K_p^0 = 0 \quad (2.191)$$

Из уравнения (2.191) непосредственно следуют уравнение изобары реакции (уравнение Вант-Гоффа), показывающее зависимость константы равновесия от температуры:

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta S}{RT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.192)$$

и уравнение изотермы реакции, показывающее зависимость константы равновесия от давления:

$$\frac{d \ln K_p^0}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (2.193)$$

Таким образом, во всех приведенных выражениях закона действующих масс фигурирует термодинамическая константа равновесия, записанная через активности и мольные доли компонентов. При расчетах нередко удобнее выразить количества компонентов в виде мольных масс (количествах молей) или в объемных концентрациях. Тогда для идеальных растворов "мольная" константа K_m будет равна

$$K_m = \prod (m_i)^{\Delta m_i}, \quad (2.194)$$

а концентрационная (K_c):

$$K_c = \prod (C_i)^{\Delta m_i}, \quad (2.194)$$

где под знаком Π , как и выше стоят алгебраические произведения мольных масс или концентраций.

Естественно, что K_p , K_m , K_c имеют различное значение (если $\sum \Delta m_i$ не равно нулю). Соотношения между константами (которые выводятся подстановками $x_i = m_i / \sum m$ и $C_i = m_i / V$, что мы опускаем) следующие:

$$K_m = \Pi(m_i)^{\Delta m_i} = K_p^0 \cdot \Pi(\sum m_i)^{\sum \Delta m_i}, \quad (2.196)$$

$$K_c = \Pi(C_i)^{\Delta m_i} = K_p^0 \cdot \frac{\Pi(\sum m_i)^{\sum \Delta m_i}}{\Pi(V)^{\sum \Delta m_i}} \quad (2.197)$$

$$K_p^0 = \frac{K_m}{\Pi(\sum m_i)^{\sum \Delta m_i}} = \frac{K_c \cdot \Pi(V)^{\sum \Delta m_i}}{\Pi(\sum m_i)^{\sum \Delta m_i}}. \quad (2.198)$$

В случае $\sum \Delta m_i = 0$, т. е. реакция не сопровождается изменением числа молей, значения констант совпадают.

Для газовых смесей закон действующих масс можно выразить через парциальные давления:

$$K_g = \Pi(p_i)^{\Delta m_i}, \quad (2.199)$$

$$K_g = K_p^0 \cdot \Pi(P)^{\sum \Delta m_i} = K_m \cdot \left(\frac{RT}{V}\right)^{\sum \Delta m_i} = K_c (RT)^{\sum \Delta m_i}. \quad (2.200)$$

Отметим, что собственно для газовых смесей закон действующих масс был и сформулирован впервые исходя из молекулярно-кинетических соображений, и уже позднее получил полное термодинамическое истолкование.

5. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Как уже подчеркивалось, природные процессы представляют неразрывное сочетание равновесных состояний с общим необратимым течением процессов. Естественным поэтому выглядит стремление распространить термодинамический аппарат на описание и исследование кинетики и динамики природных процессов, т. е. всех тех явлений, которые вызывают необратимые изменения природных систем. Такой общий подход оказывается возможным благодаря развитию методов термодинамики неравновесных, точнее, необратимых процессов. В этом разделе рассмотрим основные понятия и принципы термодинамики необратимых процессов, необходимые для использования в дальнейшем методов необратимой термодинамики при анализе кинетики и динамики природных процессов минералообразования.

Термодинамика необратимых процессов базируется на обобщении классической термодинамики и новых принципов, отражающих главные феноменологические законы необратимых изменений систем. Главными законами необратимой термодинамики являются: уравнения возрастания и скорости возрастания энтропии; закон линейных соотношений потоков и сил; принцип взаимности; закон линейной скорости возрастания энтропии при стационарных состояниях. Рассмотрим эти главные соотношения.

Энтропия и термодинамические принципы необратимых процессов

При выводе уравнений термодинамических потенциалов во всех уравнениях присутствовал член δQ_i , обозначенный как <некомпенсированное тепло> и выражающий возрастание энтропии или уменьшение термодинамического потенциала при необратимом стремлении системы к равновесию. Обозначив

$$\delta Q_i = T d_i S, \quad (2.201)$$

для необратимого процесса, целесообразно отметить обратимый теплообмен системы с окружающей средой как

$$\delta Q_e = T d_e S, \quad (2.202)$$

Заметим, что δQ_i всегда величина положительная, тогда как знак δQ_e зависит от направления потока тепла. Суммарная тепловая работа $\delta Q = \delta Q_e - \delta Q_i$, откуда видно, что $\delta Q = \delta Q_e = \max$ только когда $\delta Q_i = 0$. Обычно $\delta Q < \delta Q_e$ поскольку $\delta Q_i > 0$. Иначе говоря теплообмен системы с окружающей средой максимален при обратимых процессах и всегда меньше при необратимых вследствие расхода части тепла на естественное необратимое возрастание энтропии.

Как было показано выше, изменение внутренней энергии

$$dU = \delta Q + \delta A + \delta W - \delta Q_i,$$

Введя дополнительные обозначения δQ_e , δA_e , δW_e для обратимых процессов и преобразуя, получим:

$$d_i S = -\frac{1}{T}(dU - \delta Q - \delta A - \delta W) \quad (2.203)$$

Нетрудно убедиться, что заключенная в скобки часть уравнения (2.203) представляет обобщенное выражение термодинамического потенциала системы, точнее, той его части, которая изменяется (уменьшается) в результате необратимых процессов в системе при постоянных факторах состояния. В зависимости от термодинамического типа системы, т.е. от набора факторов состояния, это выражение можно раскрыть через уравнение термодинамического потенциала соответствующей системы.

Изохоро-изоэнтропическая система $U=f(S,V,m_a,\dots,m_k)$ при постоянстве факторов состояния характеризуется отсутствием обратимого обмена с окружающей средой теплом, механической и химической работой. Для такой изохоро-изоэнтропической системы $\delta Q_e=0$, $\delta A_e=0$, $\delta W_e=0$ и, обозначив через $d_i U$ изменение внутренней энергии, вследствие необратимых процессов из (2.203) получим

$$d_i S = -\frac{1}{T}(d_i U) \quad (2.203)$$

Это уравнение выражает изменение необратимой энтропии через изменение внутренней энергии, представляющей термодинамический потенциал изохоро-изоэнтروпической системы. Необратимая энтропия возрастает при всех необратимых процессах, протекающих с уменьшением внутренней энергии.

Как было показано выше, уменьшение термодинамического потенциала системы при постоянных факторах состояния происходит путем изменения (выравнивания по фазам) интенсивных параметров системы, сопряженных с экстенсивными факторами состояния. В изохоро-изоэнтروпической системе, где возможно неравенство по фазам или частям системы температур, давлений и химических потенциалов компонентов, уменьшение внутренней энергии происходит за счет потоков тепла от более нагретых частей системы к менее нагретым, потоков вещества из частей с более высокими химическими потенциалами, перемещение вещества вследствие разностей в давлении. Необходимым условием потоков является существование градиентов соответствующих интенсивных параметров.

Как было показано выше, уменьшение термодинамического потенциала системы при постоянных факторах состояния происходит путем изменения (выравнивания по фазам) интенсивных параметров системы, сопряженных с экстенсивными факторами состояния. В изохоро-изоэнтروпической системе, где возможно неравенство по фазам или частям системы температур, давлений и химических потенциалов компонентов, уменьшение внутренней энергии происходит за счет потоков тепла от более нагретых частей системы к менее нагретым, потоков вещества из частей с более высокими химическими потенциалами, перемещение вещества вследствие разностей в давлении. Необходимым условием потоков является существование градиентов соответствующих интенсивных параметров.

Иногда для одномерного (x) пространства, где градиенты $\partial T/\partial x$, $\partial p/\partial x$ и $\partial \mu/\partial x$, возрастание энтропии, или уменьшение термодинамического потенциала, выразится уравнением:

$$d_i S = -\frac{1}{T}(d_i U) = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} dS - \frac{\partial p}{\partial x} dV + \sum_a^k \frac{\partial \mu_a}{\partial x} dm_a \right). \quad (2.205)$$

Для многомерной непрерывной системы градиенты интенсивных параметров в общем случае многомерны и выражаются обычно через оператор Гамильтона ($\nabla T = \text{grad}_{x,y,z} T$ и т. д.).

$$d_i S = -\frac{1}{T}(d_i U) = -\frac{1}{T} \left(\nabla T dS - \nabla p dV + \sum_a^k \nabla \mu_a dm_a \right) \quad (2.206)$$

Придадим уравнению (2.206) общий вид. Для этого: 1) заменим dS на dQ/T и соответственно первый член представим $-\frac{1}{T} \nabla T \frac{dQ}{T} = -\frac{\nabla T}{T^2} dQ = \nabla \frac{1}{T} dQ$; 2) внесем $\frac{1}{T}$ под знак оператора в других членах; 3) обозначим необратимую энтропию символом U , отмечая ее принадлежность к изохоро-изоэнтропической системе. Окончательно получим:

$$d_i S^U = -\frac{1}{T}(d_i U) = \nabla \frac{1}{T} dQ + \nabla \frac{p}{T} dV - \sum_a^k \nabla \frac{\mu_a}{T} dm_a. \quad (2.207)$$

Это уравнение носит название уравнения возрастания (или производства) энтропии и является одним из основных в необратимой термодинамике. Вывод его ясно выражает принципиальную связь равновесной и необратимой термодинамики.

Возьмем от уравнения (2.207) производную по времени, полагая, что градиенты от него не зависят, а являются функциями пространства. В результате получим уравнение скорости возрастания или скорости производства энтропии:

$$\frac{d_i S^U}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{d_i U}{dt} \right) = \nabla \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} + \nabla \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \sum_a^k \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt}. \quad (2.208)$$

Выражение (2.208) представляет фундаментальное уравнение термодинамики необратимых процессов, выражающее скорость возрастания энтропии через изменение внутренней энергии и канонических параметров термодинамических систем.

Раскроем теперь через термодинамические потенциалы возрастание энтропии для других типов термодинамических систем. В изохоро-изотермической системе $F=f(T, V, m_a, \dots, m_k)$, при постоянстве факторов состояния, могут происходить процессы обратимого теплообмена с окружающей средой, т. е. $\delta Q_e \neq 0$, тогда как изменение механической и химической энергии происходит вследствие необратимых процессов, т. е. $\delta A_e=0, \delta W_e=0$.

Уравнение изменения необратимой энтропии для этой системы выразится как

$$d_i S^F = -\frac{1}{T} (dU - \delta Q_e) = -\frac{1}{T} d_i F \quad (2.203)$$

показывая, что возрастание необратимой энтропии происходит вследствие необратимого уменьшения свободной энергии ($d_i F$), представляющей термодинамический потенциал этой системы.

Уравнение (2.209) можно раскрыть различными способами. Но в основе их лежит одинаковый физический смысл, отражающий то, что в изотермической системе не могут происходить необратимые процессы переноса тепла, но могут осуществляться таковые за счет разности (градиентов) давлений и химических потенциалов. Тогда повторяя проделанные выше операции, но уже для изотермо-изохорической системы, получим для многокомпонентной непрерывной системы

$$d_i S^F = -\frac{1}{T} d_i F = \nabla \frac{p}{T} dV - \sum_a^k \nabla \frac{\mu_a}{T} dm_a \quad (2.209)$$

- уравнение возрастания энтропии, а взяв производную по времени, полагая градиенты от него независимыми, получим:

$$\frac{d_i S^F}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{d_i F}{dt} \right) = \nabla \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \sum_a^k \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt} \quad (2.211)$$

По-видимому, не требует особых пояснений дальнейшее распространение симметричных преобразований на другие канонические типы термодинамических систем. Приведем соответствующие выражения через термодинамические потенциалы для уравнений возрастания и скорости возрастания энтропии.

Для системы $H = f(S, p, m_a, \dots, m_k)$:

$$d_i S^H = -\frac{1}{T} (dU - \delta A_e) = -\frac{1}{T} (d_i H),$$

$$d_i S^H = -\frac{1}{T} (d_i H) = \nabla \frac{1}{T} dQ - \sum_a^k \nabla \frac{\mu_a}{T} dm_a, \quad (2.212)$$

$$\frac{d_i S^H}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{d_i H}{dt} \right) = \nabla \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} - \sum_a^k \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt}. \quad (2.213)$$

Для системы $G = f(T, p, m_a, \dots, m_k)$:

$$d_i S^G = -\frac{1}{T} (dU - \delta Q_e - \delta A_e) = -\frac{1}{T} (d_i G),$$

$$d_i S^G = -\frac{1}{T} (d_i G) = -\sum_a^k \nabla \frac{\mu_a}{T} dm_a, \quad (2.214)$$

$$\frac{d_i S^G}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{d_i G}{dt} \right) = -\sum_a^k \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt}. \quad (2.215)$$

К термодинамическим системам с вполне подвижными компонентами, как было показано выше, относятся такие системы, в число факторов состояния которых входят химические потенциалы вполне подвижных компонентов. Такие системы являются изопотенциальными, для них возможны обратимые процессы обмена с окружающей средой массами вполне подвижных компонентов. Естественно, что при постоянстве факторов состояния необратимая энтропия не может возрастать за счет химической

энергии вполне подвижных компонентов и соответствующий член $\sum_j^k \delta W_e$ должен быть изъят из уравнений, характеризующих необратимые процессы в системах. Запишем это в общем виде:

$$d_i S^{\Phi_m} = -\frac{1}{T} \left(d_i \Phi - \sum_j^k \delta W_e \right) = -\frac{1}{T} (d_i \Phi_m), \quad (2.216)$$

где $d_i S^{\Phi_m}$ - возрастание энтропии в системе с в.п.к., Φ - любой термодинамический потенциал обычной системы, Φ_m - любой термодинамический потенциал системы с в.п.к.. Скорость возрастания энтропии выразится как

$$\frac{d_i S^{\Phi_m}}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{d_i \Phi_m}{dt} \quad (2.217)$$

Проведя необходимые преобразования (мы опускаем их ввиду полной идентичности с проведенными выше), получим систему уравнений возрастания и скорости возрастания энтропии, выраженную через термодинамические потенциалы для систем с вполне подвижными компонентами.

Для системы $U = f(S, V, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k)$:

$$d_i S^{U_m} = -\frac{1}{T} (d_i U_m) = \nabla \frac{1}{T} dQ + \nabla \frac{p}{T} dV - \sum_a^i \nabla \frac{\mu_a}{T} dm_a, \quad (2.218)$$

$$\frac{d_i S^{U_m}}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{d_i U_m}{dt} \right) = \nabla \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} + \nabla \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \sum_a^i \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt}. \quad (2.219)$$

Для системы $F_m = f(T, V, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k)$:

$$d_i S^{F_m} = -\frac{1}{T} (d_i F_m) = \nabla \frac{p}{T} dV - \sum_a^i \nabla \frac{\mu_a}{T} dm_a, \quad (2.220)$$

$$\frac{d_i S^{F_m}}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{d_i F_m}{dt} \right) = \nabla \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \sum_a^i \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt}. \quad (2.221)$$

Для системы $H_m = f(S, p, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k)$:

$$d_i S^{H_m} = -\frac{1}{T} (d_i H_m) = \nabla \frac{1}{T} dQ - \sum_a^i \nabla \frac{\mu_a}{T} dm_a, \quad (2.222)$$

$$\frac{d_i S^{H_m}}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{d_i H_m}{dt} \right) = \nabla \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} - \sum_a^i \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt}. \quad (2.223)$$

и наконец для системы $G_m = f(T, p, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k)$:

$$d_i S^{G_m} = -\frac{1}{T} (d_i G_m) = -\sum_a^i \nabla \frac{\mu_a}{T} dm_a, \quad (2.224)$$

$$\frac{d_i S^{G_m}}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{d_i G_m}{dt} \right) = -\sum_a^i \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt}. \quad (2.225)$$

Выведенные здесь и выше уравнения возрастания (<производства>) и скорости возрастания энтропии, выраженные через уменьшение и скорости уменьшения термодинамических потенциалов, представляют характеристические уравнения необратимых процессов в простых термодинамических системах, включая системы с вполне подвижными компонентами. Эти уравнения показывают зависимость приращения и скорости приращения энтропии от изменения канонических термодинамических параметров системы.

Следует заметить, что характеристика необратимых процессов через изменение термодинамического потенциала системы имеет определенные преимущества. Они обусловлены тем, что термодинамический потенциал всегда представляет характеристическую функцию системы, тогда как описание необратимых изменений через возрастание энтропии для определенных систем в известной мере искусственно. Так, при необратимых процессах в изоэнтропических системах энтропия их (при постоянстве факторов состояния) остается, конечно, постоянной, но происходит уменьшение внутренней энергии за счет рассеяния ее во внешнюю среду, т.е. происходит увеличение $d_i S$ за счет уменьшения $d_e S$.

Заметим также, что причины вызывающие необратимые процессы, или, как принято их обозначать, - действующие силы, не просто градиенты интенсивных параметров, а $\nabla(1/T)$, $\nabla(p/T)$, $\nabla(\mu/T)$. Это имеет существенное значение для правильного понимания и описания неизоэнтальпических процессов, отражая определенный доминант температуры перед другими интенсивными параметрами⁸. Естественно, что для изотермических процессов и систем температура как постоянная величина может быть вынесена за знак градиентов. При этом необратимые изменения в системе непосредственно равны уменьшению

термодинамического потенциала. Вынося T за знак градиента, вместо (2.224) и (2.225), например, получим:

$$-d_i G_m = - \sum_a^i \nabla \mu_a dm_a \quad (2.226)$$

и

$$\frac{-d_i G_m}{dt} = - \sum_a^k \nabla \mu_a \frac{dm_a}{dt} \quad (2.226)$$

Сопоставляя (2.224, 2.225) и (2.226, 2.227) можно видеть, что в последнем случае

$$-d_i G_m = T d_i S^{G_m} \quad (2.228)$$

и

$$\frac{-d G_m}{dt} = T \frac{d_i S^{G_m}}{dt} . \quad (2.229)$$

Отметим, что такой способ задания производства энтропии $T d_i S$ и скорости ее возрастания $T \frac{d_i S}{dt}$ широко используется в работах по необратимой термодинамике, нередко без объяснения предпочтительности выбора. В свете изложенного представляется правильным использовать последние выражения (2.228, 2.229) во всех случаях изотермических процессов, но при наличии температурных градиентов и тепловых потоков всегда применять более общие выражения действующих сил: $\nabla(1/T)$, $\nabla(p/T)$, $\nabla(\mu/T)$.

Выведем еще одно основополагающее соотношение термодинамики необратимых процессов. Обратим внимание на то, что во всех уравнениях скорости возрастания энтропии (или уменьшения термодинамического потенциала) члены, выражающие перенос тепла, изменение объема, перенос вещества, представлены произведениями вида: действующая сила $\times$ количество тепла (вещества) в единицу времени:

$$\nabla \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt}, \nabla \frac{p}{T} \frac{dV}{dt}, \nabla \frac{\mu_a}{T} \frac{dm_a}{dt} \dots \nabla \frac{\mu_k}{T} \frac{dm_k}{dt} . \quad (2.229)$$

Тогда, обозначив действующие силы через X , а количество экстенсивной величины (Q , V , m) в единицу времени через потоки - I^Q , I^V , I^m и т. д. получим для теплопереноса $\frac{d_i S^Q}{dt} = X^Q I^Q$, для массопереноса $\frac{d_i S^m}{dt} = X^m I^m$ и т. д. и в общем виде:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_A^W X^A I^A . \quad (2.230)$$

Это фундаментальное соотношение необратимой термодинамики связывает скорость производства энтропии с действующими потоками и силами. Оно показывает, что скорость возрастания энтропии пропорциональна произведению действующей силы на поток и в случае действия нескольких потоков они суммируются, давая общую скорость возрастания энтропии в системе.

Уравнение (2.230) иногда записывается в удельных параметрах $\theta_v = \frac{d_i S}{dt dV}$, где

$$\theta_v = \sum_A^W X^A I^A. \quad (2.231)$$

- скорость возрастания энтропии в единице объема.

Распространена также запись основного уравнения и в виде:

$$T \frac{d_i S}{dt} = T \sum_A^W X^A I^A. \quad (2.232)$$

Поскольку $\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{d_i \Phi}{dt}$ нетрудно видеть, что в этом случае произведение действующих сил на потоки равно скорости уменьшения термодинамического потенциала

$$-\frac{d_i \Phi}{dt} = T \sum_A^W X^A I^A. \quad (2.233)$$

Преимущества такой записи, особенно для изотермических процессов несомненна.

Закон линейных соотношений и принцип взаимности

Закон линейных соотношений устанавливает линейную зависимость любого потока (потока тепла, потока вещества и т. д.) от вызывающих его действующих сил (от градиента температуры, градиентов химических потенциалов и т. д.). Если обозначить поток через I , а действующую силу через X , то закон линейных соотношений запишется как

$$I = LX. \quad (2.234)$$

где L - коэффициент пропорциональности, называемый кинетическим коэффициентом, или феноменологическим коэффициентом, или коэффициентом переноса. Последнее наименование более точно выражает физическую сущность: L представляет удельное количество экстенсивной характеристики процесса переноса действующей силою через единичное пространство (объем, сечение и т.). Так для диффузии компонента a :

$$I_a = \frac{dm_a}{dt} = L_a X_a = -L_a \nabla \frac{\mu_a}{T}. \quad (2.235)$$

где, очевидно, $I_a = \frac{dm_a}{dt}$ - поток компонента а, L_a - коэффициент переноса - количество вещества а, переносимого через единичное пространство под влиянием действующей силы диффузии. Если диффундирует несколько компонентов и действующие силы выражены как в (2.235) в соответствии с уравнением скорости возрастания энтропии (см. уравнения 2.208-2.225), то общий поток вещества будет равен сумме потоков остальных компонентов:

$$I^M = \sum_a^k I_a = + \sum_a^k L_a X_a = - \sum_a^k L_a \nabla \frac{\mu_a}{T}. \quad (2.236)$$

Аналогично для потока тепла (I^Q) будем иметь:

$$I^Q = L^Q X^Q = L^Q \nabla \frac{1}{T}. \quad (2.237)$$

Закон линейных соотношений устанавливает также, что в системе, где осуществляется несколько потоков (тепла, вещества и т. д.), они могут быть сложены, если действующие силы выражены в соответствии с уравнением скорости возрастания энтропии. Итак, если в системе происходит перенос тепла и вещества, то общий поток равен:

$$I^\Sigma = I^Q + I^M = L^Q X^Q + \sum_a^k L_a X_a = L^Q \nabla \frac{1}{T} - \sum_a^k L_a \nabla \frac{\mu_a}{T} \quad (2.238)$$

Обратим внимание, что во всех уравнениях (2.235-2.238) коэффициенты переноса не зависят от действующих сил (условие линейности), тогда как обычные коэффициенты диффузии, теплопроводности имеют сложный нелинейный характер. Покажем это на простом примере изотермической одномерной диффузии, используя <концентрационное> выражение химического потенциала. Диффузионный поток компонента а в этом случае выразится как

$$I_a = \frac{dm_a}{dt} = -L_a \frac{\partial \mu_a}{\partial x} = -L_a RT \frac{\partial \ln C_a}{\partial x} = -\frac{L_a RT}{C_a} \frac{\partial C_a}{\partial x}. \quad (2.239)$$

Сравнивая это выражение с известным уравнением Фика: $\frac{dm_a}{dt} = -D_a \frac{\partial C_a}{\partial x}$ нетрудно видеть, что $D_a = L_a RT / C_a$ (или $L_a = D_a C_a / RT$) и сколь сложна природа обычного коэффициента диффузии. Еще более сложные соотношения при неизотермической диффузии рассмотрим ниже.

Принцип взаимности Онзагера устанавливает соотношение между различными процессами, протекающими в системе одновременно. Он записывается как:

$$L^A B = L^B A. \quad (2.240)$$

или

$$\left(\frac{\mathcal{A}^A}{\mathcal{X}^B} \right)_{X^A} = L^{AB} = L^{BA} = \left(\frac{\mathcal{A}^B}{\mathcal{X}^A} \right)_{X^B} \quad (2.241)$$

и формулируется: <при соответствующем выборе потоков и сил матрица кинетических коэффициентов симметрична>. Иначе говоря, обнаруживается сходное влияние действующих сил на инородные потоки, если, естественно, эти силы и потоки записаны в соответствии с уравнением скорости возрастания энтропии. Лучше всего проиллюстрировать принцип взаимности на примере. Рассмотрим систему с градиентами температуры и химического потенциала, например, компонента а. Перенос вещества в такой системе будет происходить вследствие градиента химического потенциала (собственно диффузия, или хемодиффузия) и вследствие градиента температуры (термодиффузия). Уравнение потока компонента а запишется в общем виде как:

$$I_a^M = L_a^M X_a^M + L_a^{MQ} X_a^Q. \quad (2.242)$$

или, расшифровывая действующие силы:

$$I_a^M = \frac{dm_a}{dt} = -L_a^M \nabla \frac{\mu_a}{T} + L_a^M Q \nabla \frac{1}{T}. \quad (2.243)$$

Перенос тепла также будет происходить как вследствие градиента температуры, так и вследствие градиента химического потенциала (это явление, обратное термодиффузии, известно как эффект Дюфора).

Уравнение потока тепла выразится в общем виде как:

$$I_a^Q = L_a^Q X_a^Q + L_a^{QM} X_a^M. \quad (2.244)$$

и, расшифровывая действующие силы:

$$I_a^Q = \frac{dQ}{dt} = L_a^Q \nabla \frac{1}{T} - L_a^{QM} \nabla \frac{\mu_a}{T}. \quad (2.245)$$

Используя соотношение взаимности (2.241), можно записать следующее уравнение:

$$\left(\frac{\mathcal{A}_a^M}{\mathcal{X}_a^Q} \right)_{X_a^Q} = L_a^{MQ} = L_a^{QM} = \left(\frac{\mathcal{A}_a^Q}{\mathcal{X}_a^M} \right)_{X_a^M} \quad (2.246)$$

откуда наглядно видно

$$\left(\frac{\partial^M}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{\mu_a = \text{const}} = \left(\frac{\partial^B}{\partial \left(\frac{\mu_a}{T} \right)} \right)_{T = \text{const}}, \quad (2.247)$$

что изменение потока вещества, вызванного наложением тепловой силы (градиента температуры), равнозначно изменению потока тепла вследствие наложения градиента химического потенциала компонента. Отнесенные к единице наложенной силы потоки вещества и тепла равны.

Отметим еще раз, что принципы Онзагера - фундаментальные обобщения необратимой термодинамики - справедливы только при соответствующем выборе потоков и сил, который определяется основным уравнением необратимой термодинамики - уравнением производства энтропии.

Стационарные состояния

Особенно эффективно термодинамика необратимых процессов изучает стационарные состояния, т. е. такие, отличные от равновесных состояния, которые не изменяются во времени.

Стационарные состояния, как было впервые показано И. Пригожиным, характеризуются минимальной скоростью возрастания энтропии. Тогда, обозначив для краткости, как это и

принято $\frac{d_i S}{dt} = \sigma$, условие минимальной скорости возрастания энтропии запишется так: $\sigma = \min$ при $I^A X^A = \text{const}$, где

$$\frac{\partial^A}{\partial a} = 0 \text{ и } \frac{\partial X^A}{\partial a} = 0, \quad (2.248)$$

а это означает, что

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{(\partial X^B)^2} \right) > 0 \quad (2.249)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial X^B} \right)_{X^A} = 0. \quad (2.249a)$$

Покажем это простейшим способом. Действительно, если в системе имеется какой-либо стационарный поток и $I^A X^A = \text{const}$, то минимум энтропии будет выполняться, если другие, сопряженные или вынужденные потоки будут равны нулю. Пусть в схеме возможен вынужденный поток I^B , тогда:

$$\sigma = I^A X^A_{\text{const}} + I^B X^B.$$

и

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial X^B} \right)_{X^A} = \frac{\partial}{\partial X^B} (I^A X^A_{(\text{const})} + I^B X^B) = I^B = 0. \quad (2.250)$$

Существуют и более развернутые доказательства тождественности условий минимума скорости возрастания энтропии и равенства нулю всех остальных вынужденных потоков.

Физический смысл этих условий легко пояснить следующим образом. Представим систему в состоянии, когда в ней существуют градиенты интенсивных параметров, например температуры и химических потенциалов каких-либо компонентов. В такой системе должны, очевидно, протекать процессы выравнивания интенсивных параметров, выражаемые потоками тепла и вещества, вплоть до достижения состояния равновесия. Для осуществления стационарного состояния необходимо, чтобы какими-то внешними условиями существования системы градиенты каких-либо параметров, например температуры, были закреплены и поддерживались неизменными во времени $\partial X^Q / \partial t = 0$. В таком случае к какому-то моменту в системе протекут все другие естественные процессы, кроме единственного, поддерживаемого наложенным градиентом интенсивного параметра. В нашем примере прекратится перенос вещества, и через систему будет проходить только постоянный стационарный поток тепла, вызванный наложенным на систему градиентом температуры. Мерой отклонения систем от состояния равновесия служит ее энтропия. Энтропия будет возрастать по мере протекания естественных процессов, вплоть до состояния минимальной скорости роста, которое осуществится в стационарных условиях, поскольку все другие процессы, вызывающие возрастание энтропии, будут уже исчерпаны. Как уже отмечалось, из этого вытекает важнейшее свойство стационарных состояний - вынужденные потоки, сопряженные с действием изменяющихся сил, в стационарных системах равны нулю.

В нашем примере это означает, что в системе с наложенным постоянным температурным градиентом потоки вещества, сопряженные с изменяющимися силами $\nabla(\mu/T)$, равны нулю.

Стационарное состояние, при котором внешними условиями удерживается постоянным (не зависящим от времени) градиент какой-либо одной действующей силы, именуется стационарным состоянием первого порядка. В случае постоянных градиентов каких-либо двух действующих сил осуществляется стационарное состояние второго порядка и т. д. Отметим, что стационарные состояния высших порядков - свыше первого - вполне обычны для природных процессов. В таком случае, соотношение, когда $d_i S / dt = \sigma = 0$ и $S = \text{const}$, можно именовать стационарным состоянием нулевого порядка, которое не что иное как полностью равновесная система с $k+2$ независимыми параметрами и максимумом энтропии или минимумом термодинамического потенциала системы.

Некоторые приложения термодинамики необратимых процессов

Для иллюстрации приложения методов необратимой термодинамики к природным процессам рассмотрим несколько показательных примеров.

Явления термодиффузии и бародиффузии. Пусть на систему наложен градиент температуры. В соответствии с характером действующих сил градиент температуры будет вызывать изменение химических потенциалов компонентов и диффузию вещества. В свою очередь термодиффузия будет приводить к изменению концентрации компонентов и вследствие этого вызывать противодействующую ей концентрационную диффузию, или хемодиффузию компонентов, стремящуюся ликвидировать градиент концентрации, вызванной термодиффузией. Для какого-либо компонента a общий поток выразится как

$$I_a = \frac{dm_a}{dt} = I_a^Q + I_a^M = L_a^M Q X^Q + L^M X^M \quad (2.251)$$

где $I_a^Q, L_a^M Q, X^Q$ - поток, кинетический коэффициент (или коэффициент переноса) и действующая сила термодиффузии; I_a^M, L^M, X^M - поток, кинетический коэффициент и действующая сила хемодиффузии. Раскроем выражение действующих сил.

Выше была показана зависимость химического потенциала от других факторов состояния, которое мы выразим в концентрационной форме:

$$d\mu_a = -S_a dT + V_a dp + RT d \ln \gamma_a * C_a \quad (2.252)$$

Ограничившись идеальными изобарическими условиями ($dp = 0, \gamma_a^* = 1$), выражая в общем виде изменение параметров в градиентах и обозначая эффективный член химического потенциала $RT \ln C_a$ через $(\nabla \sigma_a)_{p,T}$, получим:

$$\nabla \sigma_a = -S_a \nabla T + (\nabla \sigma_a)_{p,T} \quad (2.253)$$

В соответствии с уравнениями возрастания необратимой энтропии (уравнение 2.207) действующая сила диффузии в термоградиентных условиях выразится следующим образом:

$$-\nabla \frac{\mu_a}{T} = -\frac{T \nabla \mu_a - \mu_a \nabla T}{T^2} = \frac{H_a \nabla T}{T^2} - \frac{(\nabla \mu_a)_{T,p}}{T} \quad (2.254)$$

(При выводе уравнения (2.254) использовано уравнение (2.243) и соотношение (2.86): $H_a = \mu_a + TS_a$).

Действующая сила термодиффузии $\nabla \frac{1}{T} = -\frac{\nabla T}{T^2}$, поскольку эта сила наложена на систему и на нее не влияют процессы, происходящие внутри системы (это принципиально важно).

Подставляя действующие силы в уравнение (2.250), получим:

$$I_a = \frac{dm_a}{dt} = -L_a^{MQ} \frac{\nabla T}{T^2} + L_a^M \left[\frac{H_a \nabla T}{T^2} - \frac{(\nabla \mu_a)_{T,p}}{T} \right] = [L_a^M H_a - L_a^{MQ}] \frac{\nabla T}{T^2} - L_a^M \frac{(\nabla \mu_a)_{T,p}}{T} \quad (2.255)$$

- выражение потока компонента в поле градиента температуры и химического потенциала компонента.

Для стационарных условий, в которых $I_a = \frac{dm_a}{dt} = 0$, из уравнений (2.255) имеем:

$$\frac{(\nabla \mu_a)_{T,p}}{\nabla T} = \frac{[L_a^M H_a - L_a^{MQ}]}{L_a^M T} \quad (2.256)$$

Заменяя $(\nabla \sigma_a)_{p,T}$ на $RT \nabla \ln C_a$, получим:

$$\frac{\nabla \ln C_a}{\nabla T} = \frac{[L_a^M H_a - L_a^{MQ}]}{L_a^M R T^2} \quad (2.257)$$

Уравнение (2.257) показывает, как изменится концентрация компонента а при наложении на систему температурного градиента. Заметим, что общая тенденция связана с термодинамическим параметром - энтальпией компонента, тогда как фактическое распределение определяется в существенной мере кинетическими характеристиками L^M и L^{MQ} .

Если представить уравнение (2.257) в обычной дифференциальной форме, преобразуя получим соотношение

$$\frac{dC_a}{dT} = \frac{(L_a^M H_a - L_a^{MQ})}{L_a^M R T^2} C_a = \frac{D_a^T}{D_a} \quad (2.258)$$

где $D_a^T = \frac{L_a^M H_a - L_a^{MQ}}{T}$ - коэффициент термодиффузии, а $\frac{L_a^M R T}{C_a} = D_a$ - коэффициент диффузии (хемодиффузии) компонента а.

Уже обращали внимание, насколько сложна в действительности природа и зависимость от различных параметров таких обычных характеристик, как коэффициенты диффузии и термодиффузии.

Относительное разделение двух компонентов многокомпонентного расплава, раствора или газовой смеси можно оценить, сопоставляя потоки I_a и I_b . В стационарном состоянии $\sum I = 0$, $I_a = I_b$. Тогда (опускаем математические выкладки) в соответствии с (2.258) выражая в обычной дифференциальной форме получим

$$d \ln \frac{C_a^{T_d}}{C_b^{T_d}} = \frac{[L_a^M H_a - L_a^{MQ}] - [L_b^M H_b - L_b^{MQ}]}{R T^2} dT = \frac{Q_a^* - Q_b^*}{R T^2} dT \quad (2.259)$$

где величины Q_a^* и Q_b^* иногда называются теплотами переноса компонентов. Уравнение (2.259) показывает, что в поле градиента температур будет происходить непременно разделение компонентов, причем направленность и интенсивность этого процесса определяются термодинамическими и кинетическими характеристиками компонентов. В общем случае, учитывая, что $L^M \gg L^{MQ}$, высокотемпературные части системы будут обогащаться компонентами с большими энтальпиями (или энтропиями) и с большими кинетическими коэффициентами диффузии, или, иначе говоря, с большими теплотами переноса.

Аналогично образом можно рассмотреть явления бародиффузии, т. е. диффузии, вынужденной наложенным градиентом давления:

$$I_a = I_a^A + I_a^M = L_a^{MA} X^A + L_a^M X^M. \quad (2.260)$$

В стационарных изотермических условиях (влияние термодиффузии мы рассмотрели выше):

$$I_a = L_a^{MA} \nabla p - L_a^M \nabla \mu = L_a^{MA} \nabla p - L_a^M (V_a \nabla p + RT \nabla \ln C_a) = (L_a^{MA} - L_a^M V_a) \nabla p - L_a^M RT \nabla \ln C_a = 0, \quad (2.261)$$

где $\nabla \mu = V_a \nabla p + RT \nabla \ln C_a$ при $\gamma_a^* = 1$.
Откуда для стационарного состояния следует:

$$\frac{\nabla \ln C_a}{\nabla p} = - \frac{L_a^M V_a - L_a^{MA}}{L_a^M RT}. \quad (2.262)$$

Выражая (2.262) в обычной дифференциальной форме получим

$$\frac{dC_a}{dp} = - \frac{L_a^M V_a - L_a^{MA}}{L_a^M RT C_a} = \frac{D_a^p}{D_a}, \quad (2.263)$$

где $\frac{L_a^M RT}{C_a} = D_a$ - как и выше коэффициент хемодиффузии компонента,

$$- (L_a^M V_a + L_a^{MA}) = D_a^p. \quad (2.264)$$

- коэффициент бародиффузии компонента. Рассматривая разделение компонентов а и b для стационарного состояния: $I_a = I_b$, получим (опуская промежуточные преобразования):

$$d \ln \frac{C_a^{L_a^M}}{C_b^{L_b^M}} = - \frac{A^*_{*a} - A^*_{*b}}{RT} dp. \quad (2.265)$$

где A^*_{*a}, A^*_{*b} - можно обозначить как <работу переноса> в поле градиента давлений.

Из приведенных уравнений видно что зоны повышенного давления будут обогащаться компонентами с меньшими молярными объемами, меньшими <работами переноса> и большими кинетическими коэффициентами диффузии.

Уравнения термо- и бародиффузии лежат в основе моделирования разделения компонентов в значительных гомогенных массах расплавов, например в длительно существующих больших магматических камерах. Однако это справедливо, если ∇T и ∇p невелики, чтобы в системе не возникало конвекции или гетерогенизации.

Реально крупные магматические камеры в литосфере находятся в более сложной обстановке, когда независимыми параметрами их существования являются и градиент температуры и градиент давлений. В этих условиях поток вещества будет определяться наложенными действующими силами - градиентом давления и вынужденным потоком хемодиффузии, действующие силы которой ($-\nabla \frac{\mu}{T}$) зависят от температуры, давления и концентрации компонентов. Тогда, например, для потока компонента а получим следующую зависимость:

$$I_a = I_a^D + I_a^A + I_a^M = L_a^{MD} X^D + L_a^{MA} X^A + L_a^M X^M = L_a^{MD} \nabla \frac{1}{T} + L_a^{MA} \nabla \frac{P}{T} - L_a^M \nabla \frac{\mu_a}{T} \quad (2.266)$$

Раскрывая выражения действующих сил и разумно преобразуя получаемое выражение мы получим обычную зависимость I_a от обозначенных параметров (мы не приводим эти преобразования, оставляя их для самостоятельных упражнений читателей). При этом следует иметь в виду следующие важные соотношения: градиент температуры $\nabla \frac{1}{T} = -\frac{\nabla T}{T^2}$ является наложенной силой и поэтому не зависит ни от каких-либо других параметров; в выражении $L_a^{MA} \nabla \frac{P}{T}$ градиент давления ∇P также является независимой наложенной силой и в соответствующем выражении температуры должна быть вынесена из под знака градиента $\frac{L_a^{MA}}{T} \nabla P$, если ее изменениями можно пренебречь; и, напротив, $-\nabla \frac{\mu}{T}$ - зависимый параметр и его значение должно быть раскрыто, как это сделано выше, причем $\nabla \mu_a = -S_a \nabla T + V_a \nabla P + RT \nabla \ln C_a$ (см. 2.252, 2.253 и 2.261).

Для стационарных условий $I_a = 0$, которые будут уже стационарными условиями второго порядка, получим соотношение:

$$d \ln C_a = \frac{(L_a^M \cdot H_a - L_a^{MD}) dT - (L_a^M \cdot V_a - L_a^{MA} \cdot T) dP}{L_a^M RT}, \quad (2.267)$$

которое показывает изменение концентрации компонента а в одномерном пространстве под действием двух наложенных и одной вынужденной действующих сил. Сопоставляя (2.267) с уравнениями (2.258) и (2.263) убедимся, что полученное уравнение (2.267) можно с известным приближением представить в виде

$$dC_a = -\frac{D_a^T + D_a^P}{D_a}. \quad (2.268)$$

Исследования инфильтрации и диффузии при метасоматических процессах могут служить ярким примером приложения методов необратимой термодинамики. Метасоматические процессы⁹ представляют сложные природные явления, вызываемые воздействием на горные породы неравновесных с ними гидротермальных растворов. Общий поток например компонента а выразится как:

$$I_a^{\Sigma} = \left(\frac{dm_a}{dt} \right)^{\Sigma} = I_a^{\text{ind}} + I_a^{\text{diff}} + I_a^{\text{VT}} + I_a^{\text{kin}}, \quad (2.269)$$

где I_a^{int} - поток компонента а, вызванный течением раствора, I_a^{dif} - диффузионный поток компонента а, $I_a^{\nabla T}$ - перемещение компонента а вследствие температурного градиента, I_a^{kin} - наложение на поток компонента а кинетических факторов, связанных со скоростями реакции взаимодействия раствора и твердой породы.

Общее решение уравнения (2.269) является далеко не ординарной задачей, поэтому ограничимся уже рассмотренным нами более простым случаем изотермического процесса $I_a^{\nabla T} = 0$ в условиях локального равновесия между раствором и горной породой $I_a^{\text{kin}} = 0$.

Тогда поток инфильтрации и диффузии компонента а выразится как:

$$I_a^{\Sigma} = \left(\frac{dm_a}{dt}\right)_{\Sigma} = I_a^{\text{inf}} + I_a^{\text{dif}} = L_a^{\text{inf}} X^{\text{inf}} + L_a^{\text{dif}} X^{\text{dif}} \quad (2.270)$$

Раскроем значение кинетических коэффициентов (коэффициентов переноса) и действующих сил. Для инфильтрации: а) в одномерном пространстве

$$I_a^{\text{inf}} = L_{a(T)}^{\text{inf}} \frac{\partial p}{\partial x};$$

б) выражение $\partial p / \partial x$ получим из уравнения Пуазейля:

$$v = \frac{k \Delta p}{\eta \Delta l},$$

где v - скорость фильтрации, η - вязкость, k - характеристики фильтра, отражающие его проницаемость, $\Delta p / \Delta l$ - <гидравлический уклон>, равный в каждой точке $\partial p / \partial x$; тогда действующая сила $\partial p / \partial x$ может быть заменена в соответствии с уравнением Пуазейля скоростью фильтрации w_0 в данной среде (с учетом k и η_0), т. е.

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\nu \eta}{k} = w_0;$$

в) L_a^{inf} выражает количество вещества, перенесенного в единицу времени через сечение. Оно равно концентрации компонента а в растворе при данной температуре (тем самым учитывается, что $L_{a(T)}^{\text{inf}}$ взят при определенной температуре) т. е. C_a^{inf} - в том случае, если компонент переносится с одинаковой для раствора скоростью;

г) если же имеет место фильтрационный эффект, т. е. скорость фильтрации компонента а (w_a) отлична от скорости фильтрации растворителя (w_0), то $L_{a(T)}^{\text{inf}} = \phi_a C_a$, где ϕ_a - коэффициент фильтрационного эффекта $\phi_a = w_a / w_0$; д) таким образом:

$$I_a^{\text{inf}} = \phi_a C_a w_0. \quad (2.271)$$

Для диффузии: а) в одномерном пространстве $I_a^{\text{dif}} = -L_{a(T)}^{\text{dif}} \frac{\partial \mu_a}{\partial x}$; б) раскрывая это выражение так, как это было сделано выше, получим:

$$I_a^{dif} = -L_{a(r)}^{dif} \frac{\partial \mu_a}{\partial x} = -L_{a(r)}^{dif} \cdot RT \frac{\partial \ln C_a}{\partial x} = -\frac{L_{a(r)}^{dif} \cdot RT}{C_a} \frac{\partial C_a}{\partial x} = -D_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \quad (2.272)$$

уравнение диффузионного потока в терминах концентрации и коэффициента диффузии.

Суммируя уравнения (2.271) и (2.272) в соответствии с (2.270), получим

$$I_a^\Sigma = I_a^{inf} + I_a^{dif} = \frac{dm_a}{dt} = \phi_a C_a w_0 - D_a \frac{\partial C_a}{\partial x}. \quad (2.273)$$

Для многокомпонентного раствора будем иметь k уравнений вида (2.273), которые, будучи сложены вследствие закона линейных соотношений, образуют общий поток вещества. Доказано10, что в условиях локального равновесия система из k уравнений может быть сведена к одному уравнению, описывающему скорость перемещения сечения, в котором происходит реакция замещения одного или нескольких минералов другим или несколькими другими. Упрощенно, обозначая через U скорость перемещения сечения, можно записать:

$$U^\Sigma = U^{inf} + U^{dif}. \quad (2.274)$$

где существенно направление диффузии относительно инфильтрации. Очевидно, что в случае встречной диффузии U^{dif} имеет смысл, если $U^{dif} > U^{inf}$. При сонаправленной диффузии, как показывают расчеты, основанные на экспериментальных данных, диффузионный член оказывает влияние, если $U^{inf} > U^{dif}$ не более, чем на 1,0-1,5 порядка: при $U^{inf} \gg U^{dif}$ на два порядка происходит полное подавление сонаправленной диффузии.

Примечательным открытием при теоретическом анализе уравнений метасоматизма оказалось, что возникновение сечений, где осуществляются реакции замещения, обусловлено дифференциальной подвижностью компонентов: в предельном случае k -компонентной системы возникает метасоматическая колонка из $k+1$ зоны, на которой один из компонентов переходит из инертного во вполне подвижное состояние. При этом происходит уменьшение числа минералов в каждой из последующих зон, вплоть до тыловой, минеральной зоны (вспомним, что согласно правилу фаз (уравнение 2.56), в изотермо-изохорических системах с вполне подвижными компонентами $\gamma_{T,V,\mu} = k + 1$). Основная зональность с изменением числа фаз на границе зон может осложниться дополнительной зональностью с одинаковым числом минералов в сопредельных зонах в тех случаях, когда при выносе или привносе компонентов возможна больше чем одна реакция раствора с замещенной породой. Для дополнительной реакционной зональности особенно благоприятны диффузионные зоны.

Установлено принципиальное различие, и, следовательно, критерии отличия инфильтрационных и диффузионных зон: в пределах инфильтрационных зон и состав зон и состав раствора остаются постоянными, в пределах диффузионных зон вследствие переменного градиента концентраций состав раствора непрерывно изменяется, соответственно переменным оказывается и состав минералов - твердых растворов. Для чисто инфильтрационных колонок ($U^{dif} = 0$) на границах зон происходит резкое скачкообразное изменение концентрации раствора и химического состава зон. В диффузионных колонках на границах зон происходит изменение градиента концентраций,

изменение химического состава зависит от минерального состава зон и минеральных реакций на границах и может происходить как постепенно, так и скачкообразно (особенно в случае минералов постоянного состава).

Отмеченные здесь и другие важные черты строения метасоматических колонок, полученные путем анализа теоретических моделей метасоматизма, получили полное подтверждение при экспериментальном моделировании метасоматизма и изучении разнообразных природных метасоматитов. Это в корне изменило все изначальные представления о метасоматитах и составляет в настоящее время фундаментальную основу для понимания строения и генезиса этих своеобразных пород, имеющих важнейшее значение для формирования пород литосферы и образования многих типов минеральных месторождений. Для освоения физической геохимии метасоматизма следует обратиться к специальным работам.

Химическое сродство реакций - следующий пример приложения методов термодинамики необратимых процессов. Оно характеризует условия протекания необратимых химических реакций в системе.

Рассмотрим в качестве примера изотермо-изобарическую систему. Ее термодинамический потенциал:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_i \quad (2.32)$$

и в условиях постоянных температуры и давления:

$$dG = \sum_a^k \mu_a dm_a - \delta Q_i \quad (2.275)$$

Необратимое изменение термодинамического потенциала, как было показано выше, равно:

$$d_i G = -\delta Q_i = \sum_a^k \nabla \mu_a dm_a \quad (2.276)$$

или для конечных приращений

$$d_i G = -\delta Q_i = \sum_a^k \Delta \mu_a dm_a \quad (2.277)$$

Представление о химическом сродстве вводится соотношением $\delta Q_i = A\delta\epsilon_{\text{и}}$ постулируется Де-Донде, который ввел это в термодинамику, зависимостью

$$dQ_i = A d\epsilon \quad (2.278)$$

где ε - координата реакции, а A - химическое сродство. Координата реакции, называемая также степенью полноты реакции или степенью превращения реакции, представляет количество вещества, принявшего участие в реакции. Если, допустим, протекает реакция



где $\nu_A \dots \nu_D$ - стехиометрические коэффициенты, показывающие эквивалентные количества молей вещества, то

$$-\frac{dm_A}{-\nu_A} = -\frac{dm_B}{-\nu_B} = \frac{dm_C}{\nu_C} = \frac{dm_D}{\nu_D} = d\varepsilon. \quad (2.280)$$

количество прореагировавшего вещества, отнесенное к стехиометрическому коэффициенту, одинаково для всех веществ и показывает степень протекания (координату) реакции. Действительно, например, для реакции образования форстерита: $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$, где $\nu_{\text{SiO}_2} = -1$, $\nu_{\text{MgO}} = -2$, $\nu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 1$ получим

$$-\frac{dm_{\text{MgO}}}{-2} = -\frac{dm_{\text{SiO}_2}}{-1} = \frac{dm_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}{1}. \quad (2.280)$$

Из уравнения (2.280) следуют важные соотношения:

$$\begin{aligned} dm_A &= \nu_A d\varepsilon \\ dm_B &= \nu_B d\varepsilon \\ &\dots \\ dm_D &= \nu_D d\varepsilon \end{aligned} \quad (2.281)$$

Проинтегрировав любое из уравнений (2.281) получим

$$m_A - m_A^0 = \nu_A \varepsilon \quad (2.282)$$

поскольку $\varepsilon^0 = 0$. И скорость реакции v выразится как

$$v = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{dm}{\nu dt} \quad (2.283)$$

Раскроем теперь выражение химического сродства. В соответствии с (2.277) и (2.278)

$$d_i G = -dQ_i = -A d\varepsilon.$$

и

$$\frac{d_i G}{d\varepsilon} = -A,$$

или

$$\frac{dG}{d\varepsilon} = -A, \quad (2.284)$$

где индекс i у потенциала обычно опускают, так как координата реакции ε безусловно обозначает необратимое изменения свободной энергии. В свою очередь¹¹

$$dG = \sum_a^k \mu_a dm_a = \sum_a^k \mu_a \nu_a d\varepsilon = -A d\varepsilon, \quad (2.285)$$

откуда следуют важные соотношения:

$$\frac{dG}{d\varepsilon} = -A, \quad (2.286)$$

$$A = - \sum_a^k \mu_a \nu_a = -\Delta G, \quad (2.287)$$

Уравнения (2.285)-(2.287) показывают, что химическое сродство является величиной обратной свободной энергии реакции и при $A = -\Delta G = 0$ естественным образом протекает химическая реакция вплоть до в состоянии равновесия.

Выведенные соотношения могут быть выражены в общепринятых терминах потоков и действующих сил. Как было показано,

$$\frac{d_i S}{dt} = - \sum_A^W I^A X^A, \quad (2.230)$$

или в другой записи

$$\frac{T d_i S}{dt} = - \frac{d_i G}{dt}, \quad (2.233)$$

тогда для потока вещества в химической реакции будем иметь:

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{T d_i S}{dt} = - \frac{dG}{dt} = - \sum_a^k \mu_a \frac{dm_a}{dt} = - \sum_a^k \mu_a \nu_a \frac{d\varepsilon}{dt} = A \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2.288)$$

где $I = d\varepsilon/dt$ - поток, $A = X$ - действующая сила. Уравнение (2.288) может быть представлено также в виде:

$$\frac{dQ_i}{dt} = A v, \quad (2.289)$$

где $v = d\varepsilon/dt$ - скорость реакции. В случае записи возрастания энтропии как в уравнении (2.230) температура войдет в выражение действующей силы ($X = A/T$):

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{A}{T} v, \quad (2.290)$$

В заключение отметим, что выражение химических реакций методами необратимой термодинамики обстоятельно разработано учеными бельгийской школы, особенно Де-Донде и его учениками И. Пригожиным и Р. Дефеем. Суть основополагающего перехода состоит в введении химического сродства и замене переменной dm на $v d\varepsilon$. Действительно, для закрытой системы, например изотермо-изобарической $G = f(p, T, m_a^0 \dots m_k^0)$ можно

выразить ее потенциал через $G = f(p, T, m_a^0 \dots m_k^0)$, где $m_a^0 \dots m_k^0 = \text{const}$ и $\sum_a^k dm = 0$. Тогда факторами состояния оказываются $G = f(p, T, \varepsilon)$ и изменение свободной энергии выразится через

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\varepsilon \quad (2.291)$$

Сходным образом могут быть получены и другие термодинамические потенциалы:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV - Ad\varepsilon \\ dH &= TdS + Vdp - Ad\varepsilon \quad (2.292) \\ dF &= -SdT - pdV - Ad\varepsilon \end{aligned}$$

откуда

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} \quad (2.293)$$

и могут быть получены все другие термодинамические зависимости. Описание химических процессов как необратимых через химическое сродство и координаты реакции имеет и свои преимущества, и трудности. Однако более подробное изложение этих вопросов выходит за рамки настоящей книги.

¹ - Можно показать это иначе следующей алгебраической подстановкой: $\delta U = \delta Q - \delta A^\Sigma$, где член $-\delta A^\Sigma$ включает механическую работу выполненную системой $-\delta A$, имеющую отрицательный знак, поскольку она уменьшает внутреннюю энергию системы и член $+\delta W$, включающий всю химическую работу системы, увеличивающую ее внутреннюю энергию в результате привноса вещества, тепла химических реакций и т. д. Тогда $-\delta A^\Sigma = -\delta A + \delta W$ и подставляя $\delta U = \delta Q - \delta A^\Sigma = \delta Q - \delta A + \delta W$ получим выражение (2.7). При этом важно, что механическая работа, совершаемая системой и <химическая работа>, передаваемая системе, имею_т как принято в термодинамике, разные знаки.

² - Заметим, что для сложных термодинамических систем вместо (2.7) справедливо выражение $\delta U = \delta Q - \delta A^\Sigma = \delta Q - \delta A + \delta W + \Sigma \delta Z$ (2.7a), где $\Sigma \delta Z$ - сумма других <работ>

системы, где знак δZ будет положительным, если работа передает энергию системе, и, напротив, отрицательным, если работу совершает сама система.

³ - Действительно, в изотермо-изохорической системе не может происходить уменьшение энергии за счет выравнивания температур, поскольку температура задана неизменной для всех фаз системы условиями существования и является независимым (интенсивным) фактором состояния. Уменьшение свободной энергии возможно лишь за счет механической работы: $dF = -(p^A dV - p^B dV) = (p^B - p^A) dV < 0$, где $p^A > p^B$ и $dF = -\mu_a^A dm_a + \mu_a^B dm_a = (\mu_a^B - \mu_a^A) dm_a < 0$, где $\mu_a^A > \mu_a^B$ для всех k компонентов. Отсюда следует что $k+1$ интенсивный параметр должен быть выровнен по фазам

$$p^A = p^B = \dots = p^R$$

$$\mu_a^A = \mu_a^B = \dots = \mu_a^R$$

$$\mu_k^A = \mu_k^B = \dots = \mu_k^R$$

Иначе говоря, $(k+1)r$ возможная вариация факторов состояния связана $(k+1)(r-1)$ уравнением, и независимыми остаются $k+1$ параметра - экстенсивные факторы равновесия $V, m_a, \dots, m_k$, таким образом факторы состояния системы:

$$f = f_{in} + f_{ex} = 1 + (k+1) = k + 2.$$

⁴ - Отметим, что в связи с происходившими дискуссиями по этому поводу имеется даже специальное решение комиссии по химической термодинамике (Коржинский 1972).

⁵ - Здесь и в дальнейшем мы будем пользоваться, как и принято, более краткой записью термодинамических потенциалов, опуская δQ_i и равенство нулю, но всегда помня об условиях равновесия систем.

⁶ - Нетрудно убедиться, дифференцировав (2.81) $dx_a + dx_b + \dots + dx_k = 0$. В то же время, обозначив массу системы для краткости через M и умножив (2.81) на M , получим $Mx_a + Mx_b + \dots + Mx_k = M$ или $m_a + m_b + \dots + m_k = M$ и мольная доля в системе выступает как экстенсивный параметр выражений в относительных количествах.

⁷ - Для иллюстрации рассмотрим простенькую моновариантную реакцию андалузит (Andl) = муллит (Mul) + кварц (Q) в двухкомпонентной системе Al_2O_3 - SiO_2 ($r=k+1=3$).

$$V^{Andl} m^{Andl}_{Al_2O_3} m^{Andl}_{SiO_2} \quad V^{Andl} \begin{matrix} 1 & 1 \end{matrix}$$

$$D_V^3 = V^{Mul} m^{Mul}_{Al_2O_3} m^{Mul}_{SiO_2} = V^{Mul} \begin{matrix} 3 & 2 \end{matrix} = 3V^{Andl} - V^{Mul} - V^Q$$

$$V^Q m^Q_{Al_2O_3} m^Q_{SiO_2} \quad V^Q \begin{matrix} 0 & 1 \end{matrix}$$

аналогичным образом

$$S^{Andl} m^{Andl}_{Al_2O_3} m^{Andl}_{SiO_2}$$

$$D_S^3 = S^{Mul} m^{Mul}_{Al_2O_3} m^{Mul}_{SiO_2} = 3S^{Andl} - S^{Mul} - S^Q$$

$$S^Q m^Q_{Al_2O_3} m^Q_{SiO_2}$$

и

$$, \quad (2.178)$$

.

⁸ - Заметим, что некоторые термодинамисты вводят нулевой закон термодинамики, определяющий температуру как меру теплового равновесия и начало ее исчисления - абсолютный нуль, однако освещение этих вопросов уходит далеко в область <чистой> термодинамики и теоретической физики.

⁹ - Напомним, что метасоматическими процессами или метасоматозом называются процессы преобразования горных пород и руд, происходящие путем замещения одних минералов другими, протекающие с изменением химического состава пород или руд с сохранением их твердого состояния в целом под воздействием гидротермальных растворов.

¹⁰ - см. работы по теории метасоматической зональности: Коржинский 1951, 1969; Жариков 1961, 1965, 1998 и др., поскольку подробное изложение этих вопросов выходит за рамки книги.

¹¹ - Заметим, что вместо $d_i G = \sum_a^k \Delta \mu_a dm_a$ здесь, как принято в термодинамике химического сродства, использовано $dG = \sum_a^k \mu_a dm_a = \sum_a^k \mu_a \nu_a d\varepsilon$ где μ_a - значение химического потенциала, отличное от равновесного (μ_a^{eq}), поскольку в $\Delta \mu_a = \mu_a - \mu_a^{eq}$, μ_a^{eq} равны по всем фазам системы.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАГЕНЕЗИСОВ МИНЕРАЛОВ

1. ВВЕДЕНИЕ. ТИПЫ ДИАГРАММ.

Физико-химический анализ парагенезисов - это метод изучения парагенезисов и эмпирических парагенетических закономерностей путем использования различных диаграмм с целью выявления зависимости минерального состава и парагенезисов горных пород и руд от физико-химических условий их формирования, т. е. от химического состава (или, точнее, от содержания или масс инертных компонентов), от температуры, давления, химических потенциалов или активностей вполне подвижных компонентов.

Физико-химический анализ парагенезисов позволяет путем графического рассмотрения природных эмпирических парагенетических соотношений нащупать хотя бы в качественном выражении главные физико-химические закономерности ассоциаций минералов, определить зависимость состава и парагенезисов минералов от величин экстенсивных и интенсивных факторов равновесия природных систем. Физико-

химический анализ рассматривает равновесные соотношения минералов, и теоретическую основу его составляет термодинамика природных систем.

Физико-химический анализ парагенезисов - это широко распространенный метод физико-химической петрологии, возможности которого обеспечены успешной разработкой термодинамики природных систем. Многоплановое использование физико-химического изучения парагенезисов обусловлено также тем, что этот метод теснее других, непосредственно, соприкасается с геологическими науками: данные геологических, минералогических и петрографических исследований служат исходным материалом для парагенетического анализа. Графический анализ - это первый этап поиска и осмысливания парагенетических закономерностей в эмпирическом материале. Конечная цель физико-химического анализа парагенезисов состоит в том, чтобы, выявив зависимость минерального состава и парагенезисов от факторов равновесия природных систем, использовать эти зависимости для решения обратной задачи - на основании особенностей состава и парагенезисов минералов определять физико-химические условия образования горных пород и руд. Для решения этой задачи в количественном выражении необходимо привлечение данных экспериментальных исследований и использование физико-химических расчетов.

Физико-химический анализ парагенезисов включает как органическую составную часть физико-химический анализ фазовых равновесий в экспериментально исследуемых системах, цель которого также состоит в том, чтобы путем применения различных диаграмм выявить и отобразить зависимость фазовых равновесий (парагенезисов фаз) от факторов состояния, но только в искусственных, экспериментально созданных системах и условиях. В соответствии с факторами равновесия, определяющими состояние тех или иных природных и экспериментальных систем, можно выделить три типа или класса диаграмм, используемых в физической геохимии и в физико-химической петрологии:

□ I. Диаграммы зависимости минерального (фазового) состава и парагенезисов (фазовых равновесий) от экстенсивных факторов равновесия. К ним относятся:

а) диаграммы состав-парагенезис, т. е. диаграммы зависимости минерального состава и парагенезисов от химического состава (точнее, от содержания или масс инертных компонентов);

б) другие диаграммы, где в качестве независимых параметров кроме масс компонентов выступают также энтропия и объем.

□ II. Диаграммы зависимости минерального (фазового) состава и парагенезисов (фазовых равновесий) от интенсивных факторов равновесия. К ним относятся:

а) $\mu_j - \mu_k$ - диаграммы, т. е. диаграммы зависимости минерального состава и парагенезисов от химических потенциалов вполне подвижных компонентов;

б) $T - p$ - диаграммы;

в) $T - \mu_j$ - диаграммы;

г) $\mu_j - p$ - диаграммы;

д) $a_j - a_k$ или $\lg a_j - \lg a_k$ - диаграммы;

е) $p_j - p_k$ или $\lg p_j - \lg p_k$ -или - диаграммы;

ж) $Eh-pH$ - диаграммы.

□ III. Диаграммы зависимости минерального (фазового) состава и парагенезисов (фазовых равновесий) от интенсивных и экстенсивных факторов равновесия. К ним относятся:

а) $T - x$ -диаграммы, т.е. диаграммы зависимости минерального (фазового) состава и парагенезисов (фазовых равновесий) от температуры и химического состава (точнее, от мольной доли x инертных компонентов в системе);

б) $p - x$ - диаграммы;

в) $\mu - x$ -диаграммы;

г) более сложные, многомерные $T - p - x$, $p - \mu - x$ - диаграммы.

В качестве примеров диаграмм каждого из классов мы указали не все, а только главные, применяемые в физико-химической петрологии.

Отметим, что приведенными классами диаграмм не исчерпывается приложение графического анализа в физической геохимии и в геологической термодинамике: всякая функциональная зависимость, если она не многомерна, с успехом и пользой может быть представлена графически. Выделенные классы диаграмм типичны для физико-химического анализа парагенезисов, который представляет собой приложение графического анализа к определенному объекту с определенными целями. Эти диаграммы составляют основное содержание физико-химического анализа парагенезисов, поскольку отражают фундаментальные зависимости минерального или фазового состава от факторов равновесия.

2. ДИАГРАММЫ СОСТАВ-ПАРАГЕНЕЗИС

Общая характеристика. Понятия о парагенезисе и минеральной фации

Диаграммы состав-парагенезис относятся к I классу диаграмм, отражающих зависимость минерального (или фазового) состава и парагенезисов от экстенсивных факторов равновесия, каковыми являются массы, или содержание инертных компонентов. Кроме диаграмм состав-парагенезис возможны и другие диаграммы, где в качестве независимых параметров, кроме масс инертных компонентов, выступают энтропия и объем. Однако эти диаграммы имеют специальное назначение, применяются в петрологии и геохимии редко, и мы можем ограничиться только рассмотрением диаграмм состав-парагенезис.

Диаграммы состав-парагенезис можно определить как диаграммы зависимости минерального состава и парагенезисов пород и руд от химического состава или, точнее, от соотношений масс (содержания) инертных компонентов. Эта зависимость однозначна, если система минеральных фаз находится в равновесии, т.е. определены все $k + 2$ экстенсивных и интенсивных независимых параметров системы. Поскольку нас интересует зависимость минерального состава и парагенезисов от соотношения масс k_i , инертных компонентов, то эта зависимость будет однозначной, если $k_m + 2$ интенсивных параметров будут иметь определенное значение (см. [гл. 2](#)). Иначе говоря, диаграммы состав-парагенезис - это диаграммы зависимости минерального состава и парагенезисов

от экстенсивных параметров при произвольных, но определенных постоянных величинах интенсивных факторов равновесия.

Обсудим понятие парагенезиса минералов. В общепринятом определении под парагенезисом минералов понимается совокупность одновременно образованных минералов. Это краткое и в общем-то удачное определение должно быть тем не менее расшифровано и уточнено в том отношении, что под совместно образованными минералами следует понимать не только вновь сформированные, но и наследуемые минералы пород и руд, если они оказываются устойчивыми при новых факторах состояния.

В связи с этим для физико-химического анализа предпочтительнее более четкое и строгое определение: под **парагенезисом минералов** следует понимать **совокупность совместно существующих и находящихся в равновесии минералов. Или: парагенезис минералов - это совокупность совместно существующих минералов, находящихся в равновесии при определенных физико-химических условиях, т.е. при определенных соотношениях масс инертных компонентов, значениях температуры, давления и химических потенциалов или активностей вполне подвижных компонентов.** Нетрудно видеть, что в таком понимании парагенезис однозначно определяется как единственная стабильная минеральная ассоциация при данных, определенных значениях факторов равновесия: как экстенсивных - масс инертных компонентов, которые как бы составляют внутреннее содержание систем, так и интенсивных - температуры, давления, химических потенциалов вполне подвижных компонентов, которые отражают внешние условия существования систем. Подчеркнем, что понимание парагенезиса как равновесной минеральной ассоциации дает четкий критерий для выявления парагенетичности сосуществующих минералов. Этот критерий основан на общих условиях равновесия термодинамических систем и состоит в закономерном, однозначном при данных T , p и μ в.п.к. распределении всех компонентов между находящимися в равновесии фазами. В дальнейшем рассмотрим этот вопрос подробнее.

Парагенезис минералов дает однозначную генетическую характеристику горной породы (или руды) данного состава. Очевидно также, что различные по химическому составу (а точнее, по содержанию инертных компонентов) породы и руды при одинаковых внешних условиях имеют различные парагенезисы. Поэтому целесообразно введение и более общего понятия, которое охватывало бы всю совокупность парагенезисов, образованных при различных соотношениях масс инертных компонентов, т.е. при разных значениях экстенсивных параметров системы, но при определенных одинаковых значениях интенсивных факторов равновесия, характеризующих внешние условия существования природных систем.

Таким общим рациональным понятием является понятие о минеральной фации: **минеральная фация представляет совокупность минеральных парагенезисов, образованных при различных соотношениях масс инертных компонентов, но в определенных одинаковых условиях температуры, давления и химических потенциалов (активностей) вполне подвижных компонентов.** Или: минеральная фация - это совокупность парагенезисов, образованных при различных значениях экстенсивных факторов равновесия, но при определенных одинаковых значениях интенсивных факторов равновесия природных систем. Такое минеральной фации в общем отвечает существующим представлениям. Однако понятие минеральной фации следует отличать от понятий "метаморфическая фация", "метасоматическая фация", "фации магматических пород" и т.д., которые являются геологическими, в них кроме физико-химических условий всегда в той или иной мере включаются представления о геологической истории

формирования горных пород, слагающих те или иные фации. Напротив, минеральная фация как совокупность парагенезисов отражает только физико-химические условия, зафиксированные этими парагенезисами, полностью игнорируя "историю" минералов, входящих в парагенезисы.

Разъясним теперь понятие произвольные, но определимые интенсивные факторы равновесия. Значение этих факторов произвольно в том смысле, что они не зависят от процессов, происходящих внутри системы, а заданы условием существования системы. Вместе с тем они определены, т.е. определены таким образом, что возможное их изменение не приводит к какому-либо изменению фазового состава системы. Отсюда очевидно, что чем детальнее установлен фазовый состав системы (например, кроме макросостава выявлено содержание микрокомпонентов и т.д.), тем уже предел возможных изменений независимых интенсивных параметров вплоть до однозначного определения их. Такие соотношения в термодинамике принято обозначать приставкой "изо" (постоянный) - изотермические, изобарические, изопотенциальные - и мы будем следовать этой традиции. Хотя строго подходить и мы это покажем ниже, если интенсивный параметр является постоянным и не может изменяться не влияя на фазовый состав системы, то он не является независимым фактором состояния. Таков очередной парадокс в термодинамике. Так, всюду ниже приставкой "изо" (постоянный) выражается произвольное, но определенное, независимое значение интенсивного параметра.

Диаграммы состав-парагенезис, как отмечено выше, характеризуют зависимость минерального состава и парагенезисов от химического состава, выраженного соотношением масс инертных компонентов, при определенных постоянных интенсивных факторах равновесия. Очевидно, что каждая диаграмма состав-парагенезис отвечает конкретной минеральной фации. Соотношение между числом компонентов, числом фаз и числом степеней свобод на диаграммах состав-парагенезис выражается правилом фаз Коржинского:

$$n_{T, p, \mu} = k_i - r \quad (2.55)$$

$$n_{T, \mu} = k_i + 1 - r \quad (2.56)$$

$$n_{p, \mu} = k_i + 1 - r \quad (2.57)$$

где $n_{T, p, \mu}$ - число внутренних степеней свобод, т.е. число независимых интенсивных параметров, которое имеет система при определенных (постоянных) внешних интенсивных факторах равновесия (T , p и μ в зависимости от типа системы); k_i - число инертных компонентов; r - число фаз. Ниже подробно обсудим приложение правила фаз к диаграммам состав-парагенезис.

Методы графического изображения составов

Барицентрические координаты

Общеупотребительным является изображение составов минералов и построение диаграмм состав-парагенезис в барицентрических координатах. Барицентрические координаты, как явствует из наименования, построены по принципу центра тяжести. Если имеется система из двух компонентов A и B , то любой двухкомпонентный состав, например фазы $M(a, b)$,

может быть выражен как $M(a,b) = \frac{a}{a+b}A + \frac{b}{a+b}B$, где a и b - соответственно содержание компонентов A и B в фазе M .

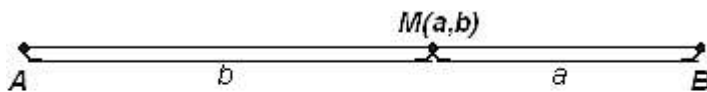


Рис.3.1. Двухкомпонентная диаграмма составов в барицентрических координатах.

Взяв отрезок произвольной длины и расположив в концах отрезка чистые составы A и B , положение точки M , получим по правилу рычага: разделив отрезок на $a + b$ частей, отложим от точки B (в направлении точки A) a частей, отвечающих содержанию A в M , или, наоборот, от точки A (к точке B) b частей, также отвечающих содержанию B в M (рис. 3.1).

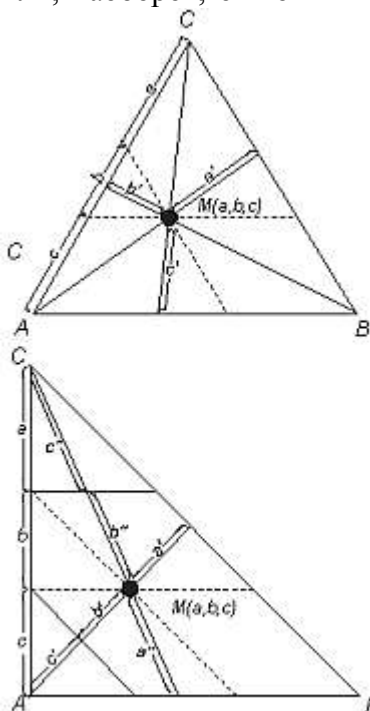


Рис.3.2. Трехкомпонентная диаграмма составов в барицентрических координатах.

Трехкомпонентный

состав

$$M(a,b,c) = \frac{a}{a+b+c}A + \frac{b}{a+b+c}B + \frac{c}{a+b+c}C$$

можно изобразить на плоскости в треугольнике составов. Выбрав треугольник произвольной формы и размера (для простоты построения обычно используют прямоугольные или равносторонние треугольники), расположим в каждой вершине чистые составы A , B и C . Тогда положение трехкомпонентного состава M определится по правилу центра тяжести весов aA , bB и cC , приложенных соответственно к точкам A , B и C (рис. 3.2). Нанести фигуративную точку M проще всего следующим образом. Разделим любую сторону треугольника (например, сторону AC на рис. 3.2) на $a + b + c$ частей. Отложим от каждой вершины отрезки, длина которых отвечает содержанию компонента другой вершины (например, отрезок a от вершины C и отрезок c от вершины A), и, проведя из концов отрезков линии, параллельные прилежащим сторонам треугольника (соответственно пунктирные линии, параллельные CB и AB на рис. 3.2), на пересечении их получим искомую точку M .

(Содержание компонента b в составе M на стороне AC изобразится отрезком b , заключенным между концами отрезков a и c). Фигуративную точку $M(a,b,c)$ можно нанести и другими способами, суть которых видна из построений на треугольниках рис. 3.2.

Четырехкомпонентный

состав

$$M(a,b,c,d) = \frac{aA + bB + cC + dD}{a + b + c + d}$$

изображается точкой в трехмерном тетраэдре составов. Проще воспользоваться равнобедренным тетраэдром. Разделив любую из граней на $a + b + c + d$ частей (рис. 3.3), например грань AC от вершины A последовательно откладываем отрезки c и b (толстые линии) в направлении соответствующих вершин. Из точки M' по линии MD (которая также разделена на $a + b + c + d$

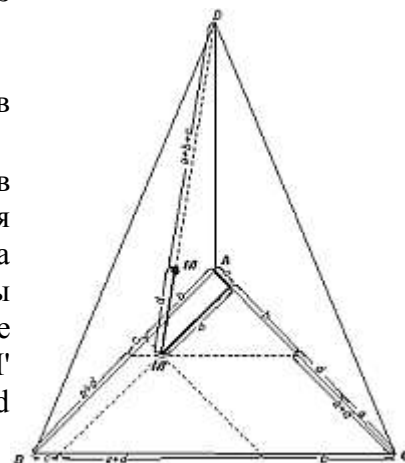


Рис.3.3. Четырехкомпонентный тетраэдр составов ABCD. (объяснения в тексте).

частей) откладываем отрезок d . Координаты c , b , и d точки M весьма наглядны, величину отрезка a получим на любой стороне, вычитая d (в масштабе треугольника из ABC) из отрезка $a + d$ (см. [рис. 3.3](#) на стороне AC).

Минералы (фазы) постоянного состава на диаграммах в барицентрических координатах всегда выражаются фигуративной точкой. Минералы переменного состава в зависимости от числа переменных компонентов могут быть представлены линией (двухкомпонентный твердый раствор), полем (трехкомпонентный твердый раствор) и фигуративным объемом (четырёхкомпонентный твердый раствор). На рис. 3.4 изображен треугольник составов abc , на котором показаны минералы постоянного (A), переменного (A_2C - AC_2 , AB_2C - ABC_2) состава, где переменным являются содержание двух компонентов и поле составов трехкомпонентного твердого раствора - минерал D . Нанести на диаграмму двухкомпонентные твердые растворы не трудно: изложенным выше способом наносятся составы конечных членов твердых растворов и соответствующие фигуративные точки соединяются линией. Для трех- и четырех-компонентных твердых растворов нужно детально знать контуры области изоморфизма.

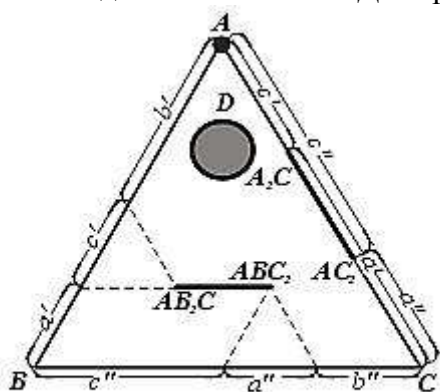


Рис. 3.4. Трехкомпонентная диаграмма с фазами переменного состава.

Координаты любой фигуративной точки на диаграмме, построенной в барицентрических координатах, определяются как сумма количеств компонентов, размещенных в вершинах диаграммы. Поэтому выбор единичных количеств компонентов имеет важное значение при построении диаграмм.

Единичным называется количество компонента, которое принято в качестве меры при построении диаграммы. Диаграммы состав-парагенезис строятся в весовых или, чаще, в мольных количествах.

Соответственно в качестве единичных количеств обычно принимают 1 г, или 1 г-моль (или 1 г-ат) каждого компонента. Это означает, что в любой точке диаграммы для любого состава сумма компонентов равна 1г, или 1г-моль, т.е. единичному количеству компонента.

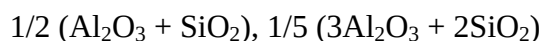
Пусть, например, в системе Al_2O_3 - SiO_2 в качестве единичных количеств приняты грамм-моли Al_2O_3 и SiO_2 . Тогда состав любого полиморфа Al_2SiO_5 (например, андалузита) выразится как:



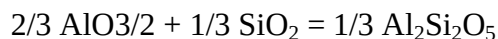
состав муллита $Al_6Si_2O_{13}$ соответственно:



нетрудно видеть, что сумма грамм-молей компонентов в андалузите и муллите равна единице:



Если взять в качестве единичных количеств грамм-атомы Al и Si или, равнозначно, грамм-моли $AlO_{3/2}$ и SiO_2 , то составы андалузита и муллита выразятся следующим образом:



где сумма грамм-атомов катионов в андалузите и муллите также равна единичному количеству - 1 г-ат катиона.

Составы муллита и андалузита, выраженные через грамм-моли Al_2O_3 и SiO_2 и грамм-атомы Al и Si, показаны на [рис. 3.5](#). Нетрудно видеть, что изменение единичных количеств

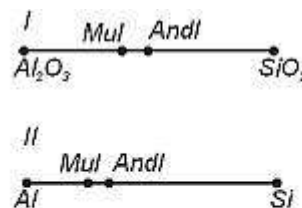


Рис.3.5. Фигуративные точки составов андалузита и муллита на бинарных диаграммах с единичными количествами: I: 1 г-моль Al_2O_3 - 1 г-моль SiO_2 , II 1 г-атом Al - 1 г-атом Si.

составов.

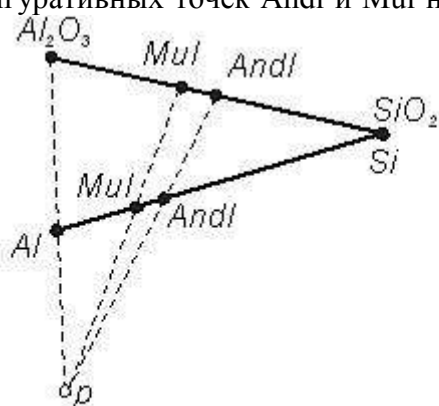


Рис.3.6. Проекционное соответствие координатных точек диаграмм $Al_2O_3 - SiO_2$ и $Al - Si$.

Можно показать (см. Коржинский, 1957, 1972), что изменение единичных количеств графически выражается в проективном преобразовании диаграммы. В качестве примера на рис. 3.6 показано проективное соответствие диаграмм $Al_2O_3-SiO_2$ и $Al-Si$. Для того чтобы провести проективное преобразование бинарной барицентрической диаграммы, необходимо кроме положения

какой-либо одной (единичной или масштабной) точки. Обозначим на обеих диаграммах (рис. 3.6) фигуративную точку андалузита, которую примем единичной. Совместим затем координаты SiO_2 и проведя линии через координатные точки Al_2O_3 и Al и через единичные точки Andl, получим на их пересечении центр проективного преобразования P. Любые точки диаграммы $Al-Si$ и $Al_2O_3-SiO_2$ будут находиться в проективном соответствии, если они лежат на луче, проходящем через центр проективного преобразования. Так, нанеся на диаграмме $Al-Si$ фигуративную точку Mul и проведя через нее из центра P луч, на пересечении луча с осью $Al_2O_3 - SiO_2$ получим соответствующую точку Mul на этой диаграмме.

Поскольку проективное преобразование равносильно изменению единичных количеств компонентов, в анализе парагенезисов нередко используют графические проективные методы преобразования бинарных диаграмм. Например, для того чтобы изобразить промежуточные составы плагиоклазов ряда альбит-анортит в системе $CaO-Al_2O_3$, значительно проще, чем вычислять все составы, воспользоваться проективным преобразованием диаграммы анортит-альбит.

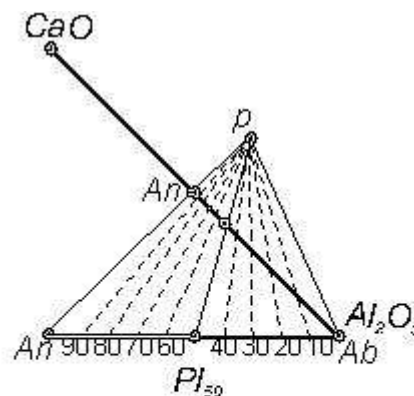


Рис.3.7. Графическое нанесение составов плагиоклазов на диаграмму $CaO-Al_2O_3$ путем проективного преобразования.

которая построена путем пропорционального нанесения отрезков. Для этой цели (рис. 3.7) совместим координатные точки Ab на обеих диаграммах, нанесем на координатных отрезках, расположенных под углом друг к другу, координатную точку, отвечающую составу An₁₀₀, и любую единичную точку, например состав Pl₅₀. Проведя через точки An₁₀₀ и Pl₅₀ лучи, на пересечении их получим центр проективного преобразования Р. Теперь, разбив отрезок Ab-An на любое число равных частей (например, на 10) и проводя из центра Р через эти точки лучи, получим на пересечении с диаграммой CaO-Al₂O₃ искомые фигуративные точки плагиоклазов промежуточного состава (через 10 мол.% An).

Проективному преобразованию могут быть подвергнуты трех- и четырехкомпонентные диаграммы. Но уже в случае трехкомпонентных диаграмм графические построения достаточно сложны, так что проще оказывается построить новую диаграмму с измененными единичными количествами компонентов.

При физико-химическом анализе парагенезисов нередко появляется потребность перейти от диаграмм состав-парагенезис с одними, более общими, координатами к другим, более частным, и наоборот. Например, из диаграммы SiO₂-MgO-NaO выделить и рассмотреть особо диаграмму с координатными вершинами кварц-форстерит-волластонит. Для того чтобы сохранить при этом прежнее положение фигуративных точек, необходимо сохранить единичные количества компонентов.

На [рис. 3.8, I](#) приведена диаграмма состав-парагенезис одной из минеральных фаций в координатах SiO₂-CaO-MgO, где выделен треугольник новой диаграммы состав-парагенезис: кварц-форстерит-волластонит. Единичным количеством диаграммы SiO₂-Na₂O-MgO является 1 моль окисла. Координаты энстатита: 1/2 MgO + 1/2 SiO₂ = 1/2 MgSiO₃; диопсида: 1/4 MgO + 1/4 CaO + 2/4 SiO₂ = 1/4 CaMgSi₂O₆, форстерита: 2/3 MgO + 1/3 SiO₂ = 1/3 Mg₂SiO₄, волластонита 1/2 CaO + 1/2 SiO₂ = 1/2 CaSiO₃. Нетрудно заметить, что в этом случае число катионов в каждой фазе на диаграмме также как и координатных окислах одно и то же и равно единице.

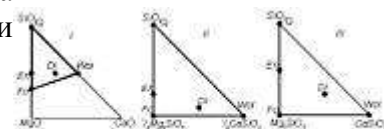


Рис. 3.8. Преобразование диаграммы состав-парагенезис в координатах SiO₂-CaO-Al₂O₃ (I) с сохранением единичных количеств в координатах 1/2 MgSiO₃-1/4 CaSiO₃-1/2 SiO₂ (II) и без сохранения таковых в координатах Mg₂SiO₄-CaSiO₃-SiO₂ (III)

Для того чтобы на диаграмме кварц-форстерит-волластонит фигуративные точки энстатита, диопсида и других минералов сохранили свое прежнее положение, единичным количеством новой диаграммы также должен остаться 1 моль окисла и в качестве координат необходимо взять SiO₂ = 1/3 Mg₂SiO₄ - 1/2 CaSiO₃, т.е. построить диаграмму в эквивалентных количествах. Такая диаграмма представлена на [рис. 3.8, II](#). В соответствии ее исходной легко убедиться, определив координаты какой-либо точки. Например, координаты энстатита:

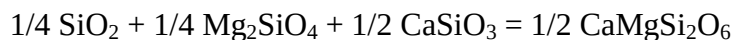
$$1/2 \text{ MgSiO}_3 = 1/4 \text{ SiO}_2 + 3/4 (1/3 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4),$$

координаты диопсида:

$$1/4 \text{ CaMgSi}_2\text{O}_6 = 1/8 \text{ SiO}_2 + 3/8 (1/3 \text{ CaMgSi}_2\text{O}_6) + 4/8 (1/2 \text{ CaSiO}_3)$$

Вследствие отмеченных свойств рационально в общем случае (т.е. если мы не преследуем какие-либо специальные цели) всегда строить диаграммы состав-парагенезис в эквивалентных количествах, т. е. принимая за единичное количество один грамм-атом катиона, как это и выполнено при построении [рис. 3.8, I, II](#). Для сравнения на [рис. 3.8, III](#)

приведена диаграмма $\text{SiO}_2\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-CaSiO}_3$, где в качестве единичных количеств взяты моли этих компонентов. Фигуративные точки минералов на этой диаграмме изменили свое положение в соответствии с новыми единичными количествами компонентов. Координаты энстатита на этой диаграмме $1/2 \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 1/2 \text{SiO}_2 = \text{MgSiO}_3$, диопсида:



Нетрудно видеть, что единичные количества молей минералов в этом случае различны в разных точках диаграммы, что создает дополнительные, обычно нежелательные осложнения диаграммы.

Проективные преобразования барицентрических координат в зависимости от пространственных соотношений центра проекции и фигуративных точек минералов могут привести к тому, что фигуративные точки, имевшие положительные координаты, будут иметь после преобразования либо другие положительные координаты, либо отрицательные координаты, либо, наконец, будут спроектированы в бесконечность.

Декартовы и смешанные координаты

Проективное преобразование диаграммы бинарной системы MgO-SiO_2 , выполненное таким образом, что координатная точка MgO удалена в бесконечность, представлено на рис. 3.9. Обратим внимание на следующее. До преобразования положение фигуративных точек на диаграмме (горизонтальный отрезок на рис. 3.9) определялось

барицентрическим отношением $\frac{\text{MgO}}{\text{MgO} + \text{SiO}_2}$, выражающим мольную (или весовую) долю компонента. После преобразования мерой новой диаграммы (вертикальный отрезок на рис. 3.9) стало иное отношение выражающее количество компонента MgO , приходящееся на постоянное количество компонента SiO_2 . Для построения диаграммы системы MgO-SiO_2 в координатах MgO/SiO_2 необходимо установить масштаб новых диаграмм, т.е. величину

единичного отрезка $\frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} = 1$, которая в общем-то произвольна (из рис. 3.9 видно, что это связано с положением центра проектирования Р).

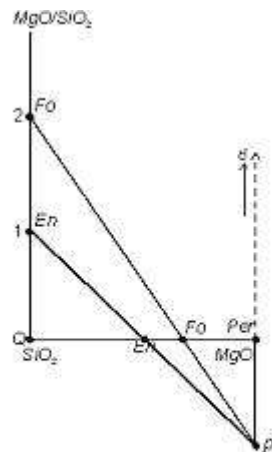


Рис. 3.9. Проективное преобразование барицентрической диаграммы MgO-SiO_2 в эквивалентную диаграмму в декартовых координатах.

Новый способ изображения составов относится к **декартовым координатам**, отражающим в общем случае ортогональную систему изображения, каждая координатная ось которой представляет независимый параметр. Декартова система координат широко применяется в физико-химическом анализе парагенезисов при построении диаграмм в зависимости от величин интенсивных параметров, при построении различных концентрационных диаграмм, когда нужно выразить зависимости концентраций или содержания компонентов, наконец, при построении диаграмм состав-парагенезис в том случае, когда следует более рельефно выразить изменение по фазам содержания каких-либо компонентов.

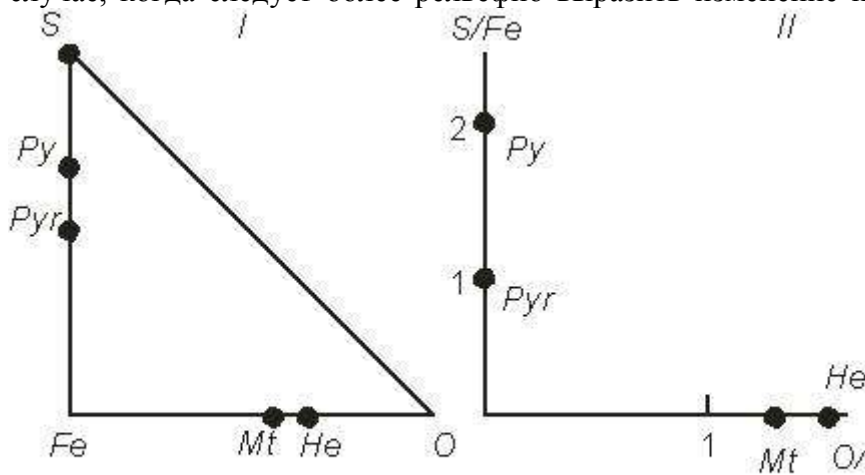


Рис. 3.10. Диаграммы составов части системы $Fe-S-O$ в барицентрических (I) и декартовых координатах (II).

На рис. 3.10 приведена диаграмма состав-парагенезис системы $Fe-S-O$, построенная в барицентрических (рис. 3.10, I) и декартовых (рис. 3.10, II) координатах.

В физико-химической петрологии часто используется и смешанная система координат, когда,

например, абсцисса - это барицентрическая координата, а ордината - декартовая. Такие смешанные координаты употребляются для построения диаграмм зависимости фазовых равновесий от интенсивных и экстенсивных параметров, например $T-x$, $p-x$, $\mu-x$ диаграммы. Применяются смешанные координаты и для диаграмм состав-парагенезис, если возникает необходимость отчетливо отобразить содержание каких-либо компонентов.

Об изображении многокомпонентных составов

Наглядное графическое изображение многокомпонентных составов вызывает существенные затруднения. Одна из причин широкого применения барицентрических координат в графическом анализе состоит, в частности, в том, что в этих координатах на единицу понижается размерность (s) графического образа системы. Так, составы бинарной системы ($k=2$) изображаются линией ($s=1$), составы тройной системы ($k=3$) - треугольником на плоскости ($s=2$), составы четверной системы ($k=4$) - тетраэдром в трехмерном ($s=3$) пространстве. Соответственно, в принципе, можно было бы изобразить составы пятикомпонентной системы ($k=5$) пентагоном в четырехмерном ($s=4$) пространстве, составы шестикомпонентной ($k=6$) системы - гексаэроидом в пятимерном ($s=5$) пространстве и т.д. вплоть до системы из n компонентов, которая может быть представлена фигурой с n вершинами (называемой симплексом) в пространстве $n-1$ измерений.

Однако даже тетраэдр состав-парагенезис оказывается достаточно сложным для графического анализа, а изображение более многомерных фигур с независимыми компонентами просто невозможно в трехмерном пространстве. Поэтому соответствующие геометрические образы в физико-химическом анализе заменяются различными проекциями на плоские ($s=2$) грани многогранника. Ограничимся рассмотрением только простейших, наиболее употребительных проекционных преобразований тетраэдра

составов. Для знакомства с более сложными преобразованиями следует обратиться к специальной литературе (Коржинский, 1973; Четверухин, 1953; Перельман, 1965). Простейшей проекцией тетраэдра составов является сумма проекций его на четыре стороны из противоположных вершин. Такое преобразование выполнено на рис. 3.11- 3.13, где на рис. 3.11 изображен тетраэдр составов в системе $abcd$ с фазами $A, B, C, D, AD, B_2D, BD_2, CD, BCD$ и A_2BCD , на рис. 3.12 продемонстрировано проектирование фазовых фигуративных точек тетраэдра из вершины d на сторону тетраэдра abc и на рис. 3.13 показаны все четыре проекции рассматриваемого тетраэдра составов на четыре его стороны из противоположных вершин. Выполненные построения элементарны, поэтому ограничимся двумя резюмирующими замечаниями.

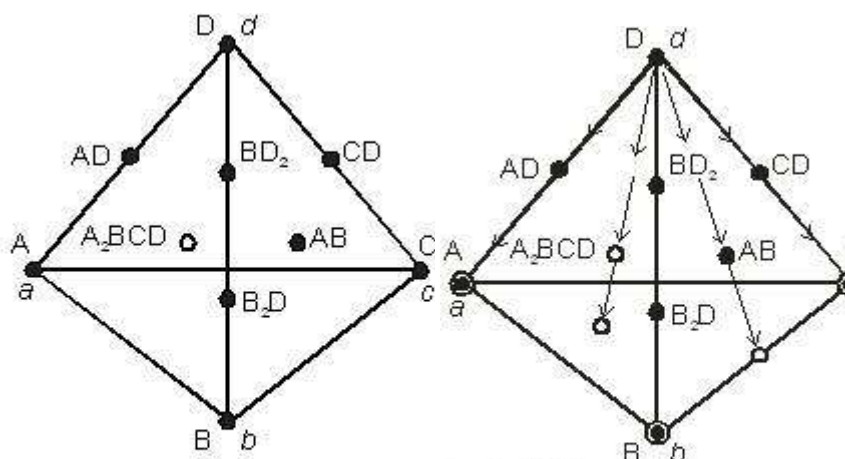


Рис. 3.11. Тетраэдр составов в системе $abcd$ с фазами $A, B, C, D, AD, B_2D, BD_2, CD, BCD$ и A_2BCD

Рис.3.12. Проектирование тетраэдра составов системы $abcd$ на сторону Abc из вершины $d(D)$.

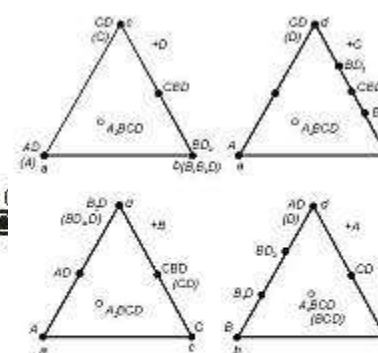


Рис 3.13. Четыре проекции тетраэдра составов системы abc стороны тетраэдра из противоположных вершин. В скобках обозначены фазы, фигуративные точки которых перекрываются фигуративными точками других фаз, расположенных ближе к центру проекции. Знаком плюс (+D, +C) обозначены избыточные фазы, из фигуративных точек которых осуществлялось проектирование

1. Число проекций, необходимое для отображения всех фазовых ассоциаций тетраэдра, зависит от числа и состава фаз, поскольку каждая проекция характеризуется своей областью "перекрывания" составов. В рассмотренном примере оказалось необходимым использовать все четыре проекции. Однако может случиться, что и четырех проекций будет недостаточно для изображения всех фазовых ассоциаций тетраэдра. Это случится, если несколько фаз образуют промежуточные по составу соединения со всеми четырьмя компонентами системы. В таком случае четырехфазовые тетраэдры, расположенные внутри общего тетраэдра при проектировании могут оказаться полностью перекрыты внешними фазовыми тетраэдрами. Для таких тетраэдров состава приходится использовать более сложные проекции или способы изображения.

2. Рассмотренная операция проектирования тетраэдра на сторону из противоположающей вершины выражает по существу две аналитические операции. Во-первых, исключение компонента, расположенного в этой вершине, из числа компонентов, определяющих положение фигуративных точек на диаграмме. Во-вторых, содержание этого "исключенного" компонента становится избыточным по отношению к другим компонентам, т.е. из возможных фаз промежуточного состава на проекции будут изображены только фазы с максимальным содержанием этого "исключенного" избыточного компонента. Нетрудно убедиться, что фигуративными точками фаз с максимальным содержанием избыточного компонента будут перекрыты фигуративные точки других фаз, если соотношение других компонентов у них одинаково (см. рис. 3.11-3.12).

Среди других способов изображения четырехкомпонентных составов употребляется проекция трехгранной призмы, где один из компонентов изображен в декартовых координатах, на две или три стороны призмы. Такой способ удобен, когда некоторые компоненты образуют ограниченное число фаз промежуточного состава. В качестве примера нами приведена диаграмма составов части системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, которая на рис. 3.14 показана в виде трехгранной призмы с барицентрическим основанием $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и

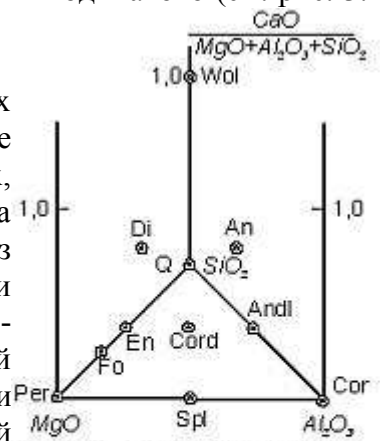
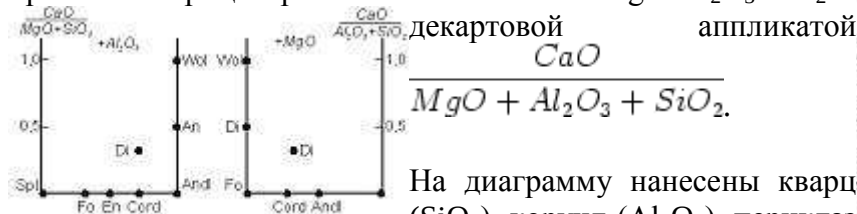


Рис. 3.14. Диаграмма составов части системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в смешанных координатах: барицентрическое основание $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и декартовская аппликата $\text{CaO}/(\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$

На диаграмму нанесены кварц (SiO_2), корунд (Al_2O_3), периклаз (MgO), форстерит (Mg_2SiO_4), энстатит (MgSiO_3), диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), волластонит (CaSiO_3), андалузит (Al_2SiO_5), анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и шпинель (MgAl_2O_4). Напомним, что фазы, расположенные на сторонах, ребрах и внутри призмы (хотя последних и нет на рис. 3.14), имеют две координаты: барицентрическую (определяемую соотношением $\text{MgO}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$) и декартову (определяемую отношением $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$).

Естественно для более простых составов, расположенных на гранях и ребрах призмы эти соотношения упрощаются. Например для диопсида: $\frac{1}{3} \text{CaO} + \frac{2}{3} \text{SiO}_2$ координаты барицентрическая $\frac{1}{3} \text{MgO} + \frac{2}{3} \text{SiO}_2$ и декартова $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO} + 2\text{SiO}_2} = \frac{1}{3}$; для волластонита CaOSiO_2 , соответственно: 1SiO_2 и $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1$. Это наглядно можно видеть на проекциях призмы составов на грани из вершин треугольника

основания: $(+ \text{Al}_2\text{O}_3) \text{MgO} + \text{SiO}_2$ - $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ и $(\text{MgO}) \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - см. рис. 3.15. Происходящие при проектировании преобразования в случае выбранной простой диаграммы легко представить себе графически, проведя из вершин Al_2O_3 и MgO проектирующие прямые через все фазы диаграммы. Так в проекции $(+ \text{Al}_2\text{O}_3)$ в

координатах $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ - $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ фигуративная точка шпинели будет иметь координату 1MgO , фигуративная точка анортита обозначается барицентрической

координатой 1SiO_2 и декартовой $\frac{\text{CaO}}{2\text{SiO}_2} = \frac{1}{2}$ и т.д. (рекомендуется для практики вычислить координаты всех фаз на диаграмме составов и ее проекциях).

В специальных случаях применяются более сложные проективные преобразования диаграмм. На один из таких примеров мы укажем немного ниже. На практике чаще, и всегда в случае сложных многофазовых диаграмм, графические проекционные преобразования заменяют построением диаграмм в новых координатах.

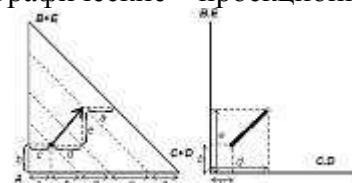


Рис. 3.16. Изображение пятикомпонентного состава векторным методом В.Н. Лодочникова (I) и Е.С. Федорова (II).

Кроме метода проекций для изображения многокомпонентных составов используются векторные способы. Суть этих методов состоит в том что кроме положения фигуративной точки для определения содержания компонентов используются длина и наклон одного или нескольких векторов из этой точки. Основная система координат при этом может быть барицентрическая (метод В.Н. Лодочникова) или декартова (метод Е.С. Федорова. На рис. 3.16 показано изображение пятикомпонентного состава $N=aA + bB + cC + dD + eE$ по методу В.Н. Лодочникова (I) и Е.С. Федорова (II). Нетрудно видеть, что при изображении по методу Лодочникова в координатные вершины треугольника помещаются дополнительные (сверх трех) компоненты, а длина и наклон вектора позволяет определить их количества. При изображении по методу Федорова по абсциссе и ординате откладываются величины отрезков, пропорциональные содержанию компонентов B, C, D, E, а содержание компонента A получаем аналитически: $aA = 100 - (bB + cC + dD + eE)$.

Векторные диаграммы, построенные таким образом, что все координатные отрезки пропорциональны содержаниям на одно и то же единичное количество, как показано Д.С. Коржинским (1957, 1973), обладают всеми свойствами барицентрических диаграмм. К ним полностью применимы графические и аналитические способы преобразования, хотя они, естественно, представляют известные сложности.

Кроме рассмотренных способов изображения многокомпонентных составов в физико-химическом анализе используются, как мы отмечали, и более специальные методы: проекции многомерных фигур, спиральные координаты, сочетание аналитических и графических методов, сочетание различных графических методов. В качестве примера последнего можно привести известные диаграммы А.Н. Заварицкого, где фигуративная точка состава изображается в виде проекции на две стороны тетраэдра ABCS: ASB и CSB, где $aA + bB + cC + sS = 100$ - главные петрохимические характеристики изверженной породы. Кроме того, каждая проекция содержит самостоятельную дополнительную векторную характеристику, отражающую более второстепенные петрохимические особенности изверженной породы.

Несмотря на различные ухищрения исследователей при изображении многокомпонентных составов в виде проекций, векторов или в различных специальных координатах теряется главное достоинство диаграмм - простота и наглядность графических изображений и преобразований. Поэтому более удачным оказался предложенный Д.С. Коржинским способ понижения размерности диаграмм путем выделения групп компонентов, различающихся режимом и ролью при образовании различных минеральных ассоциаций, горных пород и руд.

Построение и анализ диаграмм состав-парагенезис

Выделение компонентов

Как отмечалось в главе 2, компоненты в физико-химическом анализе определяются как индивидуальные вещества, которые, будучи взяты в наименьшем количестве, достаточны

для описания всех фаз системы. Это гибкое определение отражает тот факт, что в зависимости от конкретных реакций и преобразований в системе наименьшие химические составные части этих процессов могут быть различными. Например, при описании замещения калиевого полевого шпата (KAlSi_3O_8) альбитом ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) в качестве компонентов следует принять K , Na и AlSi_3O_8 , что отражает особенности этого процесса, протекающего по типу ионообменной реакции с сохранением неизменного состава структуры минерала. При рассмотрении системы, сложенной альбитом, калиевым полевым шпатом, кварцем (SiO_2), андалузитом (Al_2SiO_5) и мусковитом ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), в качестве компонентов должны быть взяты окислы, поскольку "элементарными" составными частями, необходимыми для образования всех фаз системы, являются в данном случае окислы. Выражение компонентов в виде окислов наиболее часто применяется в физико-химическом анализе парагенезисов, что отражает ту обычную степень дезинтеграции вещества, которая принимается при описании процессов природного минералообразования. Следует подчеркнуть, что в присутствии растворов - обычной среды минералообразования в природе - компоненты существуют и переносятся, конечно, не в виде простых окислов, а в более сложной форме в виде солей, гидроокисей, кислот и т.д., которые к тому же в различной степени диссоциированы в растворе. Важно отметить также, что концентрации или активности конкретных ионных форм не являются в общем случае независимыми параметрами, они определяются кислотностью и составом раствора, температурой (от которой зависят константы диссоциации) и т.д., а в качестве независимых компонентов выступают окислы, образующие с раствором те или иные ассоциированные или диссоциированные соединения. Например, реально протекающая реакция мусковитизации альбита



твердое раствор твердое раствор

кроме специальных случаев (зависимости от pH и подобных) записывается в "оксидной" форме



Наконец, во всех случаях, когда в системах происходят процессы окисления или восстановления в качестве независимых компонентов должны быть выбраны элементы, потому что процессы окисления-восстановления реализуются в природных процессах чаще всего за счет участия кислорода, который входит в "элементарную" составляющую часть системы.

Кроме выбора форм компонентов существенным для парагенетического анализа является разделение компонентов в соответствии с их термодинамическим режимом и ролью, которую они играют в различных природных и экспериментальных процессах. Это подразделение, предложенное Д.С. Коржинским (1957), с небольшими дополнениями выглядит следующим образом.

А. Вполне подвижные компоненты (в.п.к.), режим которых в природных и экспериментальных процессах определяется интенсивными факторами состояния и которые не влияют на число фаз в системе. Присутствие вполне подвижных компонентов не влияет на размерность диаграмм в экстенсивных параметрах (например, диаграмм состав-парагенезис). Напротив, каждый вполне подвижный компонент требует независимой координаты на диаграммах в интенсивных параметрах, если, конечно, его

вариации вызывают изменение фазовых соотношений. Вполне подвижные компоненты удобно разделять на две группы: **виртуальные вполне подвижные компоненты**, к которым относятся такие вполне подвижные компоненты, изменение факторов состояния которых вызывает изменение фазового состава и парагенезисов в системе, и **индифферентные вполне подвижные компоненты**, изменение факторов состояния которых не влияет на фазовые соотношения в системе. Очевидно, что при физико-химическом анализе парагенезисов индифферентные вполне подвижные компоненты могут быть опущены и соответственно понижена размерность диаграмм в интенсивных параметрах.

Б. Инертные компоненты, режим которых в природных и экспериментальных процессах характеризуется экстенсивными параметрами - их массой или содержанием в системе и которые определяют число фаз в системе. Среди инертных компонентов в соответствии с их ролью в образовании минералов, горных пород и руд можно выделять следующие группы.

1. Из числа инертных компонентов должны быть исключены **компоненты-примеси**, которые не образуют самостоятельных фаз. Например, MnO , BaO в гранитоидах, рассеянные компоненты в рудах и т.д. - все они присутствуют в виде незначительной примеси к главным компонентам минералов. При построении диаграмм состав - парагенезис их содержанием можно пренебречь, хотя при ином подходе (см. ниже) распределение компонентов-примесей между минералами служит важным индикатором условий минералообразования.

2. **Изоморфные компоненты**, к которым относятся компоненты, образующие в пределах данных пород непрерывную изоморфную серию, так, что они могут быть объединены в один компонент. Например, MgO и FeO в гранитоидах, где они образуют изоморфную группу, входящую в состав всех темноцветных минералов, причем эта группа может рассматриваться как один - изоморфный - компонент $(Mg, Fe)O$, потому что изменение соотношений MgO и FeO не приводит к появлению новых фаз, а вызывает только изменение железистости темноцветных минералов. Нетрудно видеть, что введение изоморфных компонентов уменьшает число независимых экстенсивных параметров и соответственно размерность диаграммы. Заметим, что выделение изоморфных компонентов всегда подразумевает конкретные парагенезисы и если, например, для гранитоидов и контактовых роговиков объединение MgO и FeO в один компонент $(Mg, Fe)O$ вполне обоснованно, то для парагенезисов основных и ультраосновных пород, основных кристаллосланцев это сделать нельзя, поскольку MgO и FeO ведут себя как независимые компоненты, обуславливая существование индивидуальных фаз.

3. **Обособленные компоненты** - к ним относятся компоненты, образующие индивидуально или совместно с другими компонентами отдельные самостоятельные фазы; в других фазах обособленные компоненты могут присутствовать только как примесь. Например, обычные акцессорные минералы гранитоидов, в этом случае компонент TiO_2 индивидуально образует фазу - рутил или совместно с кальцием и кремнеземом - сфен; компонент ZrO_2 совместно с кремнеземом - циркон, и т.д. В других минералах гранитоидов Ti , Zr , присутствуют только как примеси.

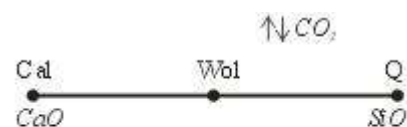
4. **Избыточные компоненты** - это такие компоненты, которые составляют существенную составную часть всех или некоторых фаз системы и присутствуют в ней в виде отдельных фаз, сложенных данными компонентами или в сочетании с другими вполне подвижными компонентами. Например, в гранитоидах SiO_2 может быть представлен как избыточный компонент, поскольку все минералы и парагенезисы насыщены кремнеземом, кремнезем

слагает существенную часть пород и образует самостоятельную "избыточную" фазу - кварц. Обратим внимание на то, что при выделении избыточного компонента из общего числа парагенетических ассоциаций обособляется определенная группа, объединенная признаком сосуществования в равновесии с этим избыточным компонентом присутствующем в виде отдельной фазы. Эту фазу или минерал удобно и называть избыточной фазой или минералом. Выделение избыточной фазы, как уже упоминалось, равносильно преобразованию диаграммы составов путем проекции из фигуративной точки избыточной фазы на другие геометрические элементы диаграммы (см. выше рис. 3.11-3.13, 3.15, где были рассмотрены такие проективные преобразования).

5. Виртуальные инертные компоненты - основные инертные компоненты системы, соотношения между которыми определяют главные особенности минерального состава и парагенезисов в данной минеральной фации или равновесном ансамбле фаз, т.е. при определенных значениях интенсивных параметров системы.

Предложенное разделение компонентов, направленное на уменьшение размерности диаграмм и упрощение графического образа изучаемой минеральной ассоциации, по существу представляет собой достаточно углубленный анализ геохимического режима компонентов и их роли в формировании данной минеральной ассоциации, характеризующей определенную группу горных пород, руд или более обширные геологические серии. Построение диаграммы состав-парагенезис отражает результаты этого исследования.

Построение и анализ диаграммы состав-парагенезис для контактовых роговиков



Построим диаграмму состав-парагенезис для высокотемпературной (пироксеновой) фации контактовых роговиков и рассмотрим на этом примере главные приемы разделения компонентов, построения и анализа диаграмм.

Геологический образ: зона высокотемпературного контактового ореола гранитоидов (в широком понимании термина), в пределах которой расположена толща слоистых разнообразных по составу - карбонатных, терригенных и вулканогенных - вмещающих пород.

Рассмотрим первоначально наиболее простые по составу кремнистые доломитовые известняки. Минеральный состав этих пород в зоне контактового метаморфизма: кальцит (Cal), волластонит (Wol), диопсид (Di) и кварц (Q). Наблюдая под микроскопом парагенетические ассоциации, легко убедиться, что они представлены в кремнистых известняках $Q + Wol$, $Wol + Cal$; в доломитовых кремнистых известняках прибавляется диопсид: $Q + Wol + Di$, $Di + Wol + Cal$.

Определим инертные и вполне подвижные компоненты. Для кремнистых известняков общее число компонентов (k) равно трем: CaO , SiO_2 , CO_2 ; число фаз $r = 2$, правило фаз $r_{T,p,m} = k_i$, и, следовательно, $k_i = 2$. Напомним, что каждый инертный компонент, независимым параметром для которого является масса или содержание в породе, обуславливает существование отдельной фазы. Эта фаза сложена этим компонентом индивидуально или вместе с другими инертными и (или) вполне подвижными компонентами, а количество этой фазы определяется содержанием этого инертного компонента. Для парагенезиса $Q + Wol$ очевидно, что инертными компонентами будут SiO_2 и CaO , количество которых определяет соответственно количество Q и Wol . Для

парагенезиса $Wol + Cal$, естественно, инертными компонентами остаются SiO_2 и CaO , а CO_2 представляет вполне подвижный компонент.

Обратим внимание на следующие два важных замечания. Одним из признаков вполне подвижного поведения компонента является нерегулярность его содержания в различных парагенезисах. Его содержание в породе зависит от других факторов: от содержания инертных компонентов, от внешних условий ($T, p, \mu_{в.п.к.}$). Поэтому, сопоставляя парагенезисы $Q + Wol$ и $Wol + Cal$, можно видеть, что смена парагенезисов вызвана закономерным изменением соотношения CaO и SiO_2 , а CO_2 появляется только в одном минерале - кальците - в силу того, что при T, p, μ_{CO_2} , характеризующих условия метаморфизма этих пород, кальцит служит той стабильной фазой, в которой может индивидуально присутствовать инертный CaO (в других условиях вместо кальцита мог бы быть, например, портландит $Ca(OH)_2$). В то же время заметим, что если бы наблюдалась только ассоциация $Wol + Cal$, изолированная от других ассоциаций, решить вопрос о режиме CaO и CO_2 было бы невозможно, так как оба компонента слагают кальцит, а содержание кальцита формально может определяться и количеством CO_2 и количеством CaO , присутствующей в породе. Такую "невозможность" установления режима компонентов по отдельным изолированным парагенезисам следует иметь в виду.

Второе замечание. Хотя каждый инертный компонент обязательно обуславливает существование отдельной фазы, состав фазы, связанной с данным инертным компонентом, может быть различным в разных парагенезисах, отличающихся содержанием инертных компонентов. В рассматриваемом примере в парагенезисе $Q + Wol$ волластонит фиксирует количество инертного CaO , а в парагенезисе $Wol + Cal$ - количество волластонита уже определяется количеством инертного кремнезема.

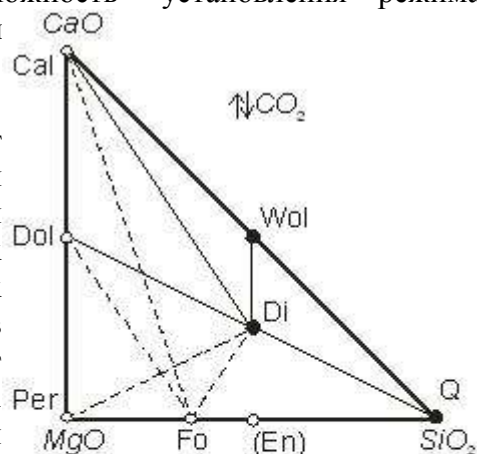


Рис. 3.18. Диаграмма состав-парагенезис для высокотемпературных роговиков по кремнистым доломитовым известнякам. Сплошные линии соединяют рассмотренные парагенезисы, пунктирные обозначают возможные парагенезисы в существенно магниальной части системы.

В метаморфизованных доломитовых известняках кроме рассмотренных минералов присутствует диопсид - единственная фаза, в которой содержится магний. Появление диопсида фиксирует количество инертного магния, в чем легко убедиться, сопоставляя различные по магниальности кремнистые известняки.

Построим диаграммы состав-парагенезис для рассмотренных примеров. На рис. 3.17 показана диаграмма состав-парагенезис бинарной системы $CaO-SiO_2$, представляющая контактовые роговики по кремнистым известнякам. Парагенезисы роговиков по кремнистым доломитовым известнякам показаны на рис. 3.18. сплошными линиями. Эти линии, соединяющие на диаграмме состав-парагенезис сосуществующие и находящиеся в равновесии фазы или минералы, называются коннодами. На рис. 3.18 таких коннод (сплошные линии) пять: $Cal + Di$, $Wol-Di$, $Di-Q$ и две, совпадающие со стороной треугольника: $Cal-Wol$ и $Q-Wol$. На рис. 3.17 - только две последние конноды, совпадающие с координатным отрезком.

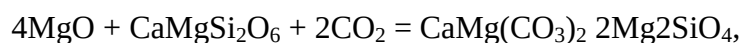
Существуют два правила, соблюдение которых обязательно для диаграмм состав-парагенезис. Первое - правило составов: состав каждой из изображенных на диаграмме фаз должен полностью слагаться из обозначенных на диаграмме компонентов. Второе - правило коннод: конноды на диаграмме состав-парагенезис пересекаться не могут.

Правила эти достаточно очевидны. Действительно, если, допустим, автором диаграммы не обозначены все компоненты, слагающие данные парагенезисы (например, на рис. 3.17-3.18 не был бы показан вполне подвижный компонент: $\uparrow\downarrow \text{CO}_2$), то возникают сомнения в соответствии правилу фаз, в определении режима компонентов и такая диаграмма не обладает необходимой строгостью. Пересечение коннод невозможно по самой сути диаграмм: конноды соединяют парагенезисы минералов, пересечение коннод означает сосуществование взаимоисключающих парагенезисов, т.е. отражает неравновесные, непарагенетические ассоциации.

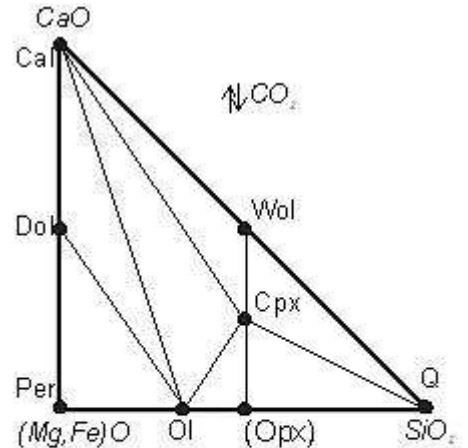
Рассмотренная диаграмма состав-парагенезис для метаморфизованных доломитовых кремнистых известняков в общем-то элементарна. Но эта диаграмма побуждает нас к дальнейшему исследованию. Возникает вопрос: какими парагенезисами представлены контактовые роговики той же минеральной фации, но возникшие по кремнистым доломитам или существенно магнезиально-силикатным породам? Изучение таких образований показывает, что в них обычно присутствуют доломит (Dol)- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, форстерит (Fo)- Mg_2SiO_4 , в определенных условиях периклаз (Per)- MgO . Эти минералы обозначены на рис. 3.18 полыми точками. Показан (в скобках) также и энстатит (En)- MgSiO_3 , для того чтобы исключить парагенезис $\text{Q} + \text{Fo}$, но энстатит в породах с избытком Ca никогда не встречается.

Соединим теперь коннодами минералы, сосуществующие в парагенезисах. В отличие от ранее рассмотренных парагенезисов Di с Cal , Wol и Q , где проведение коннод было в значительной мере формальной операцией (единственный вариант), в данном случае возможны взаимоисключающие парагенезисы: $\text{Cal} + \text{Fo}$ или $\text{Dol} + \text{Di}$, $\text{Dol} + \text{Fo}$ или $\text{Per} + \text{Di}$ (они показаны на рис. 3.18 пунктиром). Естественно, что в каждой минеральной фации возможно только единственное расположение, или, как обычно говорят, - триангуляция коннод, и конноды отражают наблюдаемые парагенезисы. Вместе с тем возможность взаимоисключающих парагенезисов подсказывает необходимость выяснения физико-химических условий их образования. Поскольку смена триангуляции диаграмм состав-парагенезис не может определяться экстенсивными параметрами, необходимым становится дальнейшее исследование зависимости парагенезисов от интенсивных факторов состояния.

Составив уравнения химических реакций, отвечающих смене рассматриваемых парагенезисов



можно убедиться, что протекание реакций связано с влиянием вполне подвижного компонента CO_2 . Увеличение химического потенциала CO_2 приводит к смене $\text{Per} + \text{Di} \rightarrow \text{Dol} + \text{Fo}$; $\text{Cal} + \text{Fo} \rightarrow \text{Dol} + \text{Di}$ и изменению триангуляции диаграмм состав-парагенезис, каждая из которых выступает как минеральная фация в зависимости от μ_{CO_2} . Поскольку $\mu_{\text{CO}_2} = f(p, T, a_{\text{CO}_2})$, смена парагенезисов и минеральных фаций указывает на определенное, хотя в данном случае и сложное (многозначное) изменение интенсивных факторов состояния системы, таких как температура, давление, активность углекислоты.



Продолжим рассмотрение диаграмм состав-парагенезис контактовых роговиков, усложняя набор независимых компонентов, что отвечает расширению области приложимости диаграмм к породам более разнообразного исходного состава.

Рис. 3.19. Диаграмма состав-парагенезис для высокотемпературных роговиков по кремнистым известнякам, доломитам и некоторым другим магнезиально-кремнистым породам. $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ - изоморфный компонент.

Наблюдения над минеральным составом апокарбонатных силикатных роговиков показывают, что обычно они сложены не чисто магнезиальными разностями минералов. В небольших количествах в диопсиде, форстерите и других минералах присутствует закисное железо в виде изоморфной примеси к MgO . Содержание железа, конечно, различно в разных минералах и разных породах, но изменение его содержания не приводит к появлению каких-либо дополнительных фаз. Такой режим MgO и FeO отвечает определению изоморфного компонента и $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ может быть выделен как один объединенный изоморфный компонент. На рис. 3.19 приведена диаграмма состав-парагенезис $\text{CaO} - (\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{SiO}_2$ (в отношении , на диаграмме представлена фация с парагенезисами $\text{Cal} + \text{Ol}$ и $\text{Ol} + \text{Dol}$).

В тех случаях, когда в кремнисто-карбонатных породах присутствует глинозем, т.е. исходные породы представлены известковыми сланцами, мергелями и т.д., в ассоциации с рассмотренными выше минералами всегда появляетсяgrossуляровый гранат. Легко убедиться, что количество граната всегда связано с количеством глинозема в породе; гранат, таким образом, фиксирует инертный режим глинозема. В результате для этой группы пород устанавливается инертное поведение CaO , $(\text{Mg, Fe})\text{O}$, SiO_2 и Al_2O_3 , вполне подвижное CO_2 . Диаграмма состав-парагенезис при четырех инертных компонентах, представленная тетраэдром состав-парагенезис, приведена на рис. 3.20. Диаграмма построена в эквикационных количествах (которым для глинозема является $1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$). Для удобства нанесения составов взят равнобедренный тетраэдр (ребра при вершине SiO_2 равны), а для более наглядного представления пространственных соотношений тетраэдр развернут стороной $(\text{Mg,Fe})\text{O} - 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ к читателю (на этой стороне не будет фигуративных точек минералов) и конноды, соединяющие grossуляр с другими фазами, показаны пунктирными линиями. Нетрудно видеть, что grossуляр, располагаясь на грани $\text{SiO}_2 - 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ может ассоциировать со всеми трехфазовыми парагенезисами треугольники составов $(\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, образуя парагенезисы (прослеживая их от вершины SiO_2 к вершине $(\text{Mg, Fe})\text{O}$):

1. $\text{Gros} + \text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Q}$, 2. $\text{Gros} + \text{Opx} + \text{Cpx} + \text{Ol}$, 3. $\text{Gros} + \text{Cpx} + \text{Ol} + \text{Cal}$, 4. $\text{Gros} + \text{Ol} + \text{Cal} + \text{Dol}$, 5. $\text{Gros} + \text{Ol} + \text{Per} + \text{Dol}$, и (от вершины SiO_2 к CaO): 6. $\text{Gros} + \text{Q} + \text{Cpx} + \text{Wol}$, 7.

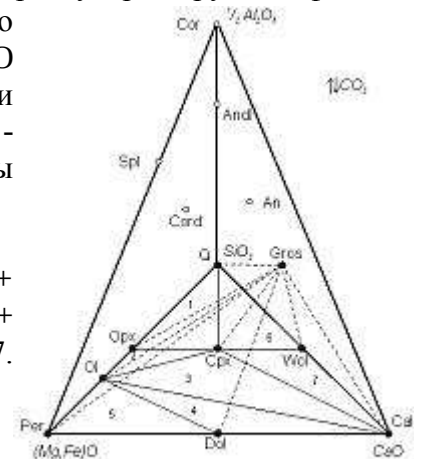


Рис. 3.20. Тетраэдр состав-парагенезис для силикатных известняков и апокарбонатных известняков роговиков, содержащих глинозем. Силликатные гранаты - трехфазовые парагенезисы $(\text{Mg,Fe})\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 3.19). Пунктирные линии - другие возможные фазы контактового парагенезиса в породах этого состава.

Gros + Cpx + Wol + Cal (на рис. 3.20 эти парагенезисы обозначены арабскими цифрами).

Приведенная диаграмма дает возможность рассмотреть не только парагенезисы известковых и доломитовых сланцев и мраморов (минералы этих пород показаны на диаграмме сплошными точками). Она охватывает значительно больший диапазон исходных составов пород, включая пелитовые сланцы, различные вулканогенные образования и промежуточные разности. В результате изучения метаморфических производных этих пород можно убедиться, что в зависимости от исходного состава, дополнительно к рассмотренным в них, встречаются такие минералы, как анортит (An) - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, гиперстен (Opx) - $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_2$, кордиерит (Cord) - $(\text{MgFe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_8$, шпинель (Spl) - MgAl_2O_4 , андалузит (Andl) - Al_2SiO_5 (эти минералы показаны на рис. 3.20 полыми точками). Тщательное исследование соотношений минералов позволит выявить минеральные парагенезисы и показать их, проводя соответствующие конноды на диаграмме состав-парагенезис. Одна из широко распространенных минеральных фаций контактовых роговиков представлена на рис. 3.21 и 3.22. На рис. 3.21 показаны трехфазовые парагенезисы, отвечающие четырем граням тетраэдра (они обозначены сплошными линиями, а для грани, обращенной к читателю $1/2 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ - пунктиром). Эти трехфазовые треугольники образуют с фазами, расположенными на противоположных гранях, четырехфазовые парагенетические ассоциации, которые в соответствии с правилом фаз ($n_{T,p,\mu} = k_i$) являются невариантными и изобразятся элементарными парагенетическими тетраэдрами внутри общего тетраэдра состав-парагенезис. Однако найти и отстроить их чисто графически практически невозможно, для этого следует аналитически (т.е. решая необходимые уравнения) выявить соотношения многих парагенетических элементов диаграммы: коннод, плоскостей, элементарных тетраэдров.

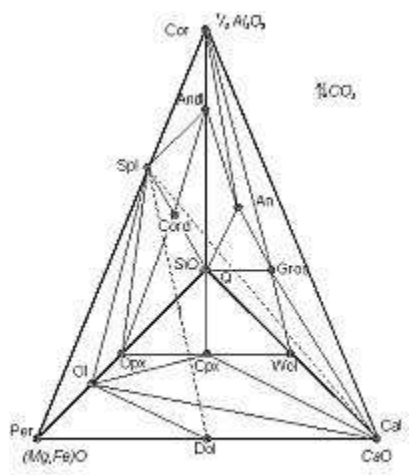


Рис. 3.21. Состав-парагенезис системы $\text{CaO}-(\text{Mg,Fe})\text{O}-\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$. Показаны трехфазовые парагенезисы минералов, расположенных на гранях тетраэдра (см. текст).

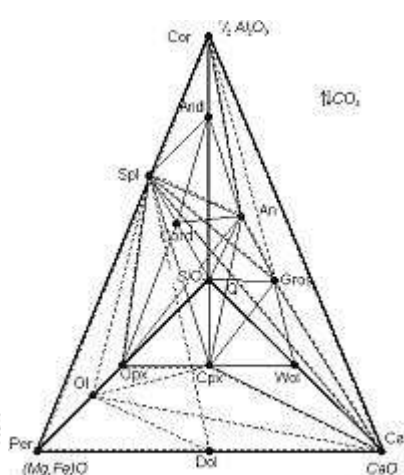


Рис. 3.22. Тетраэдр состав-парагенезиса системы $\text{CaO}-(\text{Mg,Fe})\text{O}-\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$. Обозначения в тексте.

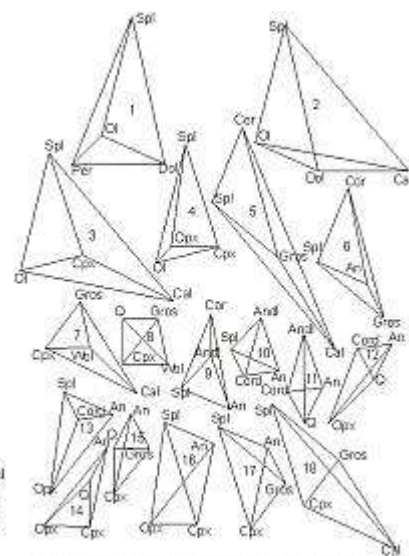


Рис. 3.23. Элементарные парагенетические тетраэдры, составленные по диаграмме состав-парагенезиса (рис. 3.22).

Рассмотрим это на примере выбранного тетраэдра составов, опираясь на тройные парагенезисы для граней тетраэдра, которые приняты нами на рис. 3.21. Построение - рис. 3.22 - проще всего начать с парагенезисов, занимающих краевое положение в тетраэдре, причем с таких, у которых основание тетраэдра составляет трехфазовая парагенетическая ассоциация и только одна фаза лежит вне этой грани. Так, например, очевидно, что шпинель с парагенезисами треугольной грани $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ образует парагенетические тетраэдры: 1. Gros + Opx + Cpx + Q, 2. Gros + Opx + Cpx + Ol, 3. Gros + Cpx + Ol + Cal, 4. Gros + Ol + Cal + Dol (здесь и в дальнейшем подчеркнуты фазы

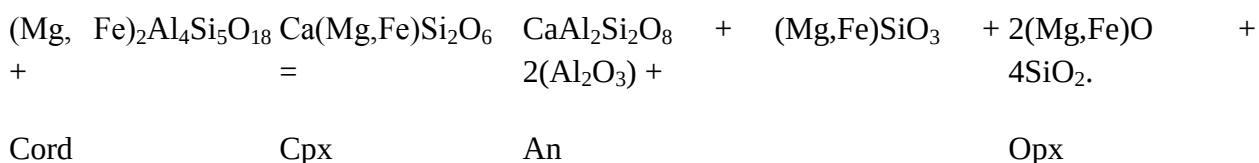
относящиеся к другим граням). На рис. 3.23 для надежности эти парагенетические тетраэдры построены обособлено под указанными номерами и в том же масштабе, как и на рис. 3.22. Краевое положение, но уже по отношению к грани $\text{CaO} - 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ занимают еще два парагенезиса со шпинелью: 5. $\text{Gros} + \text{Ol} + \text{Per} + \text{Dol}$ и 6. $\text{Gros} + \text{Q} + \text{Cpx} + \text{Wol}$.

Нетрудно построить по отношению к грани $(\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ два крайних парагенезиса с гроссуляром: 7. $\text{Gros} + \text{Cpx} + \text{Wol} + \text{Cal}$ и 8. $\text{Wol} + \text{Cpx} + \text{Q} + \text{Gros}$.

Парагенезисы анортита с трехфазовыми ассоциациями расположенными ближе к вершине $1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$ на грани $(\text{Mg, Fe})\text{O} - 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ также не вызывают сомнений: 9. $\text{Cor} + \text{Andl} + \text{Spl} + \text{An}$, 10. $\text{Andl} + \text{Spl} + \text{Cord} + \text{An}$ и 11. $\text{Andl} + \text{Cord} + \text{Q} + \text{An}$.

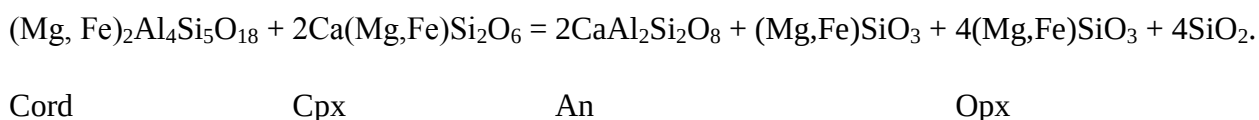
Построение остальных парагенетических тетраэдров графически не очевидно. Например, из расположения фигуративных точек фаз на диаграмме 3.22 далеко не ясно будет ли пересекаться возможная коннода $\text{Orx} + \text{An}$ с коннодами $\text{Spl} + \text{Cpx}$ либо $\text{Cord} + \text{Cpx}$, или другой пример: возможная коннода $\text{Gros} + \text{Spl}$ с другой возможной коннодой $\text{Cpx} + \text{An}$.

Для определения относительного расположения геометрических элементов диаграммы нужно решить уравнение, сопоставляющее содержание инертных компонентов в соответствующих парагенезисах, и затем по избытку или недостатку тех или иных компонентов установить, ближе к каким вершинам тетраэдра находятся соответствующие элементы. Например, для определения относительного расположения коннод $\text{Cord} + \text{Cpx}$ и $\text{An} + \text{Orx}$ составим уравнение сопоставления первого и второго парагенезисов:



Из уравнения следует, что центр конноды $\text{Cord} + \text{Cpx}$ расположен ближе к вершинам Al_2O_3 , $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ и особенно к вершине SiO_2 по сравнению с центром конноды $\text{An} + \text{Orx}$. Изменяя количества реагирующих фаз, можно, получить соотношение для любых точек коннод.

При выполнении триангуляции тетраэдра обычно необходимо определить расположение коннод или парагенетических плоскостей относительно каких-то дополнительных фаз, не входящих в эти парагенезисы. В таком случае уравнение должно быть решено в отношении этих дополнительных фаз: это проще всего сделать, включив дополнительные фазы в общее уравнение и приравняв его к нулю, т.е. уравнив содержание инертных компонентов по фазам. Для того же примера определим расположение коннод $\text{Cord} + \text{Cpx}$ и $\text{An} + \text{Orx}$ относительно кварца: алгебраическая сумма $\text{Cord} + \text{Cpx} + \text{An} + \text{Orx} + \text{Q}$ должна быть равна нулю. Тогда получим:



откуда следует, что коннода Cord + Cpx расположена ближе к Q, чем An + Орх, и если стабилен парагенезис An + Орх + Q, то парагенезис Cord + Cpx существовать не может, так как коннода Cord + Cpx пересекла бы (протыкала бы) парагенетический треугольник An + Орх + Q. Примем парагенезис An + Орх + Q стабильным, тогда получим парагенетические тетраэдры: 12. Орх + Q + Cord + An и 13. Орх + Cord + Spl + An.

Теперь нам нужно выявить взаимное расположение по отношению к вершине SiO₂ возможных коннод An + Орх и Cord + Gros. Решая уравнение



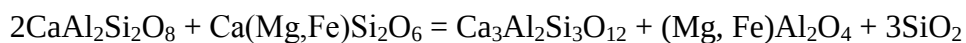
An Орх Cord Gros

видим, что конноды пересекаются (центры их расположены на равном расстоянии от вершины SiO₂) и, следовательно, принятый парагенезис An + Орх исключает парагенезис Cord + Gros.

Определим положение относительно вершины SiO₂ конноды An + Cpx, которую мы принимаем стабильной и возможных коннод Gros + Орх и Gros + Spl. Решаем соответствующие уравнения:



An Cpx Gros Орх

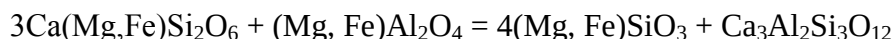


An Cpx Gros Spl

Из уравнений следует, что парагенезисы An + Cpx исключают тройной парагенезис Gros + Орх + Q (коннода An + Cpx, принятая нами стабильной "протыкает" парагенезис Gros + Орх + Q). В тоже время конноды An + Cpx и Gros + Орх не пересекаются, коннода Gros + Орх расположена дальше от вершины SiO₂ и для определения стабильности этого парагенезиса нужно будет выявить его соотношение со стабильным парагенезисом Cpx + Spl. Из второго уравнения следует, что коннода парагенезиса Gros + Spl расположена намного дальше от вершины SiO₂ чем коннода An + Cpx и эти конноды не пересекаются (в то же время очевидно, что парагенезис An + Cpx полностью исключает парагенезис Gros + Spl с Q, что впрочем видно и из соотношений составов Spl + Q=Cord на грани (Mg,Fe)O-1/2Al₂O₃-SiO₂).

Построим теперь выявленные парагенетические тетраэдры: 14. Q + Орх + Cpx + An 15. Q + Cpx + An + Gros 16. Орх + Cpx + An + Spl. Эти парагенетические тетраэдры выполняют все пространство общего тетраэдра состав-парагенезис в окрестностях вершины SiO₂.

Определим теперь соотношение коннод Cpx + Spl и Gros + Орх принятым способом по отношению к вершине SiO₂:



Cpx

Spl

Opx

Gros

Из уравнения следует, что коннода $\text{Opx} + \text{Gros}$ располагается ближе к вершине SiO_2 , чем коннода $\text{Cpx} + \text{Spl}$, но в таком случае коннода $\text{Opx} + \text{Gros}$ "протыкает" устойчивый парагенезис $\text{Cpx} + \text{Spl} + \text{An}$ (см. рис. 3.23 N16) и поэтому ассоциация $\text{Opx} + \text{Gros}$ нестабильна. Заметим, что парагенезис $\text{Cpx} + \text{Spl} + \text{Q}$ конечно нестабилен, также как и производный от него $\text{Cpx} + \text{Cord}$, (поскольку $2\text{Spl} + 5\text{Q} = \text{Cord}$) что было рассмотрено выше. Приведенное уравнение использовано лишь для определения относительного расположения коннод.

Достроим общую диаграмму состав-парагенезис двумя парагенетическими тетраэдрами в состав которых входят обсуждавшиеся выше равновесия с участием Cpx , Spl и Gros . Эти парагенезисы содержат по три фазы, принадлежащие разным граням основного тетраэдра. Парагенезис 17. $\text{Gros} + \text{An} + \text{Spl} + \text{Cpx}$, расположенный внутри тетраэдра, и парагенезис 18. $\text{Gros} + \text{Cal} + \text{Spl} + \text{Cpx}$, занимающий краевое положение (мы не обозначили его раньше поскольку нужно было уточнить положение конноды $\text{Gros} + \text{Spl}$). На этом построение четырехкомпонентной диаграммы состав-парагенезис закончено, при выбранном наборе фаз и принятых парагенетических условиях диаграмма состоит из 18 четырехфазовых парагенетических ассоциаций.

Можно было убедиться, что выполнение парагенетической триангуляции тетраэдра, требующее многократных аналитических решений задач о возможном пересечении парагенетических элементов, вызывает определенные затруднения, а результирующая диаграмма (рис.3.22) не представляется достаточно наглядной. Поэтому обычно прибегают к преобразованию тетраэдра путем перспективных проекций из вершин тетраэдра на противоположные стороны.

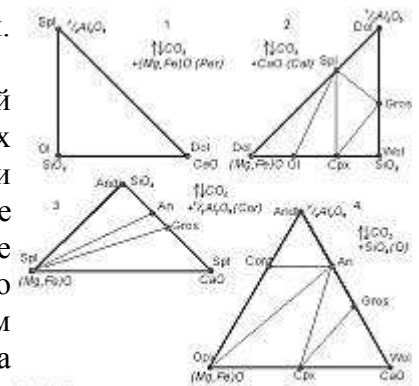


Рис. 3.24. Проекция тетраэдра состав-парагенезис на вершины тетраэдра 1-(Mg, Fe)O; 2-CaO; 3-1/2Al₂O₃; 4-SiO₂, на противоположные грани. Условные обозначения: *-(Mg, Fe)O (Per), +CaO (Cal), +1/2Al₂O₃ (Cor), +SiO₂ (Q) - избыточные компоненты (фазы)

Операция перспективно-проективного преобразования тетраэдра из вершин на противоположную сторону равносильна выделению компонента (или фазы), фигуративная точка которого находится в этой вершине в качестве избыточного компонента. Тогда тетраэдр состав-парагенезис $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}-\text{CaO}-1/2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ может быть представлен суммой

- четыре проекций:
- а) $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}-\text{CaO}-1/2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (+ Q) (знаком плюс обозначаются избыточный компонент и фаза);
 - б) $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ + $1/2\text{Al}_2\text{O}_3$ (+ Cor);
 - в) $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}-1/2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ + CaO (+ Cal);
 - г) $1/2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 - \text{CaO} + (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} (+ \text{Per})$.

Каждая из проекций может быть построена путем проективного преобразования тетраэдра рис. 3.22 или непосредственно, как самостоятельная диаграмма с тремя виртуальными инертными компонентами, одним избыточным и одним вполне подвижным компонентом. Четыре проекции тетраэдра состав-парагенезис представлены на рис. 3.24. Они построены в тех же координатах и в том же графическом образе, как на рис. 3.22. Из приведенных диаграмм особо должна быть отмечена последняя проекция, рис.3.24 - 4, которая представляет в модернизированной форме первую диаграмму состав-парагенезис, появившуюся в петрологической литературе. Она была построена П. Ниггли в 1914 г. по материалам классической монографии В.М. Гольдшмидта о контактовых роговиках района Осло. Ассоциации $\text{Andl} + \text{Cord}$, $\text{Andl} + \text{Cord} + \text{An}$, $\text{Cord} + \text{An}$, $\text{Cord} + \text{An} + \text{Oirpx}$, An

+ Орх, An + Орх + Срх, An + Срх, An + Срх + Gros, Срх + Gros, Срх + Gros + Wol составляют, соответственно, 10 классов роговиков, выделенных В.М. Гольдшмидтом.

Парагенезисы, показанные на треугольниках, плюс избыточная фаза (рис. 3.24, 1-4) отвечают парагенезисам тетраэдра (рис. 3.22). Вместе с тем можно убедиться, что не все парагенезисы тетраэдра отражены на его проекциях. На всех четырех проекциях оказались перекрытыми другими парагенезисы центральной части тетраэдра: Орх + Ol + Срх + Spl, Орх + Срх + An + Spl, Орх + An + Cord + Spl, Срх + An + Gros + Spl и Andl + An + Cord + Spl. Эти парагенезисы не содержат в избытке ни один из компонентов фаз, расположенных в вершинах тетраэдра, и поэтому не могли быть отражены на проекциях из вершин. Для полной характеристики парагенезисов тетраэдра (Mg, Fe)O-CaO-1/2Al₂O₃-SiO₂ необходимо прибегнуть еще к одной, дополнительной проекции. Такой проекцией может служить проекция из фигуративной точки, отвечающей составу шпинели (Mg,Fe)Al₂O₄, на сторону тетраэдра (Mg, Fe)O-CaO-SiO₂. Соответствующая диаграмма представлена на рис. 3.25. Особенность этой диаграммы состоит в том, что при проектировании из точки Spl фигуративных точек Gros, An и Andl последние попадают вне поля составов (Mg,Fe)O-CaO-SiO₂, т.е. имеют отрицательную координату (Mg,Fe)O. Например, координаты гроссуляра, поскольку диаграмма построена в эквивалентных единичных количествах будут

$$\frac{1}{8} \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \frac{3}{8} \left[\frac{1}{3} (\text{Mg, Fe})\text{Al}_2\text{O}_4 \right] = \frac{3}{8} \text{CaO} + \frac{2}{8} \text{AlO}_{1.5} + \frac{3}{8} \text{SiO}_2 -$$

Gros *Spl*

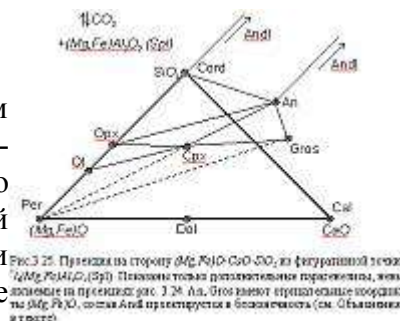
$$- \frac{1}{8} (\text{Mg, Fe})\text{O} - \frac{2}{8} \text{AlO}_{1.5} = \frac{3}{8} \text{CaO} + \frac{3}{8} \text{SiO}_2 - \frac{1}{8} (\text{Mg, Fe})\text{O}$$

Это означает, что фигуративная точка Gros будет расположена вне треугольника составов на расстоянии 9/8 от вершины (Mg,Fe)O на луче, исходящем из этой вершины (показан на рис. 3.25 пунктиром) За стороной CaO-SiO₂, которую луч делит в отношении 3/8 CaO + 3/8 SiO₂.

Аналогичным образом координата анортита выразится как

$$\frac{1}{5} \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \frac{3}{5} \left[\frac{1}{3} (\text{Mg, Fe})\text{Al}_2\text{O}_4 \right] = \frac{1}{5} \text{CaO} + \frac{2}{5} \text{SiO}_2 - \frac{1}{5} (\text{Mg, Fe})\text{O}$$

и фигуративная точка An расположится на луче, исходящем из вершины (Mg,Fe)O на расстоянии 6/5 за стороной CaO-SiO₂, которую луч делит в отношении CaO:SiO₂=1:2. Особо отметим, что точка Andl проектируется из фигуративной точки Spl в бесконечность, что хорошо видно на рис. 3.21 и 3.22, где луч Spl-Andl проходит параллельно стороне (Mg,Fe)O-SiO₂ (аналитическое доказательство этого, так же как более подробное рассмотрение отрицательных координат, мы опускаем). На рис. 3.25 сплошными линиями показаны только те парагенезисы (они перечислены выше), которые не могли быть представлены на других проекциях. Все пять проекций полностью характеризуют рассматриваемый тетраэдр состав-парагенезис, хотя для других диаграмм состав-парагенезис одной дополнительной проекции может оказаться и недостаточно.



Анализируя приведенные диаграммы, путем предположения пересечений возможных коннод легко убедиться, что изображенные парагенезисы представляют один из многих возможных вариантов парагенетических соотношений. Эти диаграммы, отражающие несколько упрощенно довольно обычные природные парагенетические соотношения, еще в большей степени побуждают к исследованию причин появления тех или иных парагенезисов, к выявлению зависимости их от интенсивных факторов состояния минеральных систем.

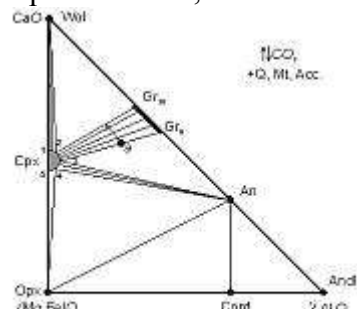
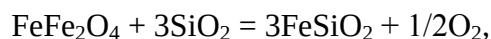


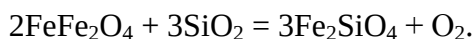
Рис. 3.26. Диаграмма состава парагенетических соотношений в системе CaO-Wt-Al₂O₃. Показаны составы минералов (Grt, Grs, An, And) и обособленные инертные компоненты (фосфор, сфен или рутил, иногда циркон). Акцессорные минералы фиксируют обособленные инертные компоненты: апатит - фосфор, сфен или рутил - титан, циркон - цирконий.

Продолжим обобщение рассматриваемой парагенетической модели. Во всех парагенезисах, кроме показанных на рис. 3.21-3.25 минералов, в небольших количествах присутствуют дополнительно магнетит и акцессорные апатит, сфен или рутил, иногда циркон. Акцессорные минералы фиксируют обособленные инертные компоненты: апатит - фосфор, сфен или рутил - титан, циркон - цирконий. В других минералах эти компоненты имеются только в виде примесей. Поэтому оказывается достаточным обозначить на диаграмме наличие обособленных компонентов, выписав справа от диаграммы (как это и сделано на рис. 3.26) все фазы, связанные с обособленными компонентами. Такая запись означает, что во всех парагенезисах присутствуют или могут присутствовать перечисленные обособленные фазы.

Казалось бы, аналогичную роль играет в породах и магнетит; однако на самом деле магнетит является избыточной фазой. Магнетит в рассматриваемых парагенезисах связан с инертным режимом Fe₂O₃ или, выражая компоненты через элементы, с инертным режимом кислорода. Это доказывается сосуществованием магнетита с железомagneзиальными силикатами и кварцем. Если бы кислород вел себя как вполне подвижный компонент, то все железо в этих ассоциациях находилось бы в зависимости от величины активности кислорода или в закисной или в окисной форме. В этом легко убедиться по реакциям

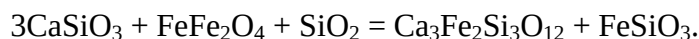


или



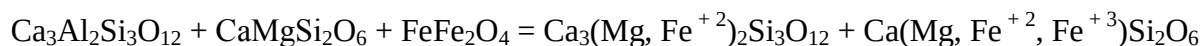
В связи с этим укажем на один общий признак определения инертного поведения компонента: если в парагенезисе присутствуют фазы или ассоциации, различающиеся содержанием только одного компонента, то этот компонент в данном парагенезисе ведет себя как инертный. Нетрудно видеть из реакции, например, что в парагенезисе Орх + Мт + Q феррипироксен отличается от ассоциации магнетит + кварц только содержанием кислорода; следовательно, кислород в данном парагенезисе является инертным компонентом. Еще нагляднее устанавливается инертность при выражении компонентов в окислах: Fe₂O₃ присутствует в данном парагенезисе только в магнетите, что и указывает на инертность Fe₂O₃. Однако в отличие от акцессорных минералов магнетит не может рассматриваться как обособленная фаза. Окисное железо в существенных количествах может входить в другие минералы, например в гранат, образуя всю серию составов от гроссуляра (Ca₃Al₂Si₃O₁₂) до андрадита (Ca₃Fe₂Si₃O₁₂). А главное, в присутствии магнетита становятся возможны реакции с его участием, которые могут приводить к

появлению или исчезновению минеральных фаз. Это, например, показывает возможная реакция:



Магнетит в рассматриваемых парагенезисах выступает как избыточная фаза, а окисное железо - как избыточный компонент. Магнетит, находясь в избытке, фиксирует, таким образом, определенный диапазон обычных для природных парагенезисов окислительно-восстановительных условий.

Диаграмма состав-парагенезис для контактовых роговиков с избыточными кварцем и магнетитом и обособленными акцессорными минералами приведена на рис. 3.26. Диаграмма изображена в виде прямоугольного треугольника (удобнее для построений), координатные вершины CaO и $1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$ переставлены (более привычное расположение координатных вершин). Главная особенность диаграммы состоит в том, что на ней представлены минералы переменного состава - клинопироксен $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})\text{Si}_2\text{O}_6]$ и гранат $[\text{Ca}_3(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}]$. Присутствие избыточного магнетита дает возможность в соответствии с уравнением



показать переменность состава граната отgrossуляра до чистого андрадита, фигуративная точка которого совпала бы с вершиной CaO. Однако в контактовых роговиках андрадиты не встречаются и на диаграмме показан (жирной линией на стороне CaO-Al₂O₃) обычный диапазон железистости кальциевых гранатов от grossуляра до граната с содержанием 30% андрадитовой молекулы. На диаграмме также показана обычная для этих парагенезисов небольшая переменность состава клинопироксена в отношении содержания глинозема.

Анализируя диаграмму состав-парагенезис, при помощи правила фаз учитываем только виртуальные инертные компоненты. Этого вполне достаточно, так как с каждым избыточным и обособленным компонентом связана своя индивидуальная фаза, а все они вместе могут быть просто прибавлены к любому парагенезису, обусловленному соотношением масс виртуальных инертных компонентов. В таком случае число внутренних степеней свобод: $n_w = n_{T,pm} = k_i - r = 3 - r$ и $r = k_i = 3$ при $n_w = 0$, $r = k_i - 1 = 2$ при $n_w = 1$ и $r = k_i - 2 = 1$ при $n_w = 2$. Все эти нон-, моно- и дивариантные состояния реализованы на диаграмме: нонвариантные трехминеральные парагенезисы Wol + Gr₃₀ + Cpx₂, Gros + Cpx₃ + An, An + Cpx₄ + Opx, An + Opx + Cord, An + Cord + Andl; моновариантные двухминеральные парагенезисы Wol + Cpx₁₋₂, Cpx₂₋₃ + Gr₃₀₋₀, An + Cpx₃₋₄, Opx + Cpx₄₋₅ и дивариантный одноминеральный Cpx₁₋₃₋₅.

Рассмотрим теперь, какой смысл имеют внутренние степени свободы системы $n_w = n_{T,pm}$. Как было показано в [предыдущей главе](#), внутренние степени свободы обозначают число независимых интенсивных параметров, которое имеет система, кроме произвольных и определенных интенсивных факторов равновесия: $n_w = n - f_{in}$ тогда в нашем случае $n_{T,pm} = n - f_{in} = k_i + k_m + 2 - r - f_{in} = k_i - r$, так как $f_{in} = k_m + 2$. Из приведенных соотношений видно, что внутренние степени свободы имеют отличное от нуля значение, только если число фаз

в системе меньше максимально возможного, в рассматриваемом примере меньше числа инертных компонентов: из $r_{T,рм}^{max} = k_i$ следует, что $n_w > 0$, если $r_{T,рм} < k_i$.

В таком случае однофазовое минеральное состояние в системе с тремя инертными компонентами дивариантно, и в системе без изменения количества фаз могут меняться два интенсивных параметра - концентрации или мольные доли двух компонентов, а концентрация третьего компонента изменяется зависимым образом. Такое состояние в рассматриваемой системе реализуется только для пироксена, обладающего небольшой переменностью в отношении содержания всех компонентов; естественно, что состав его изображается на диаграмме полем. Двухминеральные парагенезисы на диаграмме моновариантны, это означает, что независимо, т.е. без изменения количества фаз в системе, может изменяться только один интенсивный параметр - концентрация одного компонента (или отношение двух компонентов). Этому изменению будут отвечать перемещение точки в двухфазовом поле и соответствующее сопряженное изменение состава минералов твердых растворов (что и показано коннодами в двухфазовых полях на рис. 3.26). Например, увеличение концентрации кальция будет приводить к перемещению на рис. 3.26 точки а в направлении, указанном стрелкой, вызывая изменение состава сосуществующих фаз от $Gr_0 + Crx_3$ до $Gr_{30} + Crx_2$ через все промежуточные составы. Наконец, трехминеральное состояние в рассматриваемом примере нонвариантно, система не имеет внутренних степеней свобод. Изменение масс и соотношений инертных компонентов, что выражается в перемещении фигуративной точки в трехминеральном поле, приводит к изменению количества фаз, т.е. проявляется как изменение экстенсивных параметров. При этом следует иметь в виду, что принятый способ изображения составов в барицентрических координатах является относительным, при котором сумма единичных количеств компонентов в любой точке диаграммы равна единице. Поэтому абсолютное увеличение количества инертного компонента и соответствующей фазы, не связанное в природных парагенезисах ни с какими условиями (независимый параметр), на диаграмме выразится как относительное увеличение при относительном уменьшении других фаз. Координаты фигуративной точки на диаграмме в барицентрических координатах отражают относительные количества компонентов - их мольные или весовые доли, но при этом (важно отметить) диаграмма не теряет свойств диаграммы в экстенсивных параметрах, так как $m_a = x_a \sum m$, $m_b = x_b \sum m$ и т.д. и $x_a + x_b + \dots = 1$ для каждой фазы и диаграммы в целом.

Обсудим теперь самый общий вариант диаграммы высокотемпературных контактовых роговиков. Изучая минеральный состав и парагенезисы этих образований в различной геологической обстановке, можно убедиться, что кроме рассмотренных минералов в них встречаются также биотит, калиевый полевой шпат, плагиоклазы с различным содержанием альбитовой молекулы, роговые обманки. В состав этих минералов кроме тех компонентов, режим которых обсуждался выше, входят такие важные минералообразующие окислы, как H_2O , K_2O и Na_2O . Анализируя режим H_2O , нетрудно убедиться, что вода практически во всех природных процессах ведет себя как вполне подвижный компонент и поэтому не влияет на число равновесных фаз в природных парагенезисах.

Значительно сложнее оказывается поведение K_2O и Na_2O в природных процессах. Детальный физико-химический анализ парагенезисов контактово-метаморфических пород показал, что в природных условиях в определенной геологической и физико-химической обстановке осуществляются самые различные варианты: а) K_2O и Na_2O - вполне подвижные компоненты; б) один щелочной

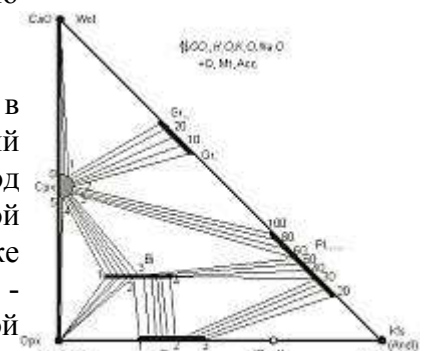
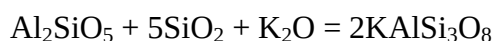


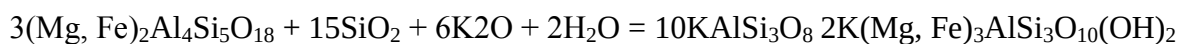
Рис. 3.27. Диаграмма состав-парагенезис одной из фаций высокотемпературных контактовых роговиков при условии вполне подвижного поведения воды, щелочных окислов и щелочей.

компонент ведет себя как инертный компонент, другой - как вполне подвижный компонент; в) K_2O и Na_2O - инертные компоненты.

В случае вполне подвижного поведения K_2O и Na_2O их присутствие в минеральной системе не влияет на число фаз и для графического изображения парагенезисов можно воспользоваться проекциями тетраэдра на стороны тетраэдра при избыточном Fe_2O_3 (Mt) и обособленных акцессорных минералах. Одна из таких проекций - из вершины SiO_2 , т.е. в условиях избыточного Q, - представлена на рис. 3.27. Присутствие вполне подвижных H_2O , Na_2O и K_2O позволило изобразить на диаграмме парагенезисы с минералами, содержащими воду и щелочи. Вместе с тем для условий минеральной фации, отображенной на рис. 3.27, эти парагенезисы исключили рассмотренные выше парагенезисы с андалузитом, кордиеритом. Из приведенных реакций:



и



можно видеть, что эти равновесия в присутствии избыточного кварца зависят главным образом от активности калия в растворах. Таким образом, в условиях вполне подвижного поведения K_2O парагенезисы кварца с андалузитом, кордиеритом осуществляются в условиях более низкой активности калия в растворах, чем для минеральной фации, представленной на рассматриваемой диаграмме.

На диаграмме состав-парагенезис (рис. 3.27), если исключить избыточные и обособленные фазы, изображены два дивариантных одноминеральных поля (фактически одно - пироксена, так как особенности изоморфизма роговых обманок и биотита приводят к тому, что изменение их состава близко к моновариантному), девять моновариантных двуминеральных ассоциаций (индексами указано изменение состава минералов - твердых растворов): и семь невариантных трехминеральных парагенезисов $Cpx + Gr_{30} + Wol$, $Cpx_2 + Gr_0 + Pl_{100}$, $Cpx_3 + Hrb_3 + Pl_{55}$, $Opx + Cpx_4 + Hrb_1$, $Opx + Hrb_2 + Bi_1$, $Hrb_4 + Pl_{35} + Bi_2$, $Bi_3 + Pl_{20} + Kfs$ (в которых, подчеркнем, минералы - твердые растворы имеют постоянный состав). Нетрудно видеть, что проведение коннод, выделяющих на диаграмме отмеченные парагенезисы, требует точного определения состава сосуществующих фаз. Построение диаграммы побуждает, таким образом, к углубленному изучению фактического материала. Кроме того, диаграмма состав-парагенезис в наглядной графической форме, концентрированно передает всю главную информацию по парагенетическим соотношениям и сосуществующим составам минералов, описание которых заняло бы многие страницы. Все это делает диаграмму состав-парагенезис весьма эффективным современным средством исследования закономерностей минерального состава и парагенезисов горных пород и руд.

Как уже отмечалось, правило непересекаемости коннод подталкивает исследователя к необходимости анализа причин существования данных парагенезисов: предполагая взаимоисключающие пересечения, мы выявляем зависимости парагенезисов от интенсивных параметров. Диаграммы состав-парагенезис с минералами переменного

можно видеть, что парагенезис Hrb + Pl₆₀ отвечает условиям более низкого потенциала Na₂O, чем ассоциация Сrx + Pl₅₀. Нетрудно убедиться, что число таких предполагаемых взаимоисключающих реакций на диаграммах с минералами переменного состава очень велико. Это, конечно, вполне естественно, поскольку равновесия с минералами переменного состава несравненно более гибко реагируют на изменение факторов минералообразования, нежели равновесия с минералами постоянного состава.

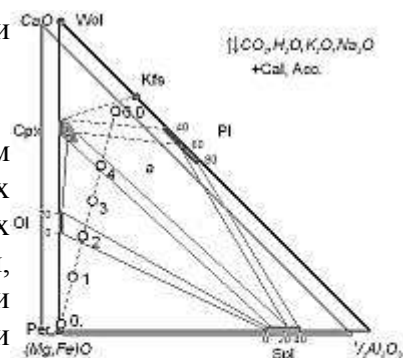
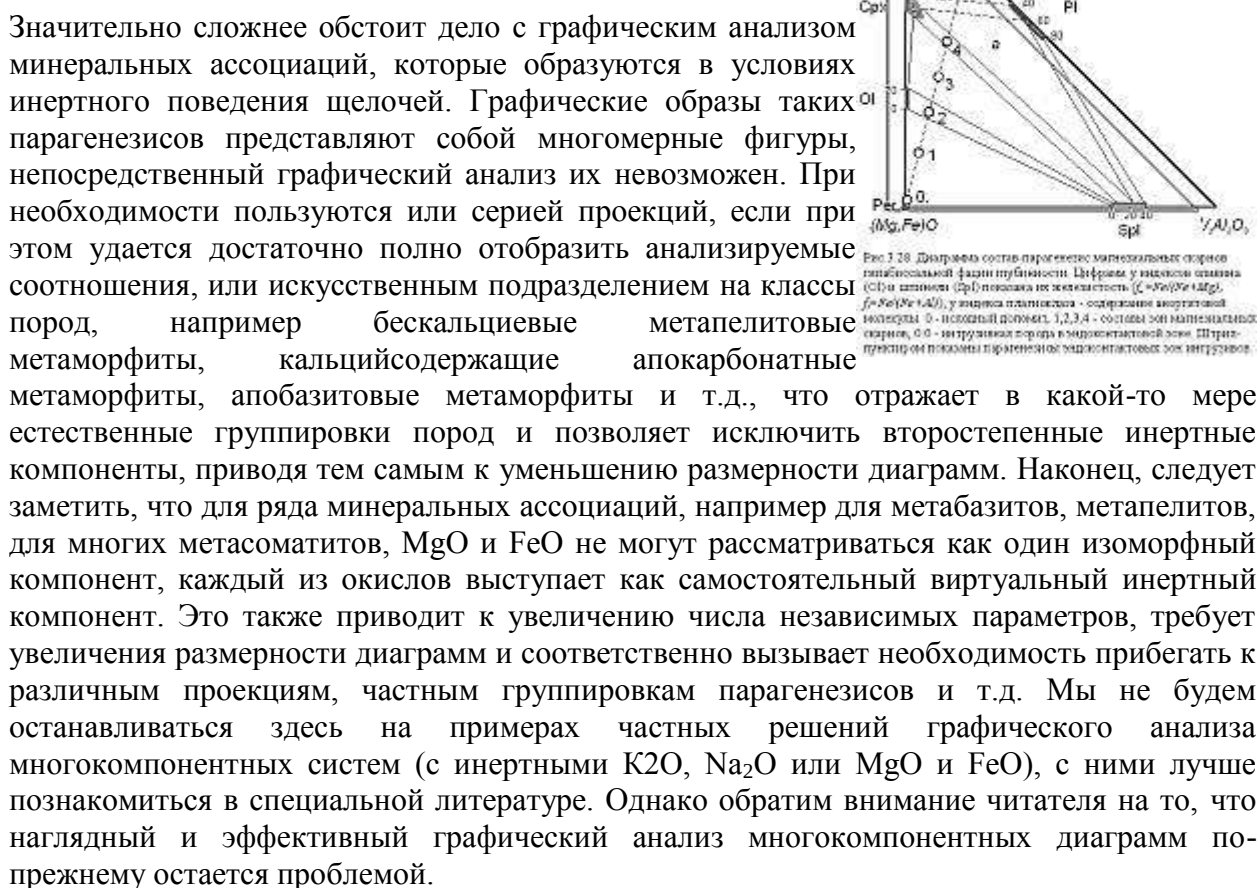


Рис. 3.28. Диаграмма состав паракристаллических скорионитовых плагиокласовых фазовых субединиц. Цифры у надписей означают (Si) и алюминий (Al) в плагиолах по эквивалентности ($\text{Ca} = \text{Na} + \text{Al} + \text{Mg}$, $\text{Fe} = \text{Fe}(\text{Fe} + \text{Al})$), у надписей плагиолазов – содержание акторитовой составляющей. 0 – исходный плагиоклит, 1,2,3,4 – составы зон магнетитовых скорионов, 5,6 – изотрипичный параортопарадокситовый скорион. Цифры при плагиолах показывают количество паракристаллического магнетитового скорионита

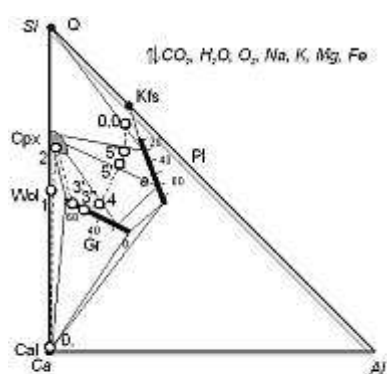


Рис. 3.29. Диаграмма состава-кратности элементов скоростных фазов и нормативной шероховатости. Цифрами у надписей плавно-окислен гранулометрично-составительского содержания актуальности и микропористой структуры. 0 - исходный известняк, 0.0 - исходный интрузивный порода, 1, 2, 3, 4, 5 - составные биометаморфические скоростных фаз, причем 3-3', 5-5' показывая перемены состава фаз и соответствующим минералов типичных пластов.

В заключение этого раздела приведем в качестве иллюстрации две диаграммы состав-парагенезис для детально изученных скарновых метасоматических образований.

На рис. 3.28 представлена диаграмма состав-парагенезис магнезиальных скарнов гипабиссальной фации глубинности. Скарны этого типа образуются по доломитам при реакционном взаимодействии их с внедряющимися в них магнетическими расплавами. Установлено, что инертными

компонентами в этом процессе являются SiO_2 , Al_2O_3 и MgO , вполне подвижными: H_2O , CO_2 , K_2O , Na_2O . Избыточные фазы кальцит и магнетит. Диаграмма рис.3.28 типична для многих скарновых объектов этого типа (Урал, Таджикистан, Горная Шория, Монголия, Западные штаты Америки и другие районы). Составы сосуществующих минералов обозначены на диаграмме, кроме пироксена, имеющего сложный фassaитовый состав $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, показ которого сильно перегрузил бы диаграмму. Отметим, что пунктиром отражены парагенезисы эндоконтактовых магматических пород, состав которых нередко сложнее ($\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Kfs} + \text{Hrb} + \text{Mt} + \text{Acc}$).

На рис.3.29 представлена диаграмма состав-парагенезис известковых скарнов, образующихся при реакционном взаимодействии известняков с интрузивными или другими алюмосиликатными породами путем взаимного метасоматического (биметасоматического) замещения исходных пород. Инертными компонентами при этом процессе являются SiO_2 , Al_2O_3 и CaO , вполне подвижными H_2O , CO_2 , O_2 , Na , Mn , Mg , Fe . Конноды, соединяющие составы сосуществующих минералов, отвечают парагенезисам обычной, нормальной, фации щелочности, широко распространенным в скарнах Урала, Сибири, Средней Азии и многих других скарновых полей мира.

На обеих диаграммах кружками показаны парагенезисы минералов соответствующих скарновых зон (а также исходных пород и эндоконтактовой части интрузива), а пунктирная линия обозначает изменение парагенезисов при возникновении контактово-реакционной скарновой зональности.

Ограничимся приведенными примерами, хотя число их можно было бы многократно умножить - диаграммы состав-парагенезис построены для многих детально изученных метаморфических, метасоматических и магматических пород.

Об ACF, AFK, AFM и других подобных диаграммах

Кроме диаграмм состав-парагенезис, содержания и построение которых мы подробно разобрали выше, в петрологической литературе, особенно в зарубежной, используется графическое представление о минеральных ассоциациях метаморфических пород в виде диаграмм ACF, AFK, AFM и некоторых других. В каждой из таких диаграмм символы A, C, F, K, M имеют свое значение. Например на диаграммах ACF: $A = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, $C = \text{CaO} - 3.3\text{P}_2\text{O}_5$ (иногда содержанием P_2O_5 пренебрегают), $F = \text{FeO} + \text{MgO} + \text{MnO}$, которые пересчитываются на 100 мол.%. На диаграмме AFK $A = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, $F = \text{FeO} + \text{MgO} + \text{MnO}$, $K = \text{K}_2\text{O}$ причем также $A + F + K = 100$ мол.%. На диаграммах AFM обычно $A = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$, $F = \text{FeO}$ или $F = \text{FeO} - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$, $M = \text{MgO}$ и как обычно $A + F + M = 100$ мол. %. Иногда AFM диаграммы строятся сложнее как проекция тетраэдра $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ на плоскость $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{FeO}$. На рис. 3.30 в качестве примере представлены ACF и AFK диаграммы (по Г.Винклеру (1979)) для

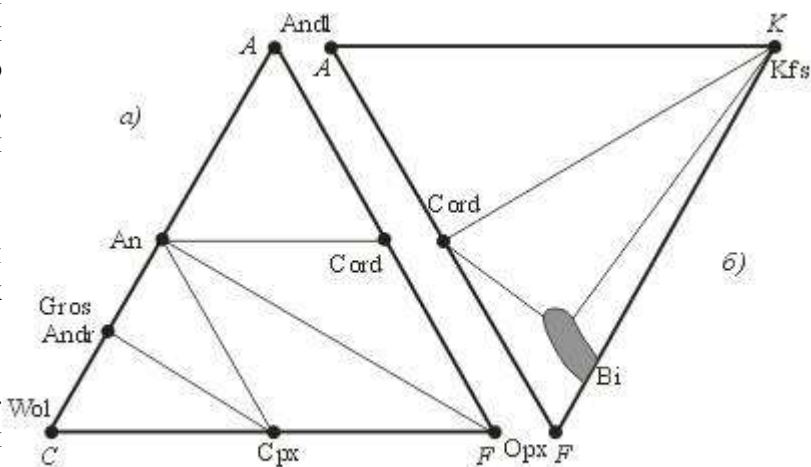


Рис.3.30. ACF (а) и AFK (б) диаграммы пироксеновой фации контактовых роговиков (по Г.Винклеру, 1979).

минеральной ассоциации контактовых роговиков пироксен-роговиковой фации, для которых выше были построены диаграммы состав-парагенезис.

Сопоставляя диаграммы рис.3.30 с диаграммами состав-парагенезис (рис. 3.21-3.27) нетрудно видеть что ACF, AFK и подобные диаграммы представляют собой не более как упрощенную графическую иллюстрацию части минеральной ассоциации контактовых роговиков. На диаграммах отсутствует слагаемость составов, к ним не приложимо правило фаз (например поля Kfs + Cord + Bi и Cord + Orx + Bi диаграммы AFK, см. рис. 3.30, б. Диаграмма ACF (см. рис. 3.30, а) представляет только одну проекцию (+ SiO₂), тетраэдра, отражающую только пять из восемнадцати парагенезисов минеральной ассоциации контактовых роговиков и несколько сложнее действительные парагенетические соотношения контактовых роговиков, показанные на диаграммах состав-парагенезис. В силу всех этих причин ACF и подобные диаграммы, сыгравшие определенную положительную роль в распространении графического анализа, не могут рассматриваться (в отличие от диаграмм состав-парагенезис) как эффективное средство парагенетического анализа и имеют чисто иллюстративное значение.

3. ДИАГРАММЫ ЗАВИСИМОСТИ ФАЗОВОГО (МИНЕРАЛЬНОГО) СОСТАВА И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ (ПАРАГЕНЕЗИСОВ) ОТ ИНТЕНСИВНЫХ И ЭКСТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ.

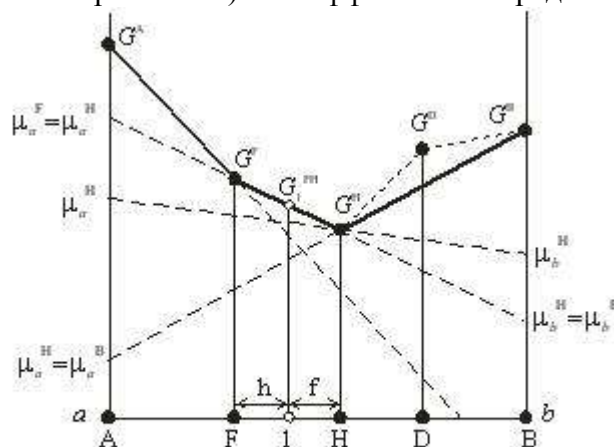


Рис.3.31 Диаграмма термодинамический потенциал (G) состав (x) для бинарной системы ab с фазами постоянного состава.

Уравнение мольного термодинамического потенциала изотермо-изобарической системы, который для сокращения будем обозначать просто как термодинамический потенциал (см.

гл. 2), имеет вид
$$G = \sum_a \mu_a x_a \quad (2.55).$$
 Для бинарной системы соответственно получим:

$$G = \mu_a x_a + \mu_b x_b \quad (3.1)$$

Это уравнение имеет наглядное геометрическое выражение. Если, например, в бинарной системе $a-b$ по оси абсцисс обозначить в барицентрических координатах содержание компонентов a и b (т.е. их мольные доли x_a , x_b) и нанести фигуративные точки фаз постоянного состава: A , D , H , F , B , то по оси ординат для каждой фазы может быть отложена (в декартовых координатах) величина термодинамического потенциала фазы G^A , G^D , G^H , G^F , G^B , как это и сделано на рис. 3.31. Для смеси двух фаз, например F и H , общий состав обозначится как $M_1 = fF + hH$, где f и h - мольные доли фаз F и H в смеси, т.е. x_F и x_H . Соответственно термодинамический потенциал смеси равен

$$G^{FH} = fG^F + hG^H = x^F G^F + x^H G^H \quad (3.2)$$

и может быть найден путем графического построения по правилам барицентрических координат (как это показано на рис. 3.31 для точки 1). Очевидно, что изменяя f и h , можно

получить весь набор значений G^{FH} от G^F до G^H , и прямая $G^F - G^H$ отражает всю совокупность таких значений. Продлив прямую $G^F - G^H$ до пересечения ее с осями ординат ($x_a=1$, $x_b=1$), получим в соответствии с формулой (3.1) значения химических потенциалов компонентов а и б в фазах F и H (показано на рис. 3.31 пунктиром).

Нетрудно убедиться, что двухфазовая ассоциация в бинарной системе невариантна: $p_{T,p} = k - r = 2 - r = 0$ (Т и р - произвольны, но определены, все компоненты инертные) и равновесию любых двух фаз всегда отвечают конкретные значения μ_a и μ_b . Тогда изменение G в двухфазовом состоянии возможно только путем изменения количества фаз, или, что то же, путем замещения одной фазы другой с изменением количества компонентов при постоянстве их химических потенциалов:

$$dG^{FH} = \mu_a^{FH} dx_a + \mu_b^{FH} dx_b = (\mu_a^{FH} - \mu_b^{FH}) dx_a \quad (3.3)$$

(сравните с уравнениями (2.79) и (2.81)).

Напротив, однофазовое состояние бинарной системы моновариантно: $p_{T,p} = k - r = 1$, при этом возможно изменение одного интенсивного параметра μ_a или μ_b , которое вызывает сопряженное и противоположное изменение химического потенциала другого компонента. Одно из таких состояний для фазы Н показано пунктиром на рис. 3.31; пределы изменений химических потенциалов компонентов а и б, совместимые с фазой Н, обозначаются как $\mu_a^F \geq \mu_a^H \geq \mu_b^A$ и $\mu_b^F \leq \mu_b^H \leq \mu_b^B$. Из рис.3.31 видно, что химический потенциал компонента для определенных фаз или их ассоциаций может иметь и отрицательное значение, как например, для $\mu_b^A = \mu_b^F$ в выбранной системе отсчета. В общем случае в соответствии с $\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln x_a$ изменение μ_a находится в пределах $\mu_a^0 \leq \mu_a \leq -\infty$, первое состояние отвечает чистому компоненту а, когда $x_a=1$ (в нашем случае также $\mu_a = G^A$), второе- достигается при $x_a = 0$.

Соединив отрезками точки G^A , G^F , G^H , G^B , получим ломаную вогнутую линию, которая отвечает изменению термодинамического потенциала системы в зависимости от состава по всем равновесным ассоциациям системы. Вогнутая форма линии термодинамического потенциала (выпуклая к оси абсцисс во всем диапазоне составов) неизбежно вытекает из условия равновесия термодинамических систем - минимума термодинамического потенциала. Легко убедиться, что если линия термодинамического потенциала выпукла от оси абсцисс, как это показано на рис. 3.31 мелким пунктиром для отрезков $G^H G^D$ и $G^D G^B$, то любой из составов, расположенный на этих отрезках, может быть самопроизвольно, с уменьшением

термодинамического потенциала, преобразован в сумму фаз Н и В. Иначе говоря, фаза D и ассоциации HD и DB являются метастабильными в данных условиях.

Обратимся теперь к бинарной системе с фазами переменного состава. Пусть в бинарной системе а-б существуют четыре фазы: А, N, P, В, каждая из

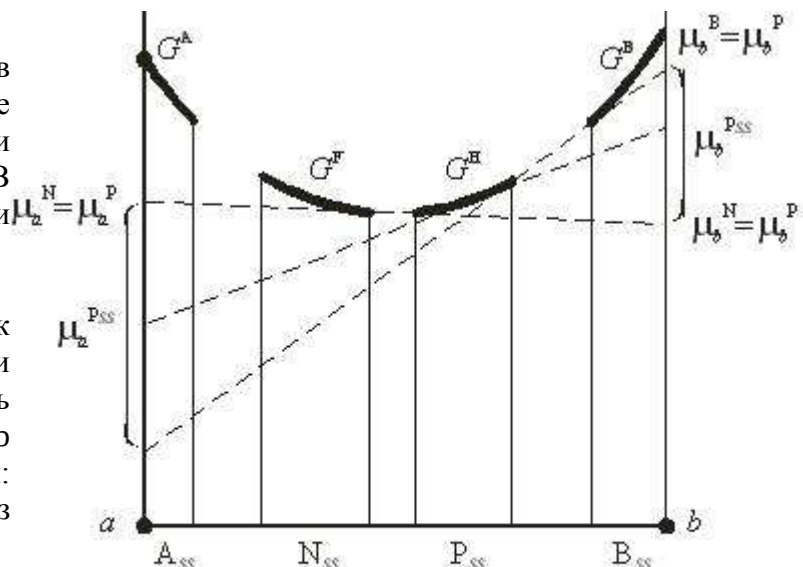


Рис.3.32 Диаграмма термодинамический потенциал (G) состав (x) для бинарной системы ab с фазами переменного состава.

которых представляет ограниченный твердый раствор в тех пределах, как показано на рис. 3.32 (чтобы подчеркнуть это обстоятельство, фазы обозначены с индексами ss - solid solution). Термодинамический потенциал для каждой фазы переменного состава на диаграмме G-x (где G - термодинамический потенциал, x - состав в мольных или весовых долях) будет показан отрезком вогнутой кривой. Форма кривой неизбежно вытекает из условия термодинамического равновесия систем. Термодинамический потенциал механической смеси фаз, представляет собой прямую, соединяющую значения термодинамических потенциалов чистых фаз. Тогда твердый раствор этих фаз будет устойчив только в том случае, если термодинамический потенциал его будет меньше, чем для механической смеси, а это возможно, если термодинамический потенциал твердого раствора будет представлен вогнутой кривой.

Касательная к кривой термодинамического потенциала твердого раствора на пересечении с ординатами ($x_a = 1$, $x_b = 1$) обозначит величины μ_a и μ_b в твердом растворе данного состава (как, например, для μ_a^{P55} и μ_b^{P55} на рис. 3.32). Однофазовая бинарная система моновариантна, однако в отличие от систем с фазами постоянного состава, где такое состояние не находит отражения в составе фаз, в рассматриваемом случае моновариантному изменению μ_a и μ_b отвечает однозначное изменение состава фазы - твердого раствора. Двухфазовое состояние невариантно и химические потенциалы фаз имеют определенное значение, как, например, $\mu_a^N = \mu_a^P$, $\mu_b^N = \mu_b^P$ (на рис. 3.32).

Изменение термодинамического потенциала системы выразится известным соотношением:

$$dG = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b \quad (3.4)$$

однако следует иметь в виду, что если для двухфазовых состояний химические потенциалы компонентов постоянны, то для моновариантного состояния химические потенциалы изменяются в соответствии с изменением состава системы. Это можно отразить одной из форм уравнения Гиббса-Дюгема (сравните с уравнением (2.68)):

$$x_a d\mu_a + x_b d\mu_b = 0 \quad (3.5)$$

или, поскольку независимым параметром является мольная доля только одного компонента:

$$x_a \frac{\partial \mu_a}{\partial x_a} + x_b \frac{\partial \mu_b}{\partial x_a} = 0 \quad (3.6)$$

Диаграмма G-x дает наглядное графическое толкование известной термодинамической зависимости:

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial x_a} \geq 0 \quad (3.7)$$

Первое соотношение $\partial \mu_a / \partial x_a > 0$ справедливо для моновариантного изменения бинарной системы, отражает условия вогнутости кривой термодинамического потенциала и показывает, что увеличение содержания компонента при моновариантном изменении всегда вызывает увеличение химического потенциала этого компонента (и уменьшение химических потенциалов других компонентов).

Второе соотношение $\partial\mu_a / \partial x_a = 0$ справедливо для невариантного состояния системы. Оно показывает, что химические потенциалы компонентов в этом случае остаются постоянными и изменение термодинамического потенциала системы, возможно лишь путем реакции замещения одной фазы другой (например, фазы Р фазой N или наоборот), вызываемой изменением содержания компонентов.

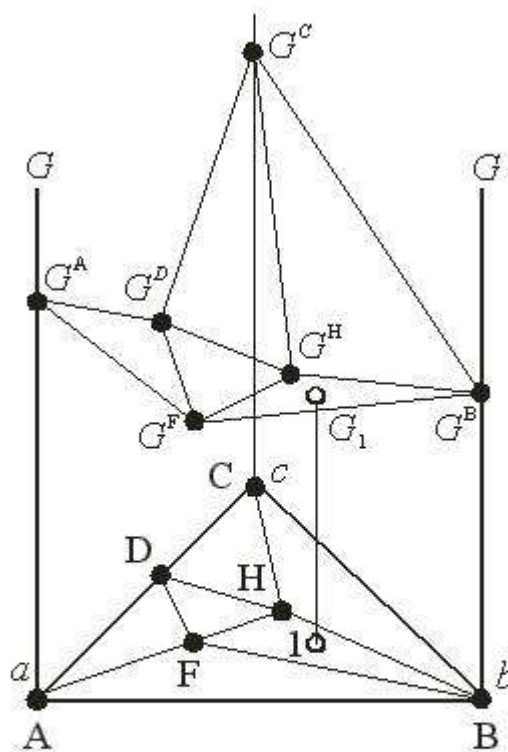


Рис.3.33 Диаграмма термодинамический потенциал (G) - состав (x) для трехкомпонентной системы abc с фазами постоянного состава. Для облегчения рисунка равновесие $G^I G^B$ не показано.

Рассмотрим теперь кратко G-x диаграммы тройных систем. На рис. 3.33 дана G-x диаграмма трехкомпонентной (a, b, c) системы с фазами постоянного состава A, B, C, D, F и H. На диаграмме составов, представленной барицентрическим треугольником, в основании показаны парагенезисы фаз. По аппликате отложены значения G для всех фаз, соответственно линии отображают G двухфазовых ассоциаций, а плоскости, проведенные через значения G для трех фаз, отвечают значениям термодинамического потенциала трехфазовых невариантных ассоциаций (на рис. 3.33 для упрощения диаграммы не показаны значения G для ассоциаций A + B и соответственно A + B + F, плоскость которой $G^A - G^B - G^F$ закрывала бы внутреннюю часть диаграммы).

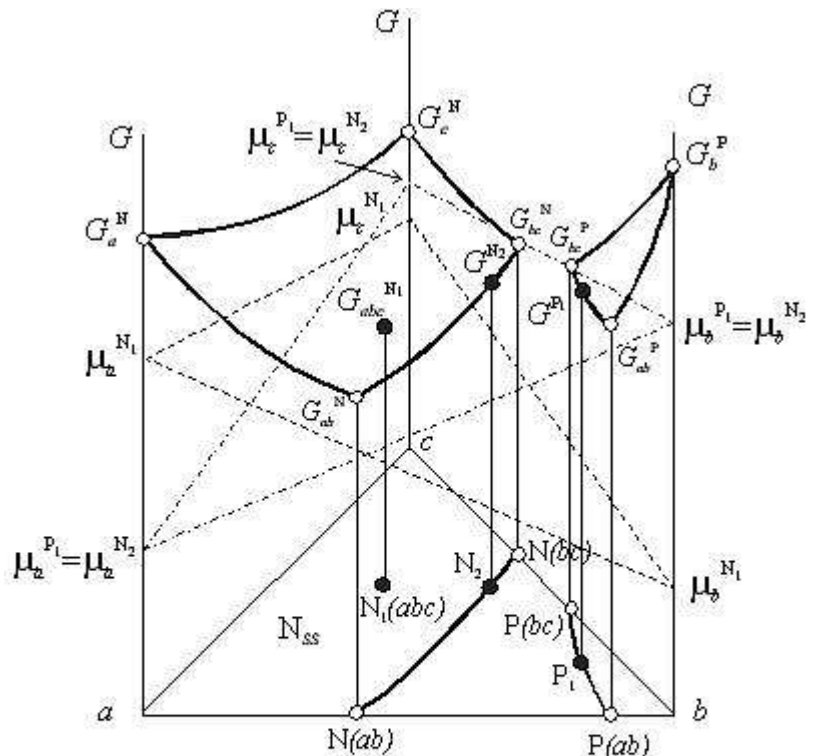


Рис.3.34 Диаграмма термодинамический потенциал (G) состав (x) для трехкомпонентной abc системы с двумя фазами переменного состава N_{ss} и P_{ss} . Показаны G потенциалы крайних составов фаз ($G^a, G^b, G^c, G^H, G^P, G^F, G^B, G^C, G^D, G^A$) и выбранных фигуративных точек, и . Тонким пунктиром и штрих пунктиром показаны плоскости $\mu_a - \mu_b - \mu_c$ для однофазовой и двухфазовой ассоциаций.

Аналогично тому, как это было показано для бинарной системы, для тройной системы в точке 1, например,

$$G_1^{FNB} = x^F G^F + x^H G^H + x^B G^B \quad (3.8)$$

Фигура поверхности термодинамического потенциала, составленная плоскими треугольными гранями, обращена выпуклостью (вершинами) к плоскости треугольника составов. Продолжение любой плоскости G трехфазовой ассоциации при пересечении с аппликатами ($x_a=1, x_b=1, x_c=1$) отобразит на последних величины μ_a, μ_b и μ_c в соответствующем парагенезисе (на диаграмме пунктиром показаны μ_a и μ_c для фаз F + H + B).

На рис.3.34 приведена G-x диаграмма для трехкомпонентной системы, в которой фазы N_{ss} и P_{ss} представляют тройные твердые растворы, пределы составов которых обозначены на диаграмме составов. По аппликате отложены значения термодинамических потенциалов твердых растворов, которые образуют для каждой фазы вогнутую криволинейную поверхность (направленную выпуклостью к плоскости треугольника составов). Неизбежность такой формы поверхности термодинамического потенциала вытекает из условий минимума термодинамического потенциала и доказывается аналогично тому, как вогнутость линии G для бинарной системы.

Проведя плоскость, касательную к поверхности термодинамического потенциала (как, например, показано для точки N1 на рис. 3.34 пунктиром), и продолжив плоскость до пересечений с аппликатами ($x_a=1$, $x_b=1$, $x_c=1$), получим на последних значения μ_a , μ_b , μ_c для этого состава $N_{1(abc)}$. Однофазовое состояние в трехкомпонентной системе дивариантно ($n_{T,p} = k-r = 3 - 1 = 2$), т.е. возможно независимое изменение химических потенциалов двух компонентов. Этому будет отвечать перемещение точки касания по двумерной криволинейной поверхности G^N , причем каждому значению G^N будет отвечать определенный состав твердого раствора N_{ss} . Двухфазовым состояниям ($N + P$) соответствует одновременно касание плоскостью $\mu_a - \mu_b - \mu_c$ поверхностей G^N и G^P . На рис.3.34 это показано плоскостью $\mu_c^P = \mu_c^N - \mu_a^P = \mu_a^N - \mu_b^P = \mu^N$, обозначенной пунктиром, которая касается поверхностей G^N и G^P в точках G^N и G^P . Двухфазовые состояния моновариантны, для принятых на рис. 3.34 составов фаз возможно сопряженное изменение содержания компонентов а и с и соответственно их химических потенциалов. Наконец, трехфазовые состояния (на рис. 3.34 они отсутствуют) невариантны и характеризуются постоянным составом минералов - твердых растворов и химических потенциалов, слагающих их компонентов. Изменение термодинамического потенциала трехкомпонентной системы выразится уравнением:

$$dG = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b + \mu_c dx_c \quad (3.9)$$

которое для моно- или дивариантных изменений системы будет сопровождаться двумя или одним уравнением Гиббса-Дюгема:

$$\sum_a^c x_a d\mu_a = 0 \quad (3.10)$$

Заметим, что барицентрические фигуры на рассмотренных диаграммах представляют не что иное, как диаграммы состав-парагенезис. Следовательно, каждой диаграмме состав - парагенезис отвечает соответствующая G-x диаграмма. Очевидно также, что для четырехкомпонентных систем G-x диаграммы имеют четырехмерную размерность и недоступны для полного графического изображения.

Однако парагенезисы четырехкомпонентных диаграмм так же, как и диаграмм с любым числом компонентов (от 1 до k), могут быть найдены аналитически, используя главное свойство G-x диаграмм - вогнутую поверхность, отвечающую минимуму термодинамического потенциала во всем диапазоне фазового пространства (или во всем диапазоне составов, занятом совокупностью всех фаз системы).

Пусть, например, в четырехкомпонентной системе abcd присутствуют семь фаз A, B, C, D, E, F, H. Нонвариантная ассоциация состоит из четырех фаз ($n = k_i - r = 0$, $r = k_i$). Из семи

фаз возможно образовать $C_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!} = C_7^4 = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 35$ четырехфазовых парагенезиса. Рассматриваем G-потенциал для каждой четырехфазовой ассоциации и отбираем как стабильные те из них, которые характеризуются минимумом G, покрывая при этом все фазовое пространство системы abcd. Естественно, что для конкретной системы, с конкретным составом и G-потенциалами фаз E, F, H нет надобности считать G потенциал для всех 32 возможных парагенезисов и расчет ведется по принципу <наискорейшего спуска>, т.е. наибольшего уменьшения G-потенциала при движении от выбранных краевых составов. Тем не менее, расчет <вручную> G-

поверхности системы, состоящей из трех и более компонентов, задача весьма трудоемкая и решается она в настоящее время при помощи компьютеров.

Выше были рассмотрены и показаны графически зависимости термодинамического потенциала от состава для двух и трехкомпонентных систем. Однако термодинамический потенциал системы, как известно (см. гл. 2), зависит также от температуры, давления, наконец от химических потенциалов вполне подвижных компонентов, если таковые имеются в системе. Тогда в общем виде эта зависимость выразится известным уравнением (2.83) мольного изотермо-изобарического потенциала:

$$dG_m = -SdT + Vdp + \sum_a^i \mu_a dm_a - \sum_j^k m_j d\mu_j$$

Для рассмотренных примеров бинарных и тройных систем без вполне подвижных компонентов соответственно получим уравнение:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^c \mu_a dx_a \quad (3.11)$$

которое показывает, что приведенные выше G-х диаграммы следует рассматривать как изотермо-изобарические сечения более общих диаграмм зависимости термодинамического потенциала. Эти диаграммы, даже для систем без вполне подвижных компонентов, имеют размерность больше трех (только однокомпонентная G-T-р диаграмма трехмерна) и для анализа фазовых соотношений в системах приходится пользоваться различными сечениями этих многомерных диаграмм. Вместе с тем следует подчеркнуть, что геометрический или аналитический образ минимизированной фигуры термодинамического потенциала системы неизбежно лежит в основе всех диаграмм состояния, поскольку минимум термодинамического потенциала - есть обязательное условие фазового равновесия любой системы.

Типы диаграмм и некоторые определения

Диаграммы зависимости фазового состава и фазовых равновесий от интенсивных и экстенсивных параметров различаются по набору виртуальных интенсивных параметров: Т-р-х диаграммы (т.е. диаграммы в координатах температура - давление - состав), $\mu_j - \mu_k$ -х диаграммы (т.е. диаграммы в координатах химические потенциалы вполне подвижных компонентов - состав), Т - μ_j -х, р - μ_k - х диаграммы и т.д. Наибольшее употребление в физико-химической петрологии и вообще в физико-химическом анализе имеют Т-р-х диаграммы, рассмотрением которых мы и ограничимся.

По внутреннему содержанию - по физико-химическим особенностям слагающих систему компонентов - выделяют два типа систем: а) конденсированные и б) с летучими компонентами. К конденсированным относятся системы, находящиеся в характеризуемом интервале температур и давлений в твердом и жидком агрегатном состоянии. В системах с летучими обязательно (или исключительно) участвуют фазы в состоянии газа или флюида (надкритическое состояние). Системы с летучими изучаются прежде всего путем построения и анализа Т-р диаграмм, поэтому важные для петрологии Т-р-х диаграммы

систем с летучими целесообразно рассмотреть позднее, после обсуждения диаграмм в координатах интенсивных параметров (см. [5 настоящей главы](#)).

Диаграммы состояния конденсированных систем различаются по числу слагающих компонентов и исследуются путем построения их изобарических (Т-х) и изотермических (р-х) сечений, поскольку, как отмечалось, вывод Т-р-х диаграммы бинарной системы при помощи G-поверхности уже требует пространства четырех измерений. Преимущественное распространение в физико-химической петрологии имеют изобарические Т-х диаграммы (т.е. диаграммы зависимости фазового состава от температуры Т и химического состава х) для диапазона температур, охватывающего условия плавления минеральных фаз. Такие диаграммы получили название **диаграмм плавкости**. Этим термином для краткого обозначения этого типа диаграмм мы будем пользоваться в дальнейшем.

Прежде чем перейти к рассмотрению Т-х диаграмм плавкости, укажем на значение некоторых широко используемых терминов, тем более что некоторые из них могут употребляться с различными смысловыми оттенками.

Ликвидус-линия или поверхность на диаграмме, показывающая состав расплава; система в состоянии ликвидуса - система, в которой присутствует только расплав или расплавы.

Ликвация - расслоение расплава на две несмешивающиеся жидкости.

Солидус-линия или поверхность на диаграмме, показывающая состав твердой фазы; система в состоянии солидуса - система, сложенная только твердыми фазами.

Субликвидус-поле или объем диаграммы и состояние системы, в которой присутствуют жидкие и твердые фазы (ниже, по температуре, линии или поверхности ликвидуса).

Субсолидус-поле или объем диаграммы и состояние системы, в которой присутствуют только твердые фазы (ниже, по температуре, линии или поверхности солидуса).

Сольвус-линия или поверхность, ограничивающая поле распада твердых растворов.

Конгруэнтное плавление - такое плавление, при котором твердая фаза и ее расплав имеют одинаковый состав.

Инконгруэнтное плавление - плавление с разложением, при котором твердая фаза преобразуется в расплав и твердую фазу другого состава, например, в бинарной системе $D_{\text{(твердая фаза)}} \rightarrow L_{\text{(расплав)}} + A_{\text{(твердая фаза)}}$. Инконгруэнтная точка, инконгруэнтная реакция - соответственно точка (в координатах Т-р-х) и реакция, отвечающие инконгруэнтному плавлению.

Перитектическая реакция - более общий термин, обозначающий инконгруэнтное преобразование при плавлении (синоним инконгруэнтного плавления) и при кристаллизации, т.е. $A_{\text{(твердая фаза)}} + L_{\text{(расплав)}} = D_{\text{(твердая фаза)}}$.

Перитектика - состояние системы и соответственно точка на диаграмме (в координатах Т-р-х), в которой происходит перитектическая реакция.

Перитектическая линия - моновариантная линия, на которой протекает перитектическая реакция с изменением состава расплава.

Эвтектика - невариантное состояние системы и соответственно точка на диаграмме (в координатах Т-р-х), в которой при наименьшей температуре из расплава одновременно кристаллизуется максимальное число фаз системы. Соответственно обозначают эвтектический состав системы, эвтектическую температуру и т. д.

Котектика - моновариантное состояние системы, в котором одновременно кристаллизуется несколько фаз системы. Соответственно обозначают котектические линии (на Т-р-х диаграммах), котектические составы и т.д.

Среди диаграмм плавкости в соответствии с особенностями фазового состава систем можно различать следующие главные типы.

1. Диаграммы плавкости систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и твердыми фазами постоянного состава:
а) с одной эвтектикой (без соединений);
б) с соединениями, плавящимися конгруэнтно;
в) с соединениями, плавящимися инконгруэнтно.
2. Диаграммы плавкости систем с ликвацией и твердыми фазами постоянного состава (подобно первой группе возможны подгруппы а, б, в).
3. Диаграммы плавкости систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и твердыми фазами переменного состава (твердыми растворами):
а) с неограниченными твердыми растворами;
б) с ограниченными твердыми растворами;
в) с соединениями (постоянного и (или) переменного состава).
4. Диаграммы состояния систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии и твердыми фазами переменного состава (подобно третьей группе возможны подгруппы а, б и в).

Перечисленные типы диаграмм практически исчерпывают топологические разновидности диаграмм, характеризующих условия плавления неорганических веществ. Нетрудно видеть, что четвертый тип диаграмм представляет, по существу, комбинацию второго и третьего типов и имеет к тому же ограниченную применимость. Поэтому для наших целей можно ограничиться рассмотрением первых трех типов диаграмм плавкости. Диаграммы плавкости, т.е. Т-х диаграммы конденсированных систем, охватывающие условия плавления фаз, представляют, как мы отмечали, только одну разновидность диаграмм в координатах интенсивных и экстенсивных параметров. Кроме них могут быть построены р-х диаграммы, охватывающие как область субсолидуса, так и явления плавления фаз. Для определенных целей необходимы Т-х диаграммы для области субсолидуса, μ_j -х диаграммы, характеризующие и области солидуса, и области ликвидуса, и т.д. Однако топологически, т.е. по своей графической структуре и обобщенным физико-химическим свойствам, все эти диаграммы полностью аналогичны диаграммам плавкости, а поскольку диаграммы плавкости наиболее широко используются в физико-химической петрологии, целесообразно рассмотреть этот класс диаграмм на их примере.

Диаграммы плавкости систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и с твердыми фазами постоянного состава

Диаграммы систем без соединений (с одной эвтектикой)

Это простейший тип диаграмм плавкости. Полное название диаграмм такого типа: изобарические Т-х диаграммы состояния систем в конденсированном состоянии с неограниченной растворимостью в жидкой фазе и твердыми фазами постоянного состава, не образующими между собой соединений. Для краткости будем обозначать их как диаграммы плавкости с одной эвтектикой.

Рассмотрим сначала диаграмму плавкости **бинарной системы**. Состав системы: компоненты а и b, которые образуют соответственно твердые фазы А и В, третья фаза - расплав L, состав которого может изменяться от а до b. Термодинамический потенциал такой системы в изобарических условиях зависит от температуры и состава системы: $G = f(T, x_a, x_b)$, изменение его выразится уравнением

$$dG = -SdT + \mu_a dx_a + \mu_b dx_b \quad (3.12)$$

Термодинамический потенциал рассматриваемой системы может быть представлен в трехмерной G-T-х диаграмме, где по оси абсцисс в барицентрических координатах отложен состав системы, а по другим осям - температура и термодинамический потенциал. Воспользуемся графическим образом термодинамического потенциала системы для построения (вывода) интересующей нас Т-х диаграммы.

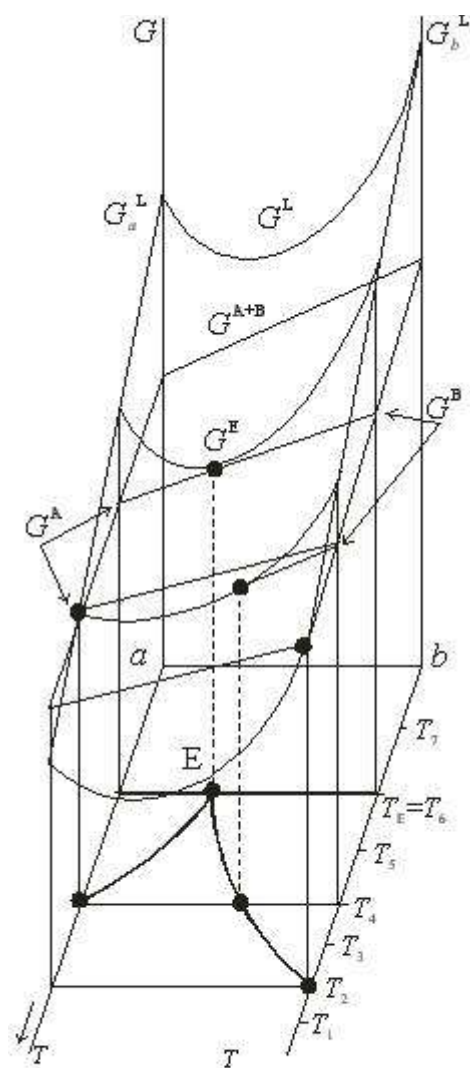


Рис.3.35 Пространственная GTx диаграмма бинарной системы ab с твердыми фазами A и B и неограниченной смешиваемостью в жидком (L) состоянии.

Для этой цели на рис. 3.35 представлена пространственная G-T-x диаграмма системы, на которой: а) показаны термодинамические потенциалы фаз системы в зависимости от температуры; б) на T-x плоскости построена диаграмма состояния системы, основанная на минимальных значениях G в зависимости от T и x, и в) обозначены изотермические сечения и соответствующие им значения G фаз для характерных состояний системы. На рис. 3.36 представлены G-x диаграммы для обозначенных изотермических сечений пространственной диаграммы (причем

$T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 = T_E > T_7 > T_8$) и выведенная при их помощи T-x диаграмма системы. Оба рисунка находятся в полном соответствии. Отметим, что обычно при выводе диаграмм плавкости не строится полная диаграмма (рис. 3.35), а используются изотермические сечения G-T-x диаграмм (рис. 3.36): для бинарных систем - они более наглядны, а для тройных систем полную G-T-x диаграмму построить невозможно (она четырехмерна). Разберем эти диаграммы.

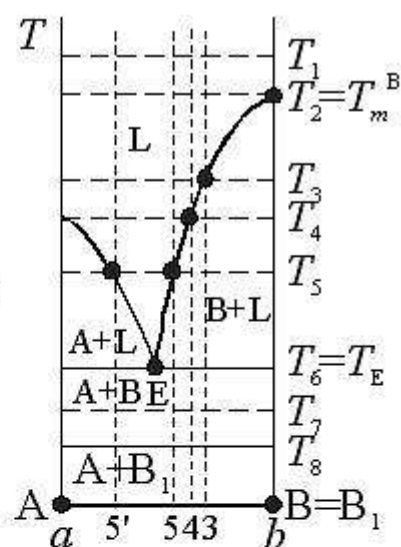
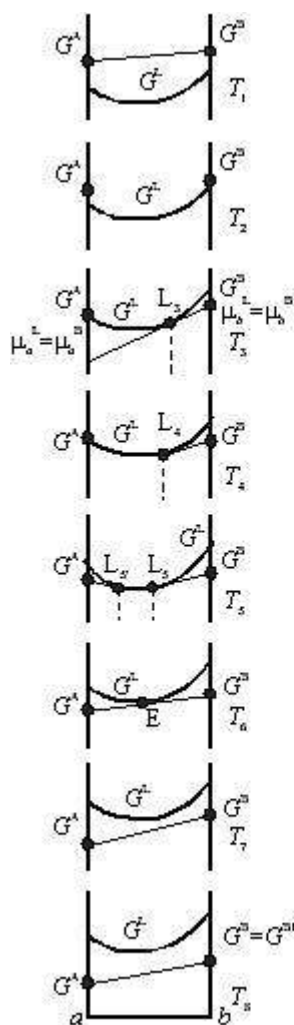


Рис. 3.36 Изотермические сечения Gtx диаграммы Рис. 3.35 и Tx диаграмма бинарной системы ab с твердыми фазами постоянного состава A , B и B .

При высокой температуре во всем диапазоне составов от a до b термодинамический потенциал жидкой фазы (расплава) меньше, чем термодинамический потенциал суммы твердых фаз $G^A + G^B$, и в системе устойчив только расплав. Такие соотношения представлены на сечении T_1 , где кривая G^L расположена ниже линии, соединяющей G^A с G^B и отвечающей, как мы показано выше, потенциалу смеси фаз $A + B$.

По мере понижения температуры в соответствии с уравнением (3.12) термодинамические потенциалы фаз будут увеличиваться, причем термодинамический потенциал расплава будет возрастать больше, чем термодинамические потенциалы твердых фаз, поскольку энтропия жидкой фазы всегда больше энтропии твердой фазы того же состава. В результате при температуре T_2 (сечение T_2 , диаграмм рис. 3.35 и 3.36) термодинамический потенциал расплава, по составу отвечающего чистому компоненту b , станет равным термодинамическому потенциалу твердой фазы B и из расплава начнется кристаллизация фазы B (если, естественно, тепло отводится от системы).

Термодинамические соотношения в этом состоянии можно записать следующим образом (обратим внимание читателя, что в данном случае индекс m обозначает, как принято в термодинамике, плавление (melting).):

$$G_b^L = G^B, \Delta G_m = G_b^L - G^B = 0$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m^B \Delta S_m = 0 \text{ и}$$

$$\Delta H_m = T_m^B \Delta S_m \quad (3.13)$$

где T_m^B - температура кристаллизации, равная температуре плавления фазы В, $\Delta H_m = H_b^L - H^B = -Q$ - изменение энтальпии при плавлении (или кристаллизации) фазы В, равное (с обратным знаком) теплоте плавления фазы В, $\Delta S_m = S_b^L - S^B$ - изменение энтропии при плавлении фазы В.

При дальнейшем понижении температуры происходит моновариантная ($n_p = k + 1 - r = 3 - 2 = 1$) кристаллизация фазы В из расплава. По мере кристаллизации фазы В состав расплава непрерывно обедняется компонентом b таким образом, что каждой температуре отвечает определенный состав расплава. Например, для какой-то температуры T_3 (сечение T_3 диаграмм рис. 3.35 и 3.36) состав расплава можно определить, проведя касательную из точки G^B к кривой G^L и спроектировав точку касания L_3 на ось составов (пунктир на диаграммах), получим фигуративную точку состава расплава, отвечающего данной температуре. Совокупность точек, каждая из которых отвечает составу расплава, равновесного с твердой фазой при данной температуре, составит линию ликвидуса на диаграмме Т-х. На рис. 3.36 линии ликвидуса L-B и L-A показаны на Т-х диаграмме соответственно кривыми T_m^B -L₃-L₄-L₅-Е и T_m^A -L₅-Е.

Определение состава расплава сосуществующего с твердой фазой путем проведения касательной из точек G^B и G^A к кривой G^L , зависит от условий равновесия сосуществующих фаз.

Действительно, продолжив касательную G^B -L₃ (сечение T_3) до пересечения ее с осями ординат, мы получим (как показано выше) значения химических потенциалов компонентов a и b в сосуществующих фазах В и L, которые равны между собой: $\mu_a^L = \mu_a^B$ и $\mu_b^L = \mu_b^B$ в состоянии равновесия. Для сохранения равновесия обязательно также $d\mu_a^L = d\mu_a^B$ и $d\mu_b^L = d\mu_b^B$, что отвечает перемещению точки касания по кривой G^L .

Эти соотношения лежат в основе вывода уравнения ликвидуса. Раскроем выражение $d\mu_b^L = d\mu_b^B$, подставляя их значения (см. уравнение (2.137), [глава 2](#)). Поскольку рассматривается изобарическое сечение, из $d\mu_b^L = d\mu_b^B$ следует:

$$-S_b^L dT + RT d \ln a_b^L = -S_b^B dT$$

(фаза В имеет постоянный состав $a_b^B = 1$).

Преобразуя, получим уравнение:

$$d \ln a_b^L = \frac{S_b^L - S_b^B}{RT} dT, \quad (3.14)$$

которое и представляет искомое уравнение ликвидуса на Т-х диаграмме. Для идеальных растворов, где $a_b^L = x_b^L$, получим уравнение:

$$d \ln x_b^L = \frac{S_b^L - S_b^B}{RT} dT = \frac{\Delta S_m^B}{RT} dT. \quad (3.15)$$

Заменяя $\Delta S_m^B = S_b^L - S_b^B$ на $(H_b^L - H_b^B) / T = \Delta H_m^B$, можно записать уравнение ликвидуса в форме:

$$d \ln x_b^L = \frac{H_b^L - H_b^B}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_m^B}{RT^2} dT, \quad (3.16)$$

где $\Delta H_m^B = Q_m^B$ - энтальпия (с обратным знаком) при температуре плавления фазы В, сложенной чистым компонентом b. Уравнение (3.16) можно интегрировать, учтя зависимость теплоты плавления от температуры (см. [гл. 4](#)) или пренебрегая этой зависимостью, считая в первом приближении ΔH_m^B величиной постоянной. В последнем случае, интегрируя в пределах от $x_b^L = 1$ до x_b^L , где x_b^L - любая точка на линии ликвидуса В и соответственно от $T = T_m^L$ до T , отвечающей x_b^L , получим уравнение, известное как уравнение Шредера:

$$\ln x_b^L = \frac{\Delta H_m^B}{R} \left(\frac{1}{T_m^B} - \frac{1}{T} \right). \quad (3.17)$$

Уравнение (3.17) можно представить в виде:

$$x_b^L = \exp \frac{\Delta H_m^B}{R} \left(\frac{1}{T_m^B} - \frac{1}{T} \right). \quad (3.18)$$

Уравнения (3.14-3.18) очевидно показывают, что уменьшение мольной доли компонента в расплаве уменьшает температуру плавления фазы, сложенной этим компонентом, и связывают эту зависимость с другими термодинамическими характеристиками компонента (ΔH_m^B и T_m^B).

Продолжим рассмотрение диаграмм рис. 3.35 и 3.36. Дальнейшее понижение температуры приведет к тому, что при $T=T_4$ термодинамический потенциал, расплава для составов, отвечающих чистому компоненту а, станет равным термодинамическому потенциалу фазы А (сложенной чистым компонентом а), и при отводе тепла из системы станет возможной кристаллизация фазы А. Состав расплава, равновесного с кристаллизующейся фазой В, определится точкой касания l_4 (касательная из точки G^B к кривой G^L).

При температуре $T=T_5$ в рассматриваемой бинарной системе: а) происходит кристаллизация фазы А из расплавов, имеющих состав от а до L_5 , причем состав расплава, равновесного с фазой А, при этой температуре отвечает точке L_5 , которую мы определяем, проведя касательную из точки G^A к кривой G^L ; б) происходит кристаллизация фазы В из расплавов, состав которых меняется от b до L_5 , соответственно состав равновесного расплава отвечает точке L_5 , в) в области составов от L_5 до L_5' существует расплав, поскольку G^L в этой области меньше другой возможной кривой G-потенциала. Продолжение касательных до пересечения с осями ординат дадут нам значения $\mu_a^A = \mu_a^L$, $\mu_a^L = \mu_a^B$ и $\mu_b^L = \mu_b^B$, дифференцируя которые получим, как показано выше, уравнения ликвидуса фаз А и В.

При дальнейшем понижении температуры точки касания L_5 и L_5' будут перемещаться по кривой навстречу друг другу вплоть до того, когда они образуют единую точку касания E , как это показано на сечении T_6 диаграмм рис. 3.35 и 3.36. В соответствии с диаграммой $G-x$ в точке E в равновесии находятся три фазы: расплав, A и B . Трехфазовая бинарная система в изобарических условиях невариантна: $n_p = k + 1 - r = 3 - 3 = 0$, т.е. при одной, конкретной температуре в равновесии находятся две твердые фазы постоянного состава и расплав, также имеющий определенный постоянный состав, который легко получить, спроектировав точку E на ось составов. Из сопоставления $G-x$ диаграмм при различных температурах нетрудно видеть, что точка E - единственная точка диаграммы, в которой совместно сосуществуют три фазы, и она характеризует наименьшую температуру, при которой существует жидкая фаза. Это особенно хорошо видно на $T-x$ диаграмме: в точке E пересекаются линии ликвидусов фаз A и B . Точка E как особенная точка диаграммы получила название эвтектической. Соответственно эвтектикой, как отмечалось, называется состояние системы, в котором при наименьшей температуре кристаллизуется максимальное число фаз системы ($r^{\max} = k + 1$) при $n_p = 0$. Состав и температура эвтектики обозначаются как эвтектические, хотя нередко для краткости под эвтектикой понимают и состояние системы, и соответствующий состав ее, и точку на диаграмме с ее координатами T и x .

Положение эвтектической точки может быть определено совместным решением уравнений вида (3.18) для компонентов a и b :

$$x_a^E = \exp \frac{\Delta H_m^A}{R} \left(\frac{1}{T_m^A} - \frac{1}{T_E} \right)$$

$$x_b^E = \exp \frac{\Delta H_m^B}{R} \left(\frac{1}{T_m^B} - \frac{1}{T_E} \right)$$

и уравнения $x_a + x_b = 1$. Вместо (3.18) можно использовать для этого и интегральные решения уравнения (3.15), однако во всех случаях решение оказывается сравнительно громоздким (см. подробнее [гл. 4](#)).

Обратим внимание, что для невариантного эвтектического состояния системы независимыми параметрами (факторами равновесия) будут уже не температура и массы компонентов, а энтропия и массы компонентов. Напомним, что число фаз в системе всегда равно числу экстенсивных параметров (см. [гл. 2](#)) и, следовательно, для бинарной системы $r = 3 = f_{\text{ex}}$. Экстенсивными параметрами в таком случае являются массы компонентов (фаз) и энтропия, приведенное теплосодержание системы, которая определяет количество расплава в системе. По мере уменьшения теплосодержания в системе происходит кристаллизация A и B и количество расплава уменьшается вплоть до полной его раскристаллизации.

По исчерпанию расплава система снова становится моновариантной: две твердые фазы A и B , $n_p = k + 1 - r = 1$ и возможно дальнейшее понижение температуры без изменения фазового состояния системы. На рис. 3.35 и 3.36 изотерма T_7 отвечает одному из таких состояний системы. Термодинамический потенциал смеси двух фаз A и B меньше G^L во всем диапазоне составов, что и обуславливает устойчивость $A + B$ при температурах ниже эвтектической, т.е. в области субсолидуса.

Моновариантное изменение системы будет продолжаться до тех пор, пока в области субсолидуса не станет возможной какая-либо реакция в твердом состоянии, например

полиморфный переход $B \rightarrow B_1$ или образование соединения $A + B \rightarrow AB$ и т.д. Нетрудно убедиться, что эти реакции в изобарических условиях также невариантны и будут осуществляться при постоянной температуре вплоть до исчезновения одной из фаз. В невариантном состоянии, как отмечалось, система описывается только экстенсивными параметрами, массами компонентов и энтропией, изменение которой является причиной фазового перехода. На диаграмме рис. 3.36 твердофазовой реакции полиморфного перехода $B \rightarrow B_1$ отвечает изотерма T_8 . Нетрудно видеть, что в этом случае $G^B = G^{B_1}$, $\Delta G_t = G^B - G^{B_1} = 0$, $\Delta G_t = \Delta H_t - T\Delta S_t = 0$ и $\Delta H_t = T\Delta S_t$, где ΔG_t , ΔH_t , ΔS_t - изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии реакции фазового перехода. После того как фаза B полностью переходит в более низкотемпературную модификацию B_1 , система снова может находиться в моновариантном изменении до следующей реакции в твердом состоянии.

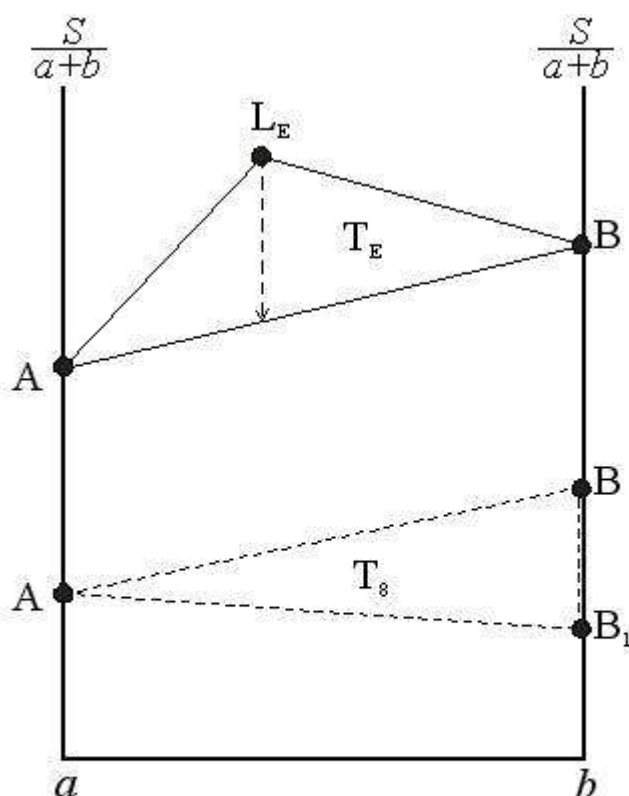


Рис.3.37 Схематичная диаграмма энтропия (S) состав (x) для двух невариантных изотермических состояний системы: эвтектической кристаллизации (T_E) и полиморфного перехода $B-B_1$ (T_8).

Рассмотрим теперь Т-х диаграмму состояния системы (см. рис.3.36). Спроектировав с диаграммы G-х все точки касания к кривой G^L из G^B и G^A в интервале от T_2 до T_E , получим на диаграмме Т-х линии ликвидуса фаз А и В, соответственно и , которые сходятся (пересекаются) в эвтектической точке. Линии ликвидуса отделяют дивариантное поле расплава L от полей диаграммы, где устойчивы по две фазы: В + L и А + L- твердые фазы постоянного состава и расплав, состав которого моновариантно

изменяется в зависимости от температуры. Отрезок любой изотермы от линии ликвидуса до ординаты представит конноду равновесия твердая фаза + расплав. При эвтектической температуре эти конноды, сливаясь на продолжении, образуют линию, отделяющую ликвидус от солидуса. Заметим, что на диаграмме Т-х трехфазовое неинвариантное состояние изобразилось линией, составленной двумя коннодами, но если построить необходимую диаграмму в координатах трех экстенсивных параметров - компоненты а, b и энтропия, то эвтектическое неинвариантное состояние будет представлено треугольником с коннодами АВ, AL и BL. В субсолидусе расположены поля равновесия А + В и А + В₁, которые разделены неинвариантным состоянием А + В + В₁ - оно на диаграмме изображено изотермой Т₈, составленной совпадающими коннодами АВ, АВ₁ и ВВ₁. Точно так же на диаграмме S-х этому состоянию отвечает треугольник с коннодами АВ, АВ₁ и ВВ₁. На рис. 3.37 показаны схематически рассмотренные неинвариантные состояния Т_Е и Т₈ в координатах S-a-b. Пунктир на изотерме Т_Е характеризует уменьшение расплава и энтропии системы при эвтектической кристаллизации из расплава (L_Е) твердых фаз А + В.

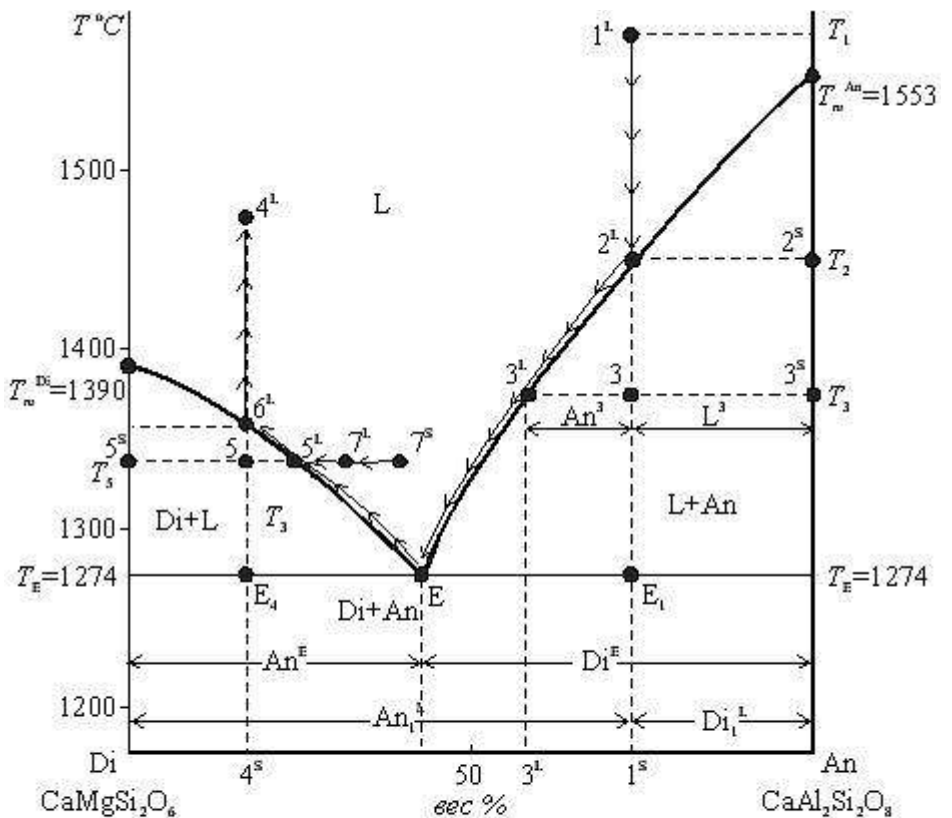
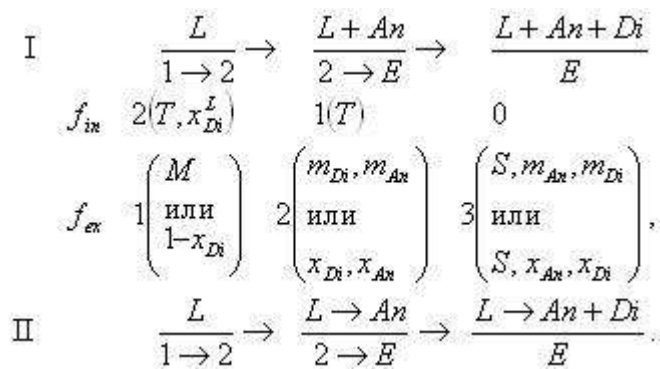


Рис. 3.38 Тх диаграмма системы диопсид ($CaMgSi_2O_6$) - анортит ($CaAl_2Si_2O_8$) при $p=1$ атм по данным Н.Боуэна и Е.Осборна. Фазовые соотношения при кристаллизации и плавлении, обозначенные точками, рассмотрены в тексте.

Т-х диаграмма плавкости описывает фазовые соотношения в системе при остывании и кристаллизации расплавов или, наоборот, при плавлении пород. Рассмотрим их на примере конкретной диаграммы состояния, имеющей непосредственное отношение к петрологическим проблемам. На диаграмме рис. 3.38 показана изобарическая ($p=1$ атм) Т-х диаграмма системы диопсид (Di) - анортит (An). В этой системе компонентами выступают сложные минеральные молекулы $CaMgSi_2O_6$ (Di) и $CaAl_2Si_2O_8$ (An), каждый из которых представляет конгруэнтно плавящиеся фазы, не образующие между собой соединений. Сплошными линиями на диаграмме разделены поля стабильности

возможных фаз системы: L (расплав), L + Di, L + An, Di + An. Фазовые границы - линии T_m^{DiE} и T_m^{AnE} - кривые плавления, соответственно Di и An, описываемые уравнением Шредера. Легко видеть, например, что чистый Di плавится или кристаллизуется при $T_m^{Di} = 1390^\circ\text{C}$. По мере увеличения в системе содержания An температура плавления Di понижается вплоть до эвтектики (E), в которой одновременно кристаллизуются Di и An. Рассмотрим в качестве примера кристаллизацию расплава, обозначенного фигуративной точкой 1^L . Составы расплава и закристаллизовавшейся из него смеси фаз определяются по правилу барицентрических координат: опустив из точки 1 перпендикуляр (линия $1^L 1^S$), отсечем на оси абсцисс отрезки пропорционально содержанию An и Di: отрезок $Di 1^S$ показывает содержание An в расплаве (An^{L1}), отрезок $An 1^S$ - содержание Di (Di^{L1}). При температуре, отвечающей точке $1^L(T_1)$, система, состав которой задан этой точкой, существует в виде одной гомогенной фазы - расплава. Согласно правилу фаз ($n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 1 = 2$) система дивариантна, т.е. не нарушая фазового состава, можно изменять температуру и мольные соотношения компонентов. Следовательно, однофазовое состояние системы 1^L в виде расплава будет сохраняться при понижении температуры вплоть до точки 2^L , расположенной на кривой плавления An. При достижении температуры T_2^{An} , отвечающей температуре плавления An в системе заданного состава, из расплава начнет кристаллизоваться An в данной системе как фаза постоянного состава. При кристаллизации анортита расплав будет обедняться этим компонентом. В соответствии с правилом фаз ($n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 2 = 1$) система моновариантна, т.е. изменение состава расплава должно сопровождаться изменением температуры и наоборот. Следовательно, при кристаллизации An состав расплава будет изменяться вдоль кривой плавления 2^L-E (показано стрелками). В любой момент моновариантной кристаллизации, т.е. при любой температуре между T_2 и T_E , пользуясь свойствами барицентрических координат, можно определить состав и количество фаз. Например, для T_3 : проекция точки 3^1 на ось абсцисс показывает состав расплава; отношение отрезков $3 3^5 / 3^L 3^5$ отвечает количеству расплава, а $3 3^L / 3^L 3^5$ количеству An. Моновариантная кристаллизация L + An будет продолжаться до достижения эвтектики. В эвтектике из расплава кроме анортита будет кристаллизоваться также диопсид, система невариантна ($n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 3 = 0$), температура и состав расплава будут оставаться неизменными до полной раскристаллизации расплава. Состав эвтектического расплава легко определяется проектированием точки E на ось составов (на рис. 3.38 отрезки $An^E Di^E$), относительные количества кристаллизующихся фаз отвечают их соотношениям в расплаве. Относительные количества расплава и твердых фаз в каждый момент эвтектической кристаллизации по диаграмме вычислить нельзя, так как количество расплава, как отмечалось, определяется теплосодержанием (или энтропией) системы, которое графически не отражено на диаграмме (сравни выше рис. 3.37).

Рассмотренный процесс кристаллизации удобно записать в виде кратких схем. При этом можно выбрать две формы записи. Одна из них (I) отражает смену фазовых равновесий по мере отвода тепла и изменения температуры системы от точки 1 до точки E. При этом для полной характеристики можно обозначить интенсивные и экстенсивные параметры в каждом состоянии системы. Другая форма записи (II) отражает процесс происходящий в каждом состоянии системы. Приведем эти записи:



Сопоставляя I и II форму записи нетрудно видеть, что в принципе они однозначны, вторая форма даже предпочтительнее, если всегда помнить, что $L \rightarrow An$ только когда в системе каждый момент в равновесии $L + An$. Точно также $L \rightarrow An + Di$ справедливо, если в равновесии $L + An + Di$ (эвтектическая точка). Между схемами записи показано, какими параметрами описывается система в каждом фазовом состоянии. Подчеркнем главное: по мере увеличения числа фаз уменьшается число интенсивных параметров (от 2 до 0) и соответственно увеличивается число экстенсивных (от 1 до 3) путем замены **интенсивного** параметра на сопряженный **экстенсивный**. Например, T на S при переходе от моновариантного состояния $L \rightarrow An$ на невариантное $L \rightarrow An + Di$ в эвтектике. Обратим еще раз внимание на уже рассматривавшееся соотношение: мольная доля компонента в одной фазе (L) является интенсивный параметром (x_{Di}^L), тогда как мольные доли компонентов в системе x_{Di} - x_{An} для состояний $2 \rightarrow E$ и E представляют экстенсивные параметры. Это следует из соотношений $m_{An} + m_{Di} = M$ - где M - масса системы и $(m_{An} + m_{Di}) / M = x_{Di} + x_{An} = 1$. Поэтому в однофазовом состоянии (L) экстенсивным параметром является масса системы (M), или $1 - x_{Di}$, а интенсивным - x_{Di}^L . В двухфазовом состоянии экстенсивные параметры: m_{Di} , m_{An} или в относительных долях x_{Di} и x_{An} . Действительно, для равновесия $L + An$ количество анортита определяется x_{An} в системе, а количество расплава x_{Di} , поскольку молекула диоксида присутствует только в расплаве. Столь подробное обсуждение на простом примере этих соотношений - смена интенсивных параметров на сопряженные экстенсивные, двойная роль мольных долей - объясняется тем, что они весьма существенны для правильного понимания диаграмм состояния и справедливы для систем любой сложности.

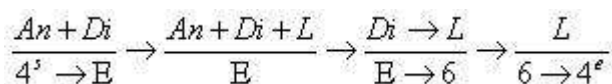
Отметим также, что, придерживаясь строгих правил, через x_{Di} , x_{An} следует обозначать относительные количества, выраженные в мольных долях. Обычно же диаграммы плавкости выражены в весовых единицах и тогда, если $n_{Di} + n_{An} = M$, где M - масса системы (также в весовых единицах), то $(n_{Di} + n_{An}) / M = y_{Di} + y_{An} = 1$ и все остальное справедливо для весовых долей. Заметим, что этими различиями в определении относительных долей часто пренебрегают даже в специальной литературе.

Продолжим рассмотрение фазовых соотношений в системе (см. рис. 3.38). После полной раскристаллизации расплава в эвтектической точке система снова становится моновариантной (две фазы: $An + Di$, $n_p = k + 1 - r = 1$) и возможно дальнейшее понижение температуры без изменения фазового состава вплоть до каких-либо фазовых превращений, которые будут протекать уже в твердом состоянии.

Плавление пород, сложенных фазами $Di + An$, будет происходить в обратном порядке. При нагревании состава, обозначенного, например, точкой 4^S (20% An + 80% Di) при температуре эвтектики из смеси фаз $Di + An$ начнет невариантно выплавляться расплав эвтектического состава (42% An и 58% Di), что отвечает составу E (рис. 3.38). Выплавление эвтектики будет продолжаться до тех пор, пока не расплавится весь An.

После этого система станет моновариантна и повышение температуры будет вызывать дальнейшее расплавление Di с изменением состава расплава по ликвидусу Di от E до точки 6^L. Для любого промежуточного состояния, например обозначенного точкой 5, так же, как и в случае точки 3, легко определить по правилу барицентрических координат количественные соотношения фаз, состав расплава и т. д. При температуре T₆ весь диопсид будет расплавлен, и при дальнейшем нагревании фигуративный состав 4 будет представлен расплавом.

Рассмотренные соотношения, так же, как и выше можно записать в виде краткой схемы.



Обсудим теперь фазовые соотношения при изменении состава системы в процессе плавления. Пусть, например, к системе того же исходного состава при температуре, когда общий состав системы (точка 5) представлен фазами Di и расплав 5^L, будет добавлено 15 вес.% (точка 7^S). Если принять, что теплосодержание системы и скорость теплопереноса велики, то в системе произойдет изотермическое (в пределе) расплавление и с образованием при этой температуре гомогенного расплава. На рис. 3.38 это показано точками 7 и 7^L. Первая точка (7) отвечает смеси 5^L + An (15%), т.е. изменению состава расплава в условиях, когда происходит только расплавление An, а Di участия не принимает. Вторая точка 7^L характеризует состав гомогенного расплава, равный 5(5^S(Di) + 5^L) + An(15%), который возникнет при расплавлении An и Di. При раскристаллизации этого расплава состав смеси будет отвечать точке 7^L, т.е. в ней будет содержаться на 15% An больше, чем в исходной. Обратим внимание, что для рассмотренных соотношений безразлично прибавляется в систему фаза с большей или с меньшей температурой плавления. В обоих случаях возможности такого <регрессивного> (т.е. без повышения

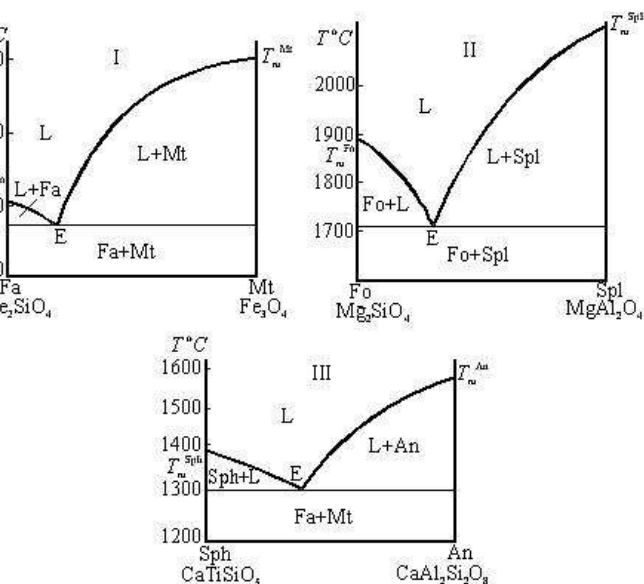


Рис. 3.39 Диаграммы плавкости некоторых бинарных систем, изученных экспериментально.

температуры) плавления определяются теплосодержанием системы.

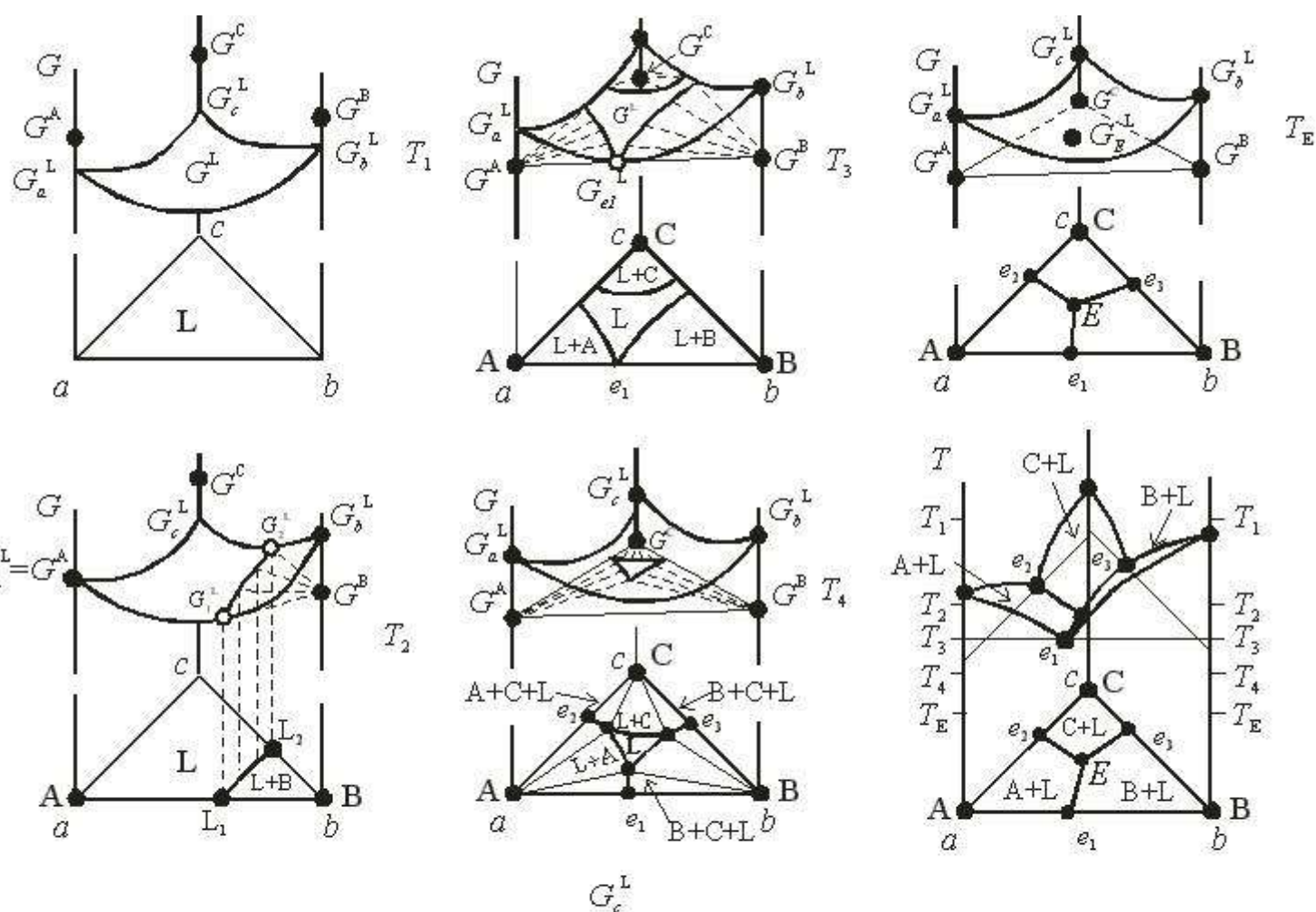


Рис.3.40 G - x диаграммы (изотермические сечения T_1, T_2, T_3, T_4 и T_E четырехмерной G - x диаграммы) трехкомпонентной (abc) конденсированной системы с фазами постоянного состава (A, B, C) и неограниченной смесимостью в жидком состоянии (L), а также выведенная из них T - x диаграмма той же системы.

В завершении раздела о диаграммах бинарных систем с одной эвтектикой приведем в качестве примеров диаграммы состояния нескольких систем, изученных экспериментально и имеющих значение для физико-химической петрологии (рис. 3.39).

Рассмотрим диаграммы плавкости трехкомпонентных систем. Состав системы: компоненты a, b, c , которые образуют соответственно твердые фазы A, B и C постоянного состава, четвертая фаза-расплав, который характеризуется неограниченной смесимостью компонентов во всем диапазоне составов $a-b-c$. Термодинамический потенциал такой системы как функция температуры и состава системы $G=f(T, x_a, x_b, x_c)$ выразится в дифференциальной форме:

$$dG = -SdT + \mu_a dx_a + \mu_b dx_b + \mu_c dx_c \quad (3.19)$$

Графически термодинамический потенциал такой системы может быть представлен только в четырех измерениях и поэтому приходится пользоваться изотермическими трехмерными G - x сечениями четырехмерной диаграммы и трехмерной T - x диаграммой системы. На рис. 3.40 показано несколько характерных изотермических G - x диаграмм $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_E$, T - x диаграмма и проекции на треугольник составов. Рассмотрим при их

помощи закономерности изменения фазовых соотношений в системе в зависимости от температуры.

При высокой температуре (диаграмма T_1 , см. рис. 3.40) в системе во всем диапазоне составов устойчив расплав, поскольку поверхность термодинамического потенциала расплава расположена при меньших значениях G , чем для любой суммы фаз А, В и С. Однофазовая трехкомпонентная изобарическая система трехвариантна ($n_p = k + 1 - r = 3 + 1 - 1 = 3$): возможно изменение температуры и мольных долей двух компонентов без нарушения фазового состояния системы.

При понижении температуры в соответствии с уравнением (3.19) термодинамические потенциалы фаз будут возрастать, причем для расплава более существенно, чем для твердых фаз, поскольку энтропия жидкой фазы всегда выше энтропии твердой фазы того же состава. При какой-то температуре (между T_1 и T_2) термодинамический потенциал одной из твердых фаз, например В, станет равен термодинамическому потенциалу расплава того же состава и в системе начнется кристаллизация фазы В. Выделение кристаллов В будет изменять состав расплава, который будет обогащаться компонентами а и с.

Изотермическая диаграмма T_2 иллюстрирует соотношения G -х, при которых $G^A = G_a^L$, и из расплава начинают выделяться кристаллы А. При этой же температуре $G^B < G_b^L$, и кристаллы В устойчивы с расплавом, уже обогащенным компонентами а и с. Состав сосуществующего расплава можно найти, проведя из точки GB пучок касательных к поверхности G^L . Совокупность точек касания отобразит на поверхности кривую G_1^L - G_2^L сосуществующего равновесного расплава, составы которого легко определить, спроектировав эту линию на треугольник составов (как это и сделано на рис. 3.40, T_2). Линия составов расплава, сосуществующего с фазой В, представляет изотерму T_2 границы, которая отделяет на треугольнике составов область гомогенного расплава от двухфазовой области L + В. Двухфазовое состояние в трехкомпонентной системе дивариантно ($n_p = k + 1 - r = 2$): каждой температуре отвечает линия составов сосуществующего расплава.

При температуре T_3 термодинамические потенциалы всех трех твердых фаз меньше, чем G соответствующих по составу расплавов, причем, т.е. в бинарной системе а-в этой температуре отвечает эвтектическая точка e_1 . Соответственно на треугольнике составов показаны гомогенная область L, двухфазовые области L + А, L + В, L + С и трехфазовая точка (L + А + В). Трехфазовое состояние в трехкомпонентной системе моновариантно ($n_p = k + 1 - r = 1$), при понижении температуры состав будет перемещаться в направлении обогащения компонентом с.

При температуре T_4 существует небольшая область гомогенного расплава L, двухфазовые области с расплавом L + А, L + В и L + С, трехфазовые области А + В + L, А + С + L и В + С + L. Расплав в трехфазовых ассоциациях при данной температуре имеет определенный состав, фигуративные точки расплава по мере понижения температуры перемещаются от двойных эвтектик e_1 , e_2 , e_3 в направлении противоположных вершин. Нетрудно представить, что при какой-то температуре они образуют единую четырехфазовую (L + А + В + С) невариантную эвтектическую точку трехкомпонентной системы. Такому состоянию на G -х диаграмме будет отвечать касание плоскостью G^A - G^B - G^C поверхности G^L в единственной возможной точке, отвечающей эвтектическим соотношениям в системе, как это и показано на изотермическом сечении T_E (см. рис. 3.40).

Спроектировав рассмотренные и все промежуточные составы сосуществующих фаз на Т-х диаграмму, получим пространственную диаграмму плавкости, основание которой составляет треугольник составов, а по аппликате отложена температура. Для упрощения графического изображения диаграммы обычно представляют в виде проекций ликвидусов, котектик и эвтектик на треугольник составов, нанося при возможности изотермы сосуществующих составов расплава. На рис. 3.40 приведена пространственная Т-х диаграмма и проекция ее ликвидуса на треугольник составов (изотермы на проекции не нанесены, они схематически были показаны на G-х диаграммах). На Т-х проекции показаны дивариантные поля кристаллизации фаз А, В и С, e_1 , e_2 , e_3 - двойные эвтектики в краевых бинарных сечениях ab, ac и bc, Е - тройная (по числу компонентов) эвтектика невариантной одновременной кристаллизации трех фаз из расплава; e_1E , e_2E , e_3E - моновариантные котектические линии одновременной кристаллизации двух фаз, которые начинаются в двойных и сходятся в тройной эвтектике.

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния системы периклаз (Per) - шпинель (Spl) - форстерит (Fo), представляющую собой часть более общей диаграммы системы

MgO -
 Al_2O_3 -
 SiO_2 ,
 которую мы также обсудим в дальнейшем.

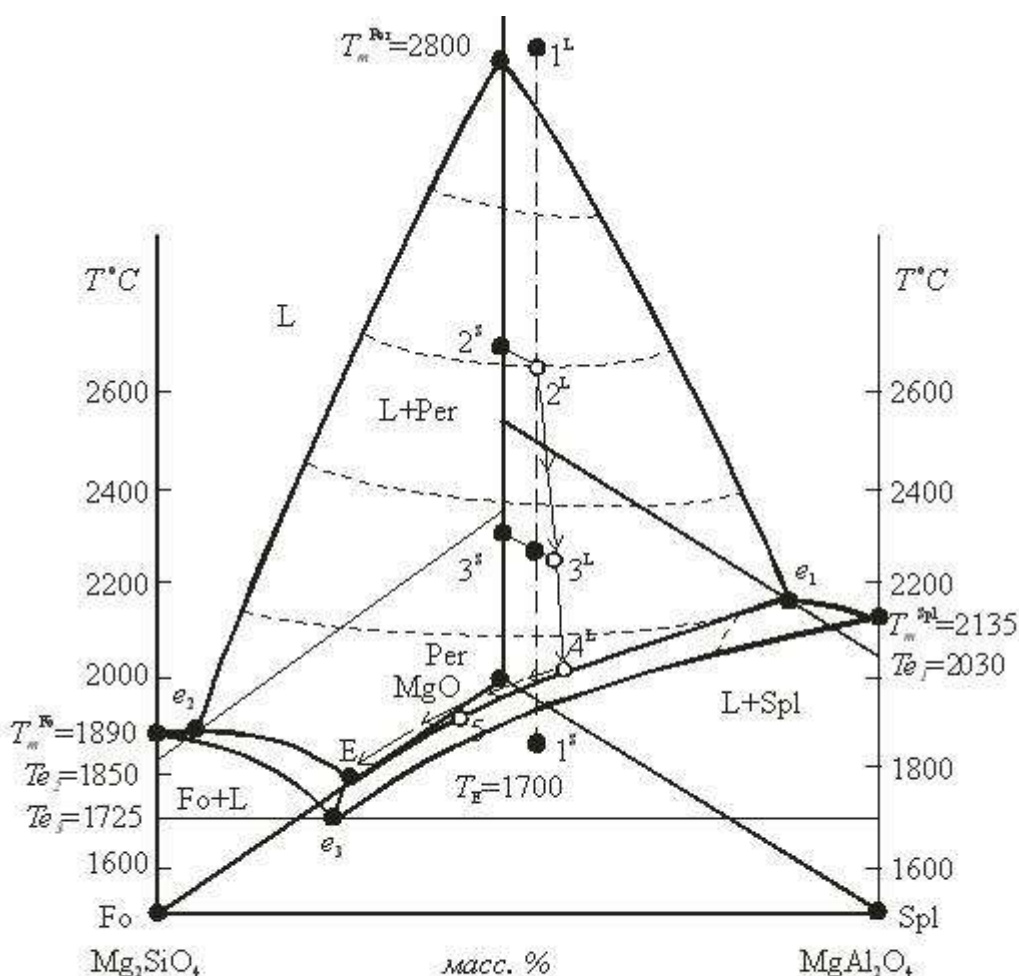


Рис.3.41 Тх диаграмма системы периклаз (MgO) форстерит (Mg_2SiO_4) шпинель ($MgAl_2O_4$), построенная по данным Н.Боуэна, Дж.Грейга, В.Форстера. Объяснения в тексте.

На рис. 3.41 представлено пространственная Т-х диаграмма системы, а на рис. 3.42 - ее проекция на плоскость составов. На диаграмме изображены: e_1, e_2, e_3 - бинарные эвтектики в крайних системах; E - тройная эвтектика; e_1E, e_2E, e_3E - котектические

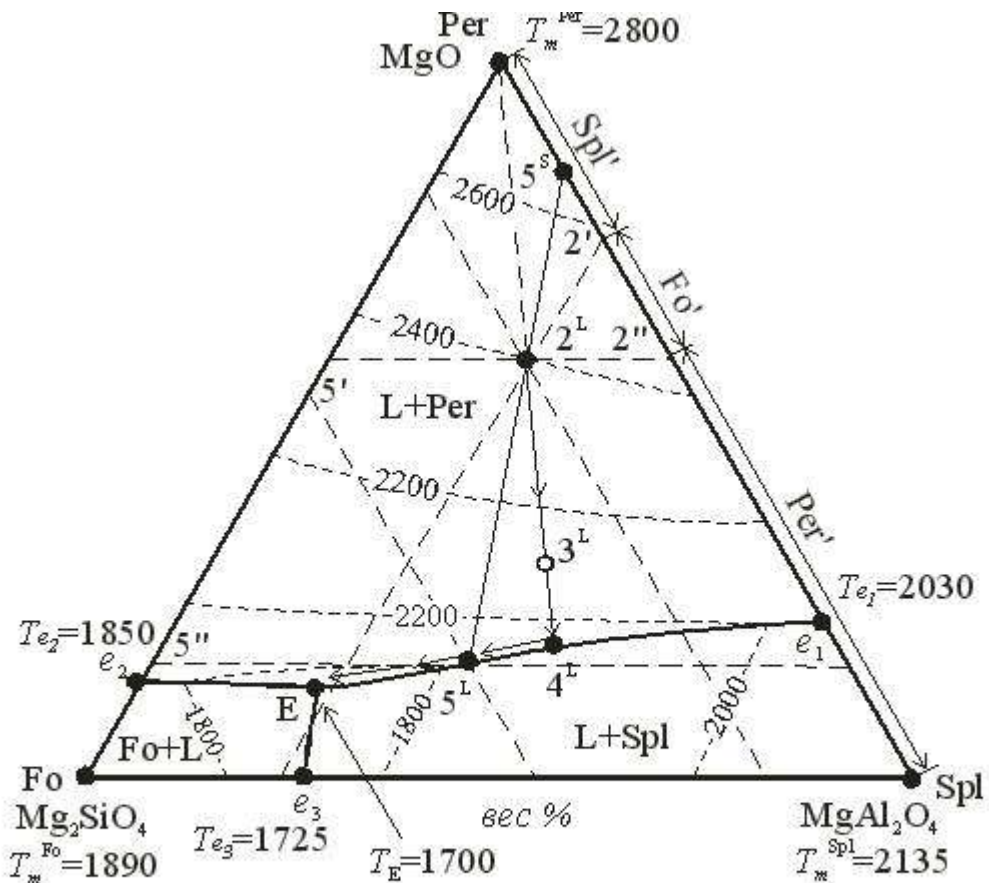


Рис. 3.42 Диаграмма плавкости системы периклаз-форстерит-шпинель в виде проекции Тх диаграммы на треугольник составов. **Объяснения в тексте.**

кие линии; $T_m^{Per}e_2Ee_1$ - поверхность ликвидуса периклаза, $T_m^{Spl}e_1Ee_3$ - поверхность ликвидуса шпинели и $T_m^{Fo}e_2Ee_3$ - поверхность ликвидуса форстерита. Поверхности ликвидусов являются фазовыми границами $L \rightarrow L + S$ и показывают состав расплава, находящиеся в равновесии с твердой фазой при данной температуре (штрих пунктиром на рис. 3.41 и 3.42 показаны некоторые изотермы).

Рассмотрим кристаллизацию расплава, обозначенного фигуративной точкой 1^L . Состав полностью закристаллизовавшегося расплава, т.е., содержание в расплаве конгруэнтно плавящихся компонентов, легко определить по правилу барицентрических координат. Спроектировав точку 1^L на треугольник составов (точка 1^S на рис. 3.41, а на проекции рис. 3.42 точка 1^L) и проведя через нее прямые, параллельные сторонам треугольника, получим на каждой стороне отрезки, пропорциональные содержанию компонентов: например, на стороне Per-Spl (рис. 3.42) показано отрезком Per-2' - содержание Spl, отрезком 2' - 2'' содержание Fo и отрезком 2''-Spl - содержание Per (все отрезки в долях от единичного значения, выраженного длиной стороны Per-Spl). При температуре, отвечающей точке 1^L , в системе заданного состава имеется только расплав, система трехвариантна ($n_p = k + 1 - r = 3 + 1 - 1 = 3$), т.е., в области существования одного расплава возможно независимое изменение температуры и мольных долей двух компонентов. По мере охлаждения системы фигуративный состав достигнет точки 2^L , расположенной на поверхности плавления периклаза, и при температуре T_2 начнется его кристаллизация. Состав расплава при этом будет изменяться вдоль линии $2^L - 4^L$, расположенной на поверхности плавления и образованной при пересечении ее с продолжением плоскости Per- $1^S - 1^L$. Это обусловлено обязательным для барицентрических координат свойством слагаемости

составов: удаление из расплава фазы состава MgO (Per) будет обеднять расплав этим компонентом, не изменяя соотношений между другими компонентами и всякий раз так, что сумма составов $L + \text{Per}$ будет равна исходному составу $1^S + 1^L = 2^L$. Относительные количества расплава и фазы Per можно определить по соотношению отрезков на проекции (рис. 3.42). Например, для температуры, отвечающей точке 3^L , отношение отрезков $(2^L - 3^L) / (\text{Per} - 3^L)$ равно количеству фазы Per, а отношение $(\text{Per} - 2^L) / (\text{Per} - 3^L)$ равно количеству расплава, отрезок $\text{Per} - 3^L$ - единичный. (На пространственной диаграмме (см. рис.3.41) - это соответственно отрезки $(3 - 3^L) / (3^S - 3^L) = \text{Per}$ и $(3 - 3^S) / (3^S - 3^L) = L$) Поверхность ликвидуса периклаза дивариантна ($n_p = 3 + 1 - 2 = 2$), т.е. без изменения фазового состава возможно изменение любых двух интенсивных параметров. Однако по физической сути процессов, идущих при кристаллизации в системе, такими параметрами являются температура (перемещение по линии $2^L - 4^L$) и соотношение содержания Fo/Spl (возможное перемещение точки 2^L параллельно стороне Fo-Spl, вызываемое изменением удельной доли y^{Fo} или y^{Spl} и соответственно фигуративного состава исходного расплава).

При температуре и составе расплава, отвечающего точке 4^L , которая расположена на котектической линии, из расплава начнут одновременно кристаллизироваться фазы Per и Spl. Состав расплава при этом будет изменяться по котектической линии от точки 4^L до точки E. Трехфазовая система ($L + \text{Per} + \text{Spl}$) на котектической кривой моновариантна ($n_p = 3 + 1 - 3 = 1$): изменению температуры отвечает однозначное изменение состава котектического расплава. Для любой точки на котектической кривой (например, для точки 5^L) состав расплава определяется по правилу барицентрических координат, относительные количества выделяющихся из расплава кристаллов Per и Spl отвечают относительному содержанию этих компонентов в расплаве ($\text{Per}:\text{Spl} = \text{Fo}5^L : 5^L$). Наконец, проведя из точки 5^L через точку 2^L прямую до пересечения со стороной Per - Spl (точка 5^S), по соотношению отрезков получим относительные количества всех фаз: отношение $(5^S - 2^L) / (5^S - 5^L)$ характеризует количество расплава, отношение $(5^L - 2^L) / (5^S - 5^L)$ - количество твердых фаз (отрезок $5^S - 5^L$ - единичный), наконец, отрезки $\text{Per}5^S$ и $\text{Spl}5^S$ отвечают относительным количествам Spl и Per (отрезок SplPer - единичный) среди твердых фаз системы состава 2

в состоянии, когда
расплав отвечает
составу 5^L .

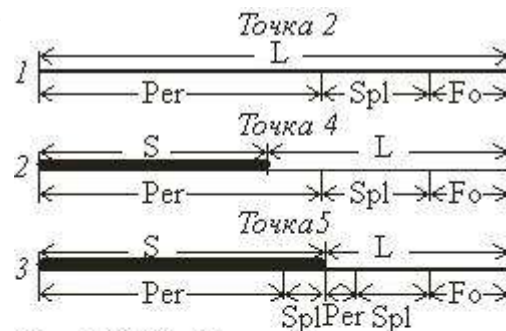


Рис. 3.43 Графическое сопоставление относительных количеств расплава и твердых фаз (периклаза, шпинели и форстерита) в точках 2, 4 и 5. Количество расплава - L , количество твердых фаз - S . Отрезки Per , Spl , Fo показывают количество компонентов и соответствующих фаз в расплаве и в твердой фазе.

Нередко полезно графически сравнить относительные количества фаз в различных состояниях системы.

Такое сопоставление для точек 2^L , 4^L и 5^L представлено на рис. 3.43. Первый единичный отрезок L (точка 2^L) показывает относительные количества компонентов Per, Spl и Fo в расплаве. На втором отрезке показаны относительные

количества твердой фазы (Per) и расплава в точке 4^L , полученные при сопоставлении

отрезков $2^L - 4^L$ (Per) и 2^L -Per (расплав) и выраженные в тех же единичных количествах, что и первый отрезок. Поскольку на пути $2^L - 4^L$ происходила только кристаллизация Per, а содержания Spl и Fo не изменялись, легко определяются относительные количества Spl, Fo и Per в расплаве вычитанием отрезка S. Наконец, третий отрезок показывает относительные количества фаз и компонентов в точке 5^L . Можно видеть, что количество Fo в системе и расплаве при кристаллизации Spl и Per на пути $4^L - 5^L$ не изменилось. В то же время относительное количество Fo в расплаве в точке 4^L стало иным. Определяя содержание Fo и его относительное количество, общее количество расплава в точке 5, а также относительные количества фаз Per и Spl или компонентов Per и Spl в расплаве, нетрудно построить и все другие количественные характеристики.

Кристаллизация расплава закончится в эвтектической точке E, где из расплава будут одновременно кристаллизоваться все твердые фазы системы Per, Spl, Fo. Относительные количества выделяющихся фаз отвечают соотношению компонентов в эвтектическом расплаве, легко определяемому по правилам барицентрических координат. Определить относительное количество расплава при кристаллизации в эвтектике можно только для первоначального состояния достижения эвтектики (или, наоборот, при плавлении, для состояния, когда эвтектический состав полностью выплавлен). Для других состояний кристаллизации или плавления в эвтектике это сделать невозможно потому, что, как мы отмечали, количество расплава в эвтектике определяется энтропией или теплосодержанием в системе, которая графически на T-x диаграммах не отражена. Для этого нужно построить S-x диаграмму, как это было сделано для бинарной системы. В эвтектической точке система невариантна и эвтектические температура и состав остаются неизменными до полной раскристаллизации системы. После исчезновения

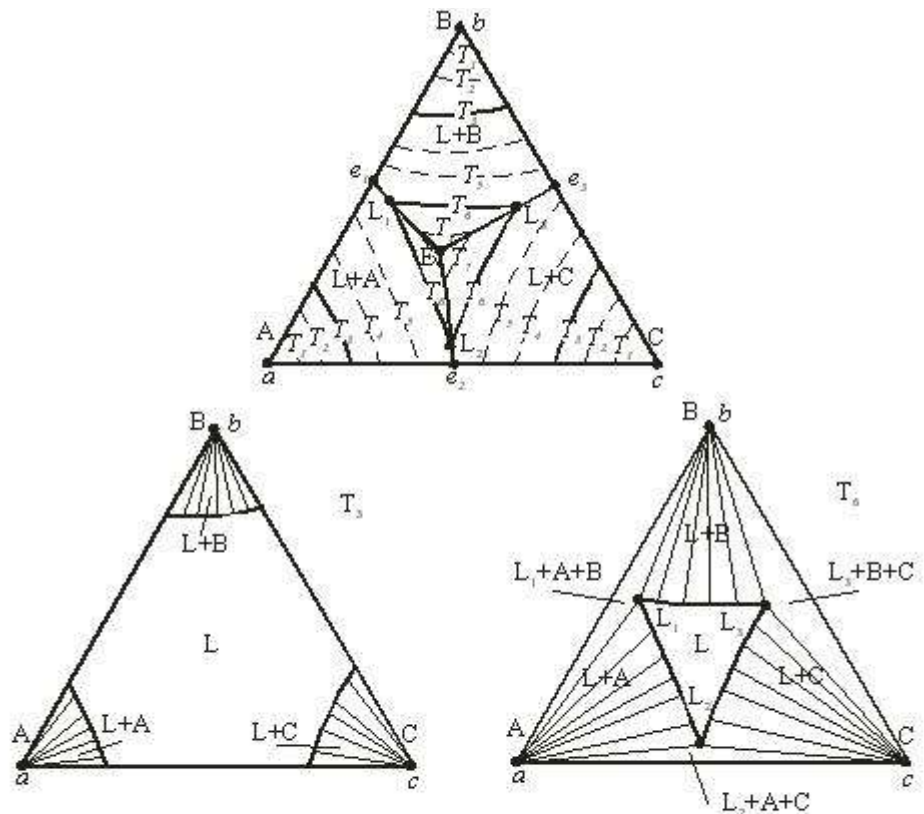


Рис. 3.44 Изотермические сечения трехкомпонентной диаграммы плавкости с фазами постоянного состава (A, B, C) и одной эвтектической точкой. Расплав (фаза L) обладает неограниченной смесимостью компонентов a, b, c .

расплава система становится способной к моновариантному изменению уже в области субсолидуса, при этом состав системы, сложенной фазами постоянного состава, будет оставаться неизменным.

Рассмотренная последовательность кристаллизации фигуративного состава 1 может быть записана краткой формулой:

$$\frac{L}{1^L \rightarrow 2^L} \rightarrow \frac{L \rightarrow Per}{2^L \rightarrow 4^L} \rightarrow \frac{L \rightarrow Per + Spl}{4^L \rightarrow E} \rightarrow \frac{L \rightarrow Per + Spl + Fo}{E} \rightarrow \frac{Per + Spl + Fo}{E \rightarrow 1^S}$$

Если, напротив, обсуждать процесс плавления системы, состав которой задан фигуративной точкой 1, то изменения фазовых соотношений при повышении температуры будут обратными:

$$\frac{Per + Spl + Fo}{1^S \rightarrow E} \rightarrow \frac{Per + Spl + Fo \rightarrow L}{E} \rightarrow \frac{Per + Spl \rightarrow L}{E \rightarrow 4^L} \rightarrow \frac{Per \rightarrow L}{4^L \rightarrow 2^L} \rightarrow \frac{L}{2^L \rightarrow 1^L}$$

Аналогично анализируются и другие диаграммы плавкости трехкомпонентных систем, которые представлены обычно в виде проекций на треугольник составов (как на диаграмме [рис. 3.42](#)), поскольку эти проекции содержат всю необходимую информацию о фазовых соотношениях в системе в присутствии расплава.

Рассмотрим теперь важные сечения трехкомпонентной диаграммы - изотермические и политермические, которые правильнее называть внутренними сечениями или изоконцентрационными, поскольку, как увидим ниже, концентрация одного из компонентов в этом сечении остается постоянной. Для большей наглядности обратимся к принципиальной схеме диаграммы плавкости трехкомпонентной (а, б, в) системы с фазами постоянного состава (А, В и С, отвечающими по составу компонентам а, б и в) и неограниченной растворимостью компонентов в расплаве (фаза L).

Изотермические сечения диаграммы приведены на [рис.3.44](#). Верхняя диаграмма представляет проекцию Т-х диаграммы на треугольник составов. В поле кристаллизации каждой из фаз нанесены изотермы Т₁-Т₇, показывающие, как было рассмотрено выше, состав расплава, равновесного с соответствующими фазами при данной температуре. Выделим для примера изотермы Т₃ и Т₆, обозначенные на Т-х проекции жирными линиями. Для изотермического сечения Т₃ на треугольнике составов показаны составы расплавов, равновесные с фазами А, В и С, которые образуют моновариантные (n_{p, T} = k - r = 3 - 1 = 2) поля L + А, L + В и L + С. Конноды в каждом поле показывают возможность моновариантного изменения состава расплава в равновесии с соответствующими твердыми фазами постоянного состава. Центральную часть диаграммы занимает дивариантное поле расплава (n_{p, T} = k - r = 3 - 1 = 2). Фигуративные точки составов, попадающие в это поле, имеют две степени свободы: мольные доли двух компонентов могут изменяться независимо, не приводя к фазовым изменениям в системе.

Аналогично построено изобарическое сечение Т₆, хотя фазовые соотношения в системе при этой температуре сложнее. Изотерма Т₆ на Т-х проекции (верхняя диаграмма) ограничивает дивариантную область расплава, существующего при этой температуре. Эту изотерму, показывающую состав расплава в равновесии с твердыми фазами наносят на изотермическое сечение Т₆ (нижняя треугольная диаграмма [рис. 3.44](#)). Изотерма Т₆ на Т-х проекции пересекает e₁-Е в точке L₁, e₂-Е в точке L₂ и e₃-Е в точке L₃. В соответствии с правилом фаз в изотермическом сечении (n_{p, T} = k - r = 3 - 3 = 0) эти состояния невариантны: L₁ + А + В, далее L₂ + А + С и затем L₃ + В + С. Эти фазовые равновесия

Рис. 3.45 Схематическая S (энтропия) - a - b - c диаграмма для эвтектики. S^L, S^A, S^B, S^C - энтропии расплава и твердых фаз; S^L_E, S^A_E - изменение энтропии при кристаллизации эвтектического расплава; S^A_E - энтропия твердых фаз в закристаллизовавшейся эвтектике.

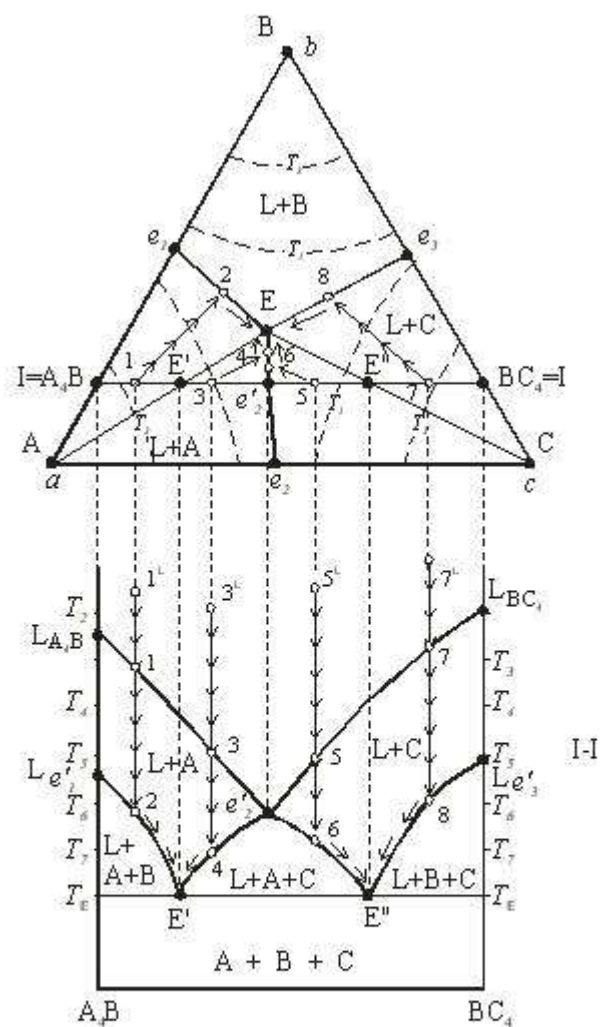
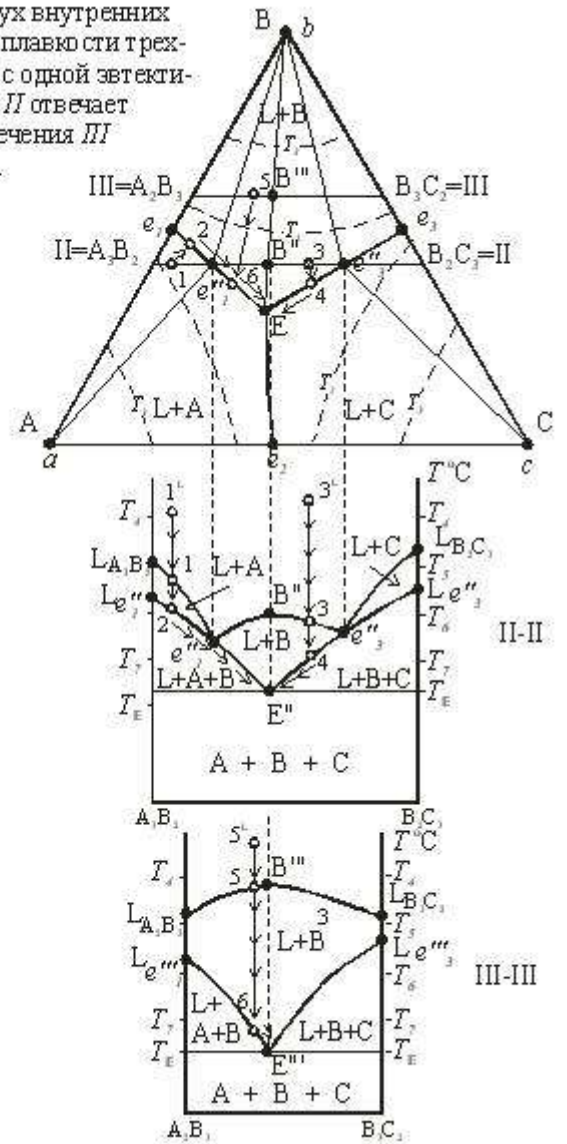


Рис.3.46 Построение внутреннего изоконцентрационного T - x сечения той же диаграммы плавкости трехкомпонентной системы с фазами постоянного состава (A, B, C) и одной эвтектической точкой. Расплав обладает неограниченной смесимостью компонентов a, b, c . Объяснения и разбор диаграмм см. в тексте.

Рис.3.47 Построение двух внутренних T - x сечений диаграммы плавления трехкомпонентной системы с одной эвтектической точкой. Сечение II отвечает составу $A_2B_1B_2C_2$, для сечения III принят состав $A_1B_1B_2C_2$. Объяснения в тексте.



Сходным образом изотермические сечения могут быть построены для любой температуры, кроме эвтектической. В эвтектической точке (при эвтектической температуре) в невариантном равновесии находятся четыре фазы $L + A + B + C$ и соответственно факторами состояния являются четыре экстенсивных параметра: массы трех компонентов или фаз и энтропия. Схематическая диаграмма фазовых равновесий для эвтектической точки в координатах S (энтропия) - состав представлена на рис. 3.45. Для большей наглядности (по сравнению с рис. 3.44) треугольник составов изображен равнобедренным, а эвтектическая точка несколько сдвинута к стороне ab . Тетраэдр $S^L-S^A-S^B-S^C$ представляет фазовые равновесия в эвтектике, а стрелки $S_E^L \rightarrow S_E^S$ показывает изменение энтропии при эвтектической кристаллизации расплава (S^S - сумма энтропий твердых фаз в затвердевшем эвтектическом расплаве).

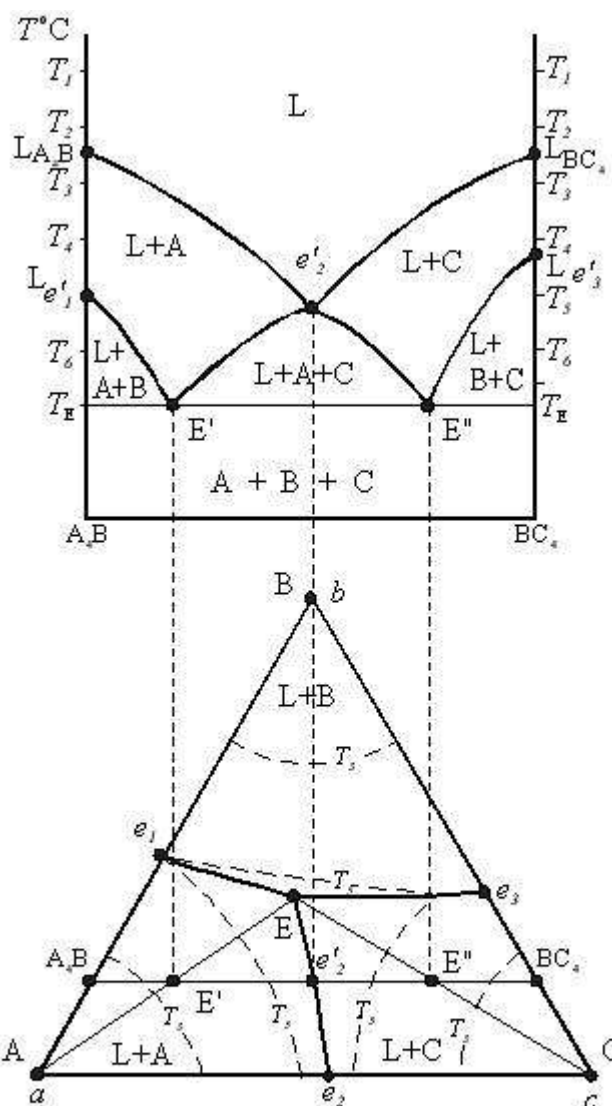


Рис. 3.48. Построение трехкомпонентной диаграммы плавкости с одной эвтектической точкой по данным внутреннего изоконцентрационного T - x сечения A_1B-BC_1 . Объяснения в тексте.

Изоконцентрационные сечения тройной системы с одной эвтектической точкой приведены на рис. 3.46-3.48. Название "изоконцентрационные" нам кажутся предпочтительнее, чем "политермические", обычно используемые в литературе по физико-химическому анализу, поскольку точно обозначает, что концентрация одного из компонентов (в нашем случае компонента b) остается постоянной для каждой фигуративной точки сечения.

Построение и анализ внутренних концентрационных T - x сечений сложнее изотермических, поэтому рассмотрим их несколько подробнее. На рис. 3.46 в верхней части представлена диаграмма плавкости трехкомпонентной (a, b, c) диаграммы с фазами постоянного состава A , B и C . Нанесены эвтектическая точка E , бинарные эвтектики $e_1(ABL)$, $e_2(ACL)$, $e_3(BCL)$, котектические линии e_1E , e_2E , e_3E и две изотермы T_3 и T_5 . Выберем для построения сечение $I-I$ (показано сплошной линией), отвечающее составам

A_4B-BC_4 , т.е. концентрация компонента b для этого сечения постоянна, а соотношение компонентов a и c может изменяться во всем диапазоне составов от A_4B до BC_4 .

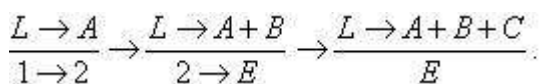
Существо внутреннего Т-х сечения состоит в том, что на нем должно быть отражено изменение фазовых соотношений при кристаллизации (или плавлении) в трехкомпонентной системе для любой фигуративной точки, расположенной в этом же сечении, для любого состава от A_4B до BC_4 . Для этого на Т-х сечение проектируются все элементы трехкомпонентной диаграммы, отражающие изменение фазовых соотношений в системе.

На рис. 3.46 в нижней части представлена Т-х диаграмма для внутреннего сечения A_4B-BC_4 , на которой вспомогательным пунктиром показано ее построение. В точке A_4B сечение пересекает линию ликвидуса $A + L$ бинарной системы AB , которая проектируется на Т-х диаграмму точкой L_{AB} , расположенной при температуре несколько выше T_3 . На эту же ординату проектируется точка бинарной эвтектики L_{e1} , располагающейся при температурах между T_5 и T_6 (см. все изотермы на рис. 3.44). Аналогично в правой системе $b-c$ на Т-х сечении получим точки L_{BC4} и L_{e3} .

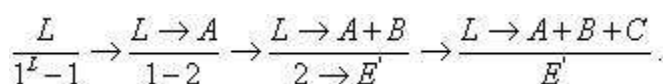
Если вспомнить, что треугольная диаграмма плавкости (верхняя диаграмма рис. 3.46) является проекцией пространственной Т-х диаграммы плавкости, то легко представить, что сечение A_4B-BC_4 пересекает поверхность ликвидуса $L + A$, ликвидуса $L + C$ и котектической линии e_2E , образуя соответственно линии ликвидуса $L + A$, $L + C$ и точку e'_2 , которые наносятся на диаграмму (прежде всего при температурах между T_6 и T_7 обозначается точка e'_2 , спроектированная с треугольника составов).

Осталось наметить положение в сечении проекций точки тройной эвтектики, они определяются проведением линии AE - точка E' и линии CE - точка E'' . Обозначив на Т-х проекции коннодой изотерму T_E , спроектируем с верхней диаграммы точки E' и E'' . Достроить диаграмму не составляет труда, проведя из точек L_{e1} и e'_2 линии в точку E' , а из точек L_{e3} и e'_2 - линии в точку E'' , получим в Т-х сечении трехфазовые поля $L + A + B$, $L + A + C$ и $L + B + C$, которые вниз по температуре ограничены коннодой T_E , которая отвечает эвтектике $E (L + A + B + C)$.

Правильность построения легко проверить, обратившись к тройной диаграмме плавкости. Обозначим номером 1 фигуративную точку на сечении, которая лежит в поле AE_{e1} . Последовательность кристаллизации для одного состава будет:

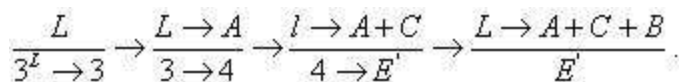


Эта же последовательность кристаллизации показана и на сечении, где, кроме того, показано однофазовое поле расплава:

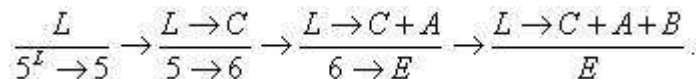


Заметим, что поскольку последовательность кристаллизации фигуративного состава 1 в этом сечении проектируется из вершины A , то на пути $1^L \rightarrow 1 \rightarrow 2$ соотношение b и c остается постоянным и линия изменения состава расплава будет вертикальной. На пути $2 \rightarrow E$ из расплава кристаллизуются A и B , состав расплава обогащается компонентом c и по мере кристаллизации фигуративная точка расплава перемещается от 2 к E' . В точке E' эвтектическая кристаллизация $L \rightarrow A + B + C$.

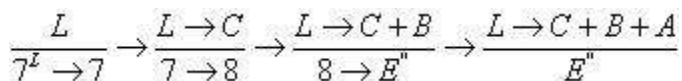
Для фигуративного состава 3, расположенного в поле AEe_2 , кристаллизация будет отличаться тем, что точка 4 расположена на котектике $L \rightarrow A + C$:



Кристаллизация составов расположенных в сечении A_4B-BC_4 между точками e'_2 и BC_4 , определяется проекцией фазовых соотношений из вершины С. Для фигуративного состава 5, расположенного в поле CEe_2 , последовательность кристаллизации, показанная на диаграмме плавкости и в Т-х сечении, выразится как



Для фигуративного состава 7 будем иметь:



Рассмотренное Т-х сечение A_4B-BC_4 - это одно из трех возможных топологически индивидуальных внутренних Т-х сечений тройной диаграммы плавкости. Обсудим два других сечения. На рис. 3.47 в верхней части приведена та же тройная диаграмма плавкости с одной тройной эвтектикой, тремя бинарными эвтектиками e_1, e_2, e_3 и тремя котектическими линиями e_1E, e_2E, e_3E . Для разгрузки диаграммы показаны только две изотермы T_3 и T_5 . На диаграмме нанесены два изоконцентрационных сечения: II-II состава $A_3B_2-B_2C_3$ и III - III состава $A_2B_3-B_3C_2$.

Особенность построения сечения II - II состоит в том, что от точки A_3B_2 до точки e_1'' фазовые элементы диаграммы проектируются на Т-х сечение из точки А, между точками e_2 и e_3 - из вершины В, а на отрезок $e_3''-B_2C_3$ снова из вершины С. Построим соответствующее Т-х сечение: абсцисса составов $A_3B_2-B_2C_3$ точно отвечает линии II - II на треугольной диаграмме, ось температур условно проградуирована от T_1 до T_E . На ординату $T_1-A_3B_2$ проектируются точка пересечения плоскостью Т-х ликвидуса $L + A$ (точка $L_{A_3B_2}$) и проекция точки бинарной эвтектики (точка Le_1''), из которых выходят две линии сходящиеся на проекции в точке e_2'' , состав и температура которой обозначены на Т-х сечении. Линии $L_{A_3B_2} - e_1''$ и $Le_1''-e_1''$ разграничивают поле $L, L + A$ и $L + A + B$.

Фазовые элементы диаграммы в сечении $A_3B_2-B_2C_3$ между точками e_1'' и e_3'' воспроизводятся проекцией из вершины В. Проведя линию В-Е из вершины В'' - состав и температурный максимум в поле кристаллизации $L + B$ (для данного сечения) и проекцию тройной точки.

Наконец, на отрезок сечения $e_3''-B_2C_3$ проекцией из вершины С зафиксируем в краевом положении (ордината Т-В₂-С₃) точку пересечения ликвидуса $L + C$ (точка L_{BC}) и проекцию точки бинарной эвтектики $L + C + B$ (точка Le_3''). Точка e_3'' - это проекция пересечения котектической линии $L + C + B$ и линий $e_3''-L_{B_2C_3}$, $e_3'' - Le_3''$, которые разделяют фазовые поля $L, L + C$ и $L + C + B$ на Т-х сечении. Проведя линию $e_1'' - B'' - e_3''$, разграничивающую поля L и $L + B$, завершим построение изоконцентрационного Т-х сечения $A_3B_2-B_2C_3$. Так же как и для рассмотренного выше сечения, на тройной диаграмме и в Т-х сечении показаны линии кристаллизации для двух выбранных составов: фигуративной точки 1:

$$\frac{L}{1^I-1} \rightarrow \frac{L \rightarrow A}{1 \rightarrow 2} \rightarrow \frac{L \rightarrow A+B}{2 \rightarrow E} \rightarrow \frac{L \rightarrow A+B+C}{E}$$

и фигуративной точки 3:

$$\frac{L}{3^I-3} \rightarrow \frac{L+C}{3 \rightarrow 4} \rightarrow \frac{L \rightarrow C+B}{4 \rightarrow E} \rightarrow \frac{L \rightarrow C+B+A}{E}$$

Последнее необходимое сечение III - III по линии составов $A_2B_3-B_3C_2$ - наиболее простое для построения. Оно пересекает поверхность ликвидуса $L + B$ (кривая $L_{AB} - B''' - L_{BC}$ где B''' - максимум, лежащий на пересечении кривой с коннодой $B-E$). На сечение проектируются также котектики e_1E (линия $Le_1''' - E'''$), (линия $Le_3''' - E'''$) и тройная эвтектическая точка E''' . На диаграммах показана последовательность кристаллизации фигуративного состава 5:

$$\frac{L}{5^I \rightarrow 5} \rightarrow \frac{L \rightarrow B}{5 \rightarrow 6} \rightarrow \frac{L+B+A}{6 \rightarrow E} \rightarrow \frac{L \rightarrow B+A+C}{E},$$

которая не требует дополнительных разъяснений. Подчеркнем, что рассмотренные внутренние "псевдобинарные" Т-х сечения не являются настоящими бинарными Т-х диаграммами плавкости и не содержат исчерпывающую информацию о кристаллизации или плавления бинарных систем.

Вместе с тем внутренние Т-х сечения весьма полезны, поскольку отражают изменения фазовых соотношений при кристаллизации (или плавлении), частично (в проекции) показывают изменение состава расплава и т.д. Внутренние Т-х сечения имеют исключительное значение для решения обратных задач - построение полных диаграмм плавкости по отдельным внутренним сечениям. Это обусловлено тем, что построение полной диаграммы плавкости требует огромной экспериментальной работы для того, чтобы выявить фазовые изменения в зависимости от температуры для большого числа фигуративных точек, покрывающих поле треугольника составов. Поэтому естественным оказывается путь нескольких внутренних сечений и построения на их основе полной диаграммы плавкости, пусть несколько схематизированной.

Рассмотрим на примере той же диаграммы, трехкомпонентной системы с одной эвтектической точкой, способ построения полной диаграммы плавкости. По Т-х сечению на рис. 3.48 в верхней части представлено Т-х сечение состава A_4B-BC_4 . Прежде всего строим в нижней части фигуры треугольник составов (abc) и наносим на него линию сечения A_4B-BC_4 (в том же масштабе). Проектируем на линию сечения точки E' и E'' и проводя лучи AE' и CE'' на пересечении их получим точку тройной эвтектики. Обозначаем крайевые точки A_4B (температура между T_2 и T_3) и BC_4 (температура также между T_2 и T_3), а также бинарную эвтектику e_1 ($L + A + B$) при температуре T_5 и бинарную эвтектику e_3 ($L + B + C$) при температуре между T_4 и T_5 . Наконец проектируем пересечение котектической линии e_2' при температуре между T_5 и T_6 . Теперь можно достроить фазовые элементы диаграммы - котектические линии e_1E , e_2E , e_3E (через точки Ee_2') и схематически обозначить изотермы - на диаграмме показаны T_5 , T_3 , T_1 . Также можно построить трехкомпонентную диаграмму плавкости и по другим сечениям. Использование нескольких ее значений делает диаграмму более точной, а, главное, предохраняет от возможных упущений (например, полиморфные переходы в поле $L + B$ и др.).

Заметим, что можно построить и неизоконцентрационное внутреннее сечение, например $A_2B_3-B_2C_3$, или $A_2B_3-B_2C_4$, или любое другое. Принципы их построения те же, что и для изоконцентрационных - путем проекции на сечение точек и линий изменения фазовых равновесий тройной диаграммы. Однако неизоконцентрационные внутренние сечения крайне редко используются в физико-химическом анализе и рассмотрение их мы опустим.

Для четырехкомпонентных систем графический анализ может быть выполнен при помощи пространственной диаграммы, представляющей проекцию Т-х диаграммы на тетраэдр составов. Очевидно, что системы с большим числом компонентов вообще невозможно представить графически без специальных искусственных преобразований диаграмм. Обычно и четырехкомпонентные диаграммы подвергают возможным преобразованиям для того, чтобы рассмотреть фазовые соотношения в простом графическом образе диаграммы на плоскости. При этом особое значение имеют изоконцентрационные сечения, поскольку они являются исключительным способом экспериментального исследования и графического изображения многокомпонентных систем.

В заключение рассмотрения диаграмм плавкости систем с эвтектикой сделаем важные для проблем петрологии выводы:

1. При кристаллизации первыми выделяются, при плавлении последними расплавляются фазы, находящиеся в избытке по отношению к эвтектическому составу.
2. Кристаллизация всегда заканчивается, а расплавление всегда начинается в эвтектике.

Эти соотношения - "принципы эвтектики" - являются основополагающими при истолковании процессов плавления и кристаллизации в многокомпонентных системах. Поэтому встречающиеся иногда в литературе при рассмотрении конкретных объектов высказывания о том, что кристаллизация многокомпонентного магматического расплава заканчивается выделением какого-либо одного минерала следует считать по меньшей мере недоразумением (за исключением, как будет показано ниже, случаев, когда солидус представляет собой непрерывный многокомпонентный твердый раствор).

Диаграммы систем без соединений, но с полиморфными переходами

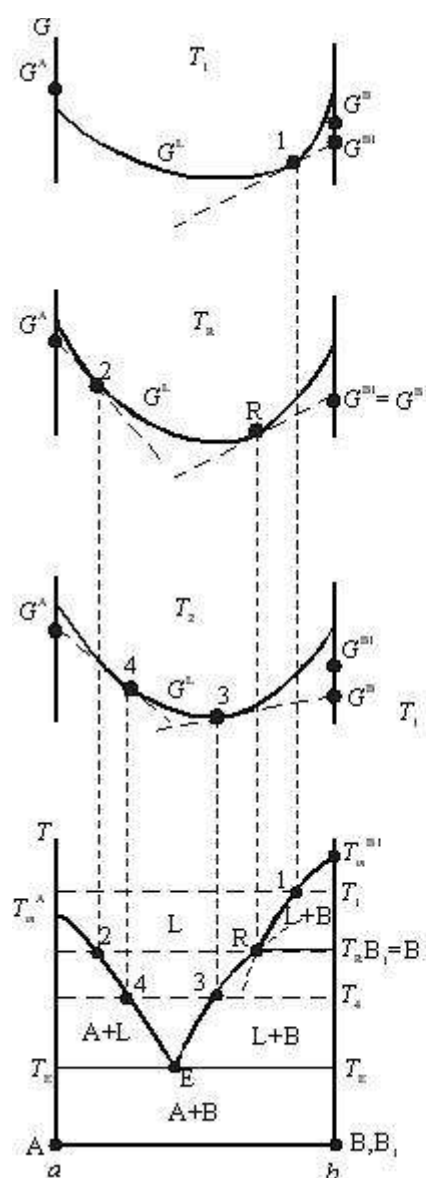


Рис.3.49 Диаграмма плавкости бинарной системы (ab) с полиморфным переходом $B_1=B_2$ и вывод ее при помощи G - x диаграмм (приведены только изоконцентрационные сечения для T_1 , T_2 - температура полиморфного перехода и T_3).

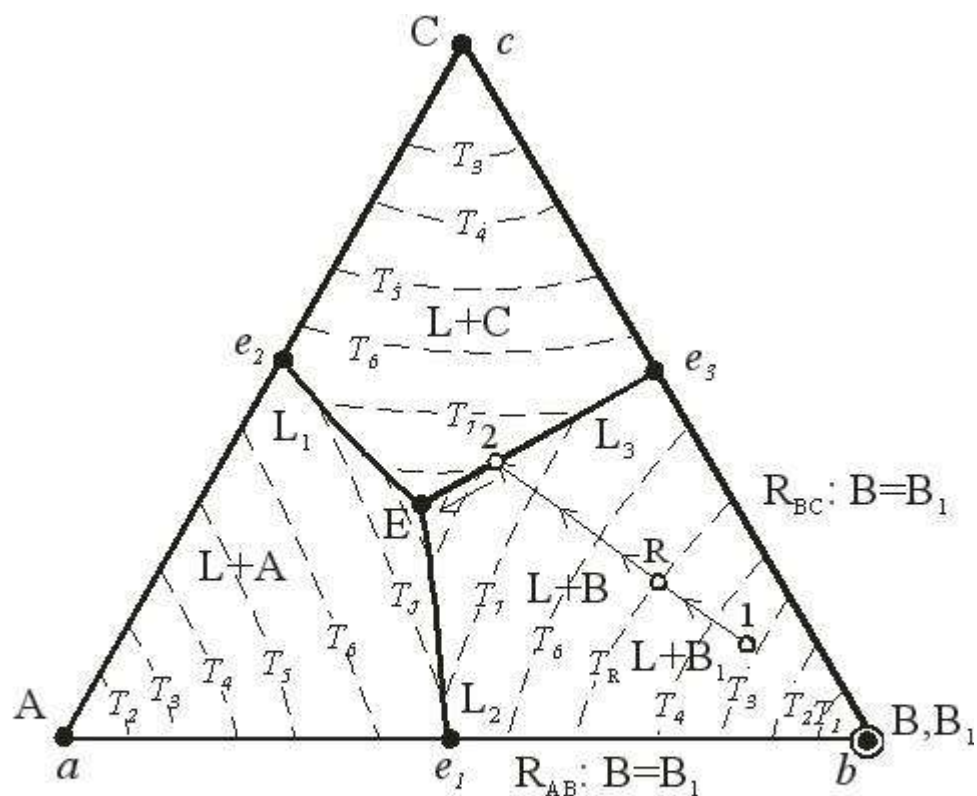


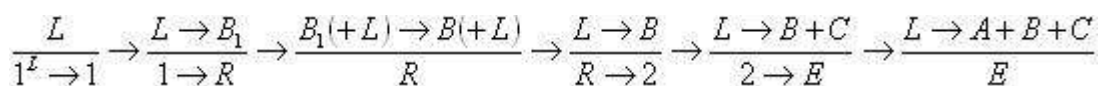
Рис.3.50 Диаграмма плавления (проекция T-x диаграммы на треугольник составов) тройной системы abc с полиморфным переходом $B_1=B_2$.

Полиморфизм фаз - явление широко распространенное в природных и искусственных системах. Особенно примечательны полиморфные превращения в минеральных системах, происходящие под воздействием давления (рассмотрим кратко в дальнейшем), но известны полиморфные переходы, вызванные температурой. Например, кремнезем, существующий в зависимости от температуры в виде β - кварца, α - кварца, тридимита и кристобалита.

Рассмотрим принципиальные схемы двухкомпонентной и трехкомпонентной систем с полиморфными переходами. Пусть в бинарной системе ab компонент b может существовать в двух полиморфных разновидностях: B и более высокотемпературная фаза B_1 . Компонент a образует единственную твердую фазу A. На рис. 3.49 представлены три характерные изотермические G-x диаграммы и T-x диаграмма системы. При температуре T_1 $G^B > G^{B_1}$ и из расплава состава 1 кристаллизуется кристаллическая фаза B_1 . При температуре T_R ($G^B = G^{B_1}$) происходит полиморфный переход $B_1 \rightarrow B$, система невариантна ($n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 3$, где $r = 3 = B + B_1 + L$) и T_R остается постоянной, пока не будет исчерпана фаза B_1 . Наконец, ниже T_R , например при T_2 , $G^B < G^{B_1}$ и из расплава (для T_2 его состав отвечает точке 3) кристаллизуется фаза B вплоть до эвтектики E, где происходит невариантная кристаллизация $L_E \rightarrow A + B$. На G-x диаграмме для T_R и T_2 показаны также составы расплава, равновесные с твердой фазой A (точки 2 и 4). В нижней части рис. 3.49 приведена T-x диаграмма для бинарной системы ab с полиморфным переходом $B_1 = B$. При температуре T_R кривая ликвидуса кристаллизации компонента b в точке R претерпевает излом, поскольку $S^B \neq S^{B_1}$ или $H^B \neq H^{B_1}$. Величина этого излома незначительна и тем меньше, чем меньше разница в энтропиях или энтальпиях фаз B и B_1 (на рис. 3.49 этот излом показан утрированно большим).

Существование полиморфного неинвариантного перехода $B_1 = B$ - единственное отличие рассмотренной здесь диаграммы от обычной Т-х диаграммы с одной эвтектикой, поэтому не будем в данном случае повторять проведенный выше анализ Т-х диаграммы.

На рис. 3.50 представлена проекция на треугольник составов Т-х диаграммы тройной системы (abc) с одной эвтектической точкой и полиморфным переходом $B_1 = B$. На диаграмме показаны поля кристаллизации $L + A$, $L + B_1$, $L + B$, $L + C$, котектические линии, эвтектические точки и пунктиром нанесены изотермы T_1 - T_8 . Нетрудно видеть, что особенность диаграммы состоит в существовании моновариантной линии полиморфного перехода $B_1 = B$ при температуре T_R (эта линия выделена на диаграмме). При полиморфном переходе $B_1 = B$ сосуществуют три фазы B_1 , B , L и, согласно правилу фаз $p_r = k + 1 - r = 3 + 1 - 3 = 1$ в системе может изменяться соотношение компонентов а и с или мольная доля компонента а или с (не изменяя фазового состояния системы) при постоянной температуре T_R полиморфного перехода. Этому изменению будут отвечать перемещение точки R по изотерме T_R . Для определенного фигурального состава, заданного точкой 1 на диаграмме рис. 3.50, последовательность фазовых изменений при кристаллизации можно записать так:



Отметим, что на моновариантной изотерме T_R поверхность ликвидуса кристаллизации компонента b претерпевает излом (аналогично тому, как это было в точке R на кривой ликвидуса в бинарной системе), который тем меньше, чем ближе величины разных по значению S^B и S^B_1 или H^B и H^B_1 .

Диаграммы систем с соединениями, плавящимися конгруэнтно

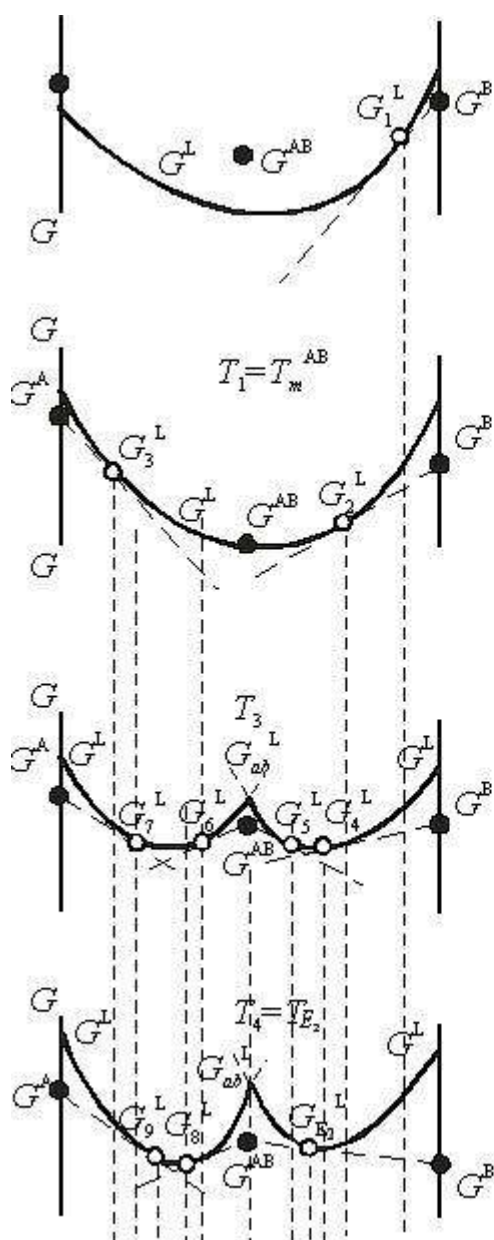
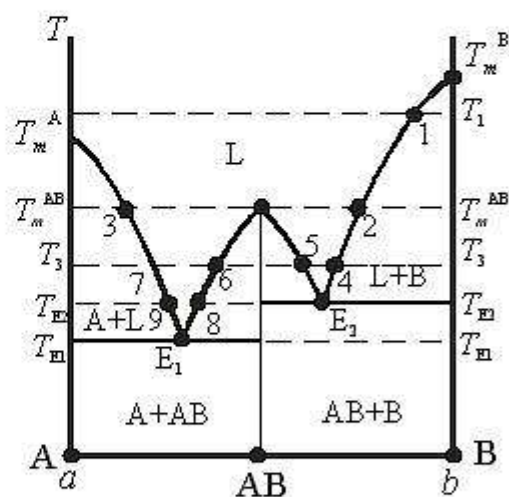


Рис.3.51 Вывод при помощи изотермических G - x сечений T - x диаграммы бинарной системы (ab) с соединением постоянного состава AB , которое плавится конгруэнтно.



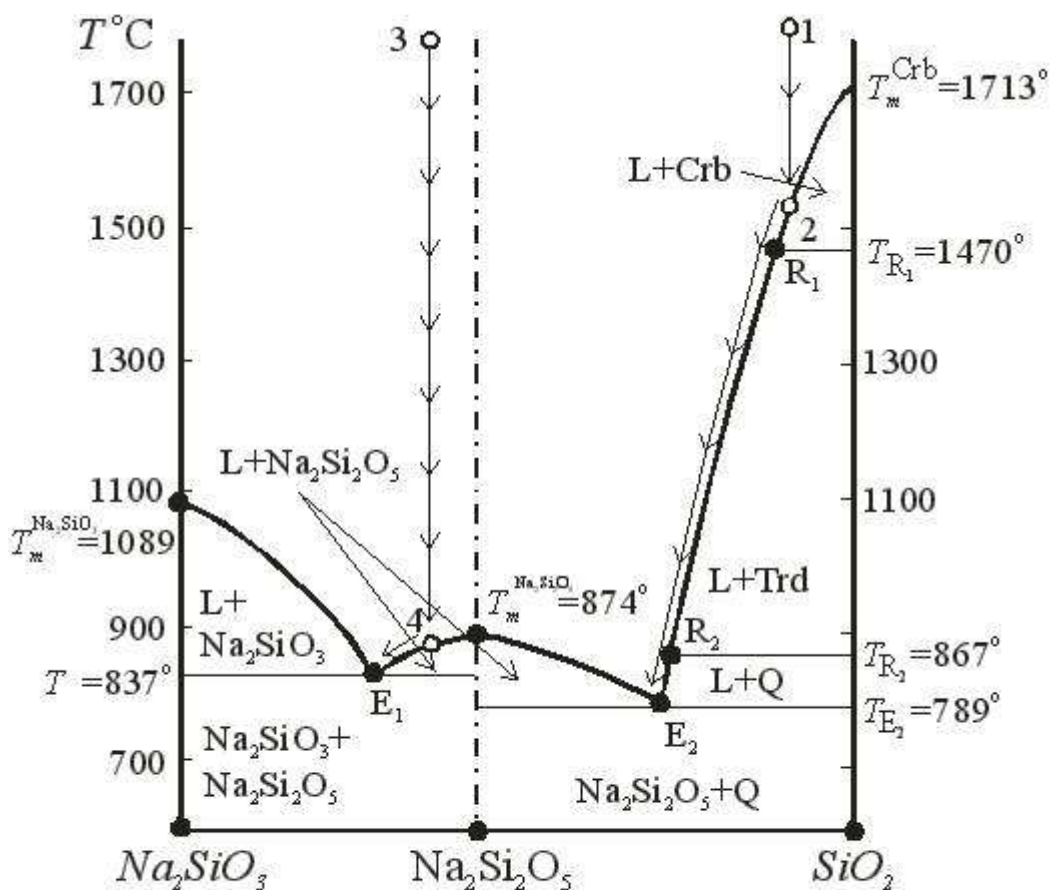


Рис.3.52 T - x диаграмма системы Na_2SiO_3 - SiO_2 по данным Д.С.Белянкина и др.(1954).

Особенность диаграмм этого типа состоит в том, что выбранные компоненты системы образуют промежуточные по составу твердые фазы - соединения, которые также имеют постоянный состав и плавятся конгруэнтно.

На T - x диаграммах систем такого типа кривые плавления (в бинарных системах) и поверхности плавления (в тройных системах) образуют особые или, как принято их обозначать, сингулярные точки максимумов, число которых отвечает числу соединений. Точка каждого такого максимума образуется путем пересечения кривых плавления (и сходящихся в этой точке поверхностей плавления), и состав их отвечает составу каждого соединения. В зависимости от числа соединений в системе увеличивается число эвтектических точек (можно показать, что число дополнительных эвтектических точек в общем случае равно $m(k-1)$, где m - число соединений, а k - число компонентов, входящих в состав соединений).

Вывод диаграмм плавкости для систем с конгруэнтно плавящимися соединениями при помощи G - x диаграмм подобен выводу диаграмм с одной эвтектикой. Поэтому ограничимся кратким обсуждением изотермических G - x сечений и T - x диаграммы в части, отражающей особенности систем с соединениями.

На рис. 3.51 приведены необходимые изотермические сечения G - T - x диаграммы и T - x диаграмма плавкости бинарной системы ab с соединением AB , которое плавится конгруэнтно, т.е. расплав AB полностью отвечает ему по составу.

Ситуация при температуре T_1 отвечает рассмотренному выше при выводе бинарной диаграммы с одной эвтектикой (см. [рис. 3.36](#), сечение T_3). Как видно из G - x и T - x диаграмм, в области составов от a до точки 1 (G^L_1) минимумом свободной энергии обладает расплав, и для этого диапазона составов расплав представляет единственную стабильную фазу. Для составов от точки 1 до b минимумом свободной энергии обладает двухфазовое равновесие $L + B$ ($x^L G^L + x^B G^B = G_{\min}$), которое и является стабильным.

Дальнейшее понижение температуры, согласно уравнению (3.26) $dG = -SdT + \mu_a dx_a + \mu_b dx_b$ приводит к повышению G -потенциала фаз системы, причем большему для расплава, чем для твердых фаз (напомним: $S^L_a > S^A$, $S^L_b > S^B$), и в результате возникнет ситуация, изображенная на рис. 3.51 для T_2 . В области составов от b до точки 3 устойчива двухфазовая ассоциация $L + B$. В области составов от a до точки 3, где $x^A G^A + x^L G^L_3 = \min$, стабильна ассоциация $L + A$. Между точками 2 и 3 устойчив расплав, но для точки ab , где $G^{AB} = G^L_{ab}$, $\Delta G^{AB-L} = 0$, из этого (только из этого) состава при отводе тепла от системы начнется кристаллизация соединения AB . Согласно правилу фаз $n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 2 = 1$ состояния $L + A$, $L + B$ и $L + AB$ - моновариантны; в системе происходит понижение температуры и кристаллизация фаз A , B и AB в соответствующих диапазонах составов.

Появление в системе твердой фазы соединения AB приводит к разбиению системы на две подсистемы $L + A + AB$ и $L + B + AB$. На кривой GL появляется особая, сингулярная точка G^L_{ab} , образуемая пересечением двух кривых $G^L_a - G^L_{ab}$ и $G^L_b - G^L_{ab}$, причем $G^L_{ab} > G^{AB}$. Такая ситуация изображена для изотермы T_3 . Проведя на диаграмме G - x касательные из точек G^B и G^{AB} к кривой $G^L_b - G^L_{ab}$ получим составы расплавов, находящихся в равновесии с твердыми фазами B и AB (соответственно, точки G^L_4 и G^L_5 на G - x диаграмме и, проектируя, точки 4 и 5 на T - x диаграмме). Аналогично, проведя касательные из точек G^A и G^{AB} к кривой $G^L_a - G^L_{ab}$, получим составы расплавов сосуществующих с фазами A и AB (точки G^L_7 и G^L_6 на G - x диаграмме, и точки 7 и 6 на T - x диаграмме). Пересечение кривых ликвидуса плавления AB в подсистемах $L + A + AB$ и $L + B + AB$ (кривые 5- T^{AB}_m и 6- T^{AB}_m) образует сингулярный максимум T^{AB}_m , отвечающий температуре плавления чистой фазы AB , имеющей, как отмечалось, постоянный состав.

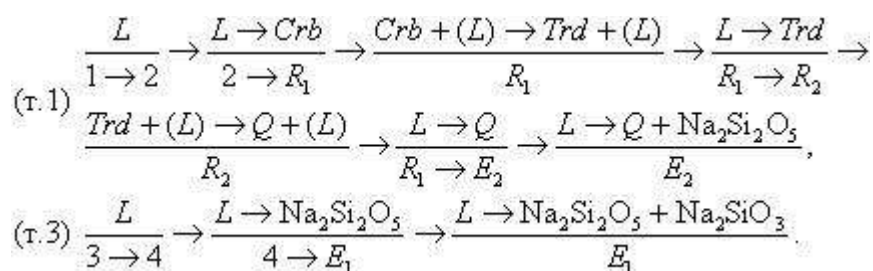
Наконец, на изотерме T_4 в правой части системы получим единую касательную $G^{AB} - G^B$ к кривой $G^L_b - G^L_{ab}$, которая будет отвечать эвтектической точке в подсистеме $AB-B$ (значение G^L_E на G - x диаграмме и E_2 в T - x системе). В подсистеме $A-AB$ касательные из G^A и G^{AB} к кривой $G^L_a - G^L_{ab}$ определяют составы расплавов, сосуществующих с твердыми фазами A и AB , - соответственно точки G^L_9 и G^L_8 на G - x диаграмме и точки 9 и 8 на T - x диаграмме.

По аналогии легко представить, что при температуре T_E единственная касательная, проведенная из G^A и G^{AB} будет определять состав расплава в точке E_1 . В подсистеме $ab-b$ стабильны две твердые фазы AB и B . Получившаяся в итоге T - x диаграмма имеет две эвтектические точки, и ее можно представить как две диаграммы с одной эвтектикой, если выбрать ab в качестве независимого компонента.

Рассмотрим в качестве примера диаграмму плавкости бинарной системы $Na_2SiO_3-SiO_2$ (рис.3.52). В этой системе существует соединение постоянного состава $Na_2Si_2O_5$, которое плавится конгруэнтно при $T=874^\circ C$. Соответственно на кривой плавления $Na_2Si_2O_5$ имеется сингулярный максимум, и кристаллизация составов, менее богатых кремнеземом, чем $Na_2Si_2O_5$, будет заканчиваться в эвтектической точке E_1 , а более богатых кремнеземом, чем $Na_2Si_2O_5$, - в точке E_2 . В остальном схема кристаллизации аналогична простым диаграммам с эвтектикой. Как отмечалось, рассматриваемую диаграмму можно представить как две диаграммы, каждая с одной эвтектикой, если в качестве компонентов

мы выберем Na_2SiO_3 - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и SiO_2 (см. пункт на рис. 3.52). Еще одна особенность диаграммы связана с существованием полиморфных разновидностей у кремнезема. При понижении температуры будут происходить полиморфные переходы кристобалит - тридимит ($T_R = 1470^\circ\text{C}$) и тридимит - кварц ($T_R = 867^\circ\text{C}$). Поскольку все эти фазы постоянного состава, температура перехода (при постоянном давлении) строго определена, и поля кристаллизации этих минералов на диаграмме отделены изотермами. Полиморфные превращения протекают при невариантном состоянии системы ($n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 3 = 0$), поэтому состав расплава при температуре перехода (T_{R1} и T_{R2}) остается постоянным.

Приведем схемы кристаллизации расплавов, состав которых отвечает фигуративным точкам 1 и 3.



Фазовые соотношения, показанные на схемах и рис. 3.52, вполне очевидны и не требуют дополнительных пояснений.

Трехкомпонентные системы с соединениями, плавящимися конгруэнтно, могут быть разных видов: с двух-, с трехкомпонентными соединениями и более сложные, с соединениями обоих видов.

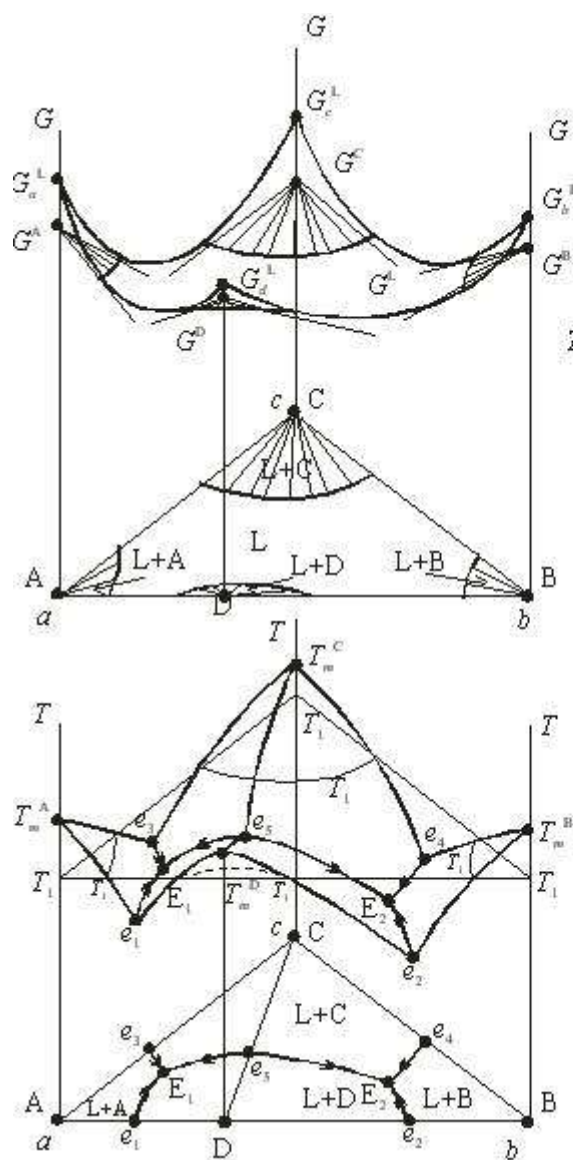


Рис. 3.53 T - x диаграмма трех-
компонентной системы "abc"
с фазами постоянного состава
 A , B , C и D , где D - бинарное
соединение ($a_b b_{11}$), и ее проек-
ция на треугольник составов
(нижняя диаграмма) на диаг-
рамме показано также изотер-
мическое сечение T_1 . В верх-
ней части фигуры построены
изотермические сечения T - x
диаграммы (треугольник в
основании фигуры) и G - T - x
диаграммы для той же темпе-
ратуры T_1 . Разбор диаграмм и
построения см. в тексте.

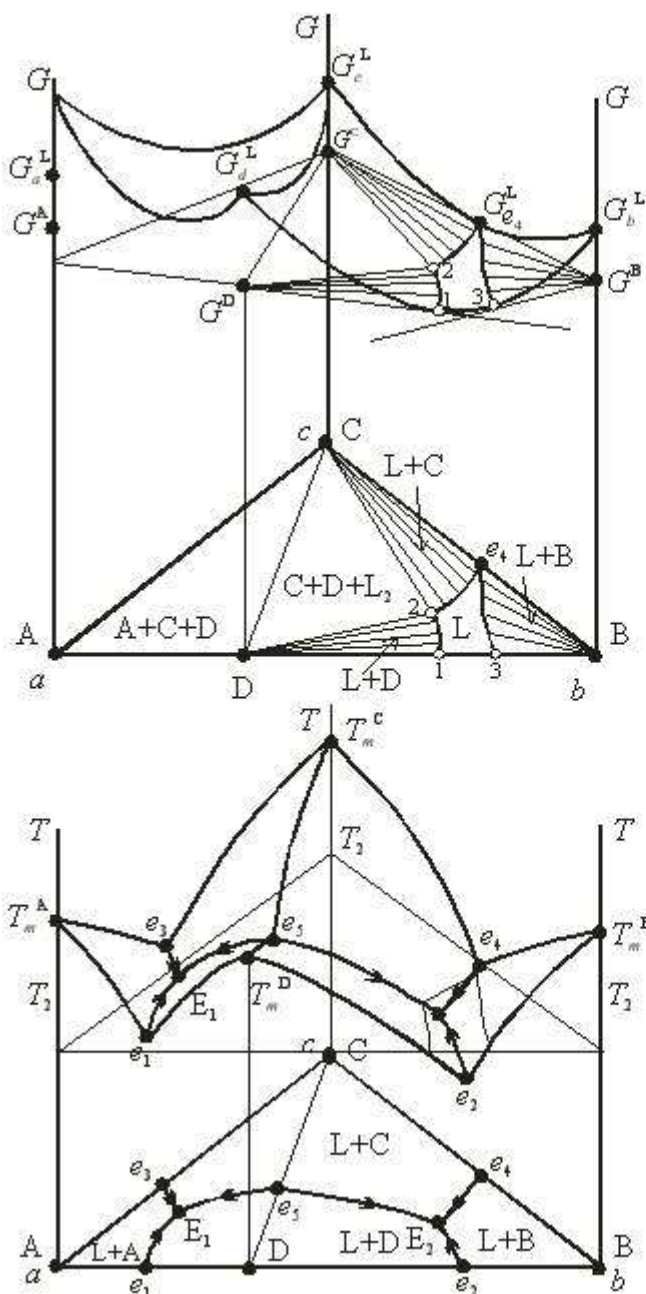


Рис.3.54 Тот же набор диаграмм тройной системы: T - x , ее проекция на треугольник составов (полностью аналогичные таковым на Рис.3.53) - в нижней части фигуры и изотермические сечения G - T - x и T - x диаграммы для температуры T_2 ($T_2 < T_1$) в верхней части фигуры. Объяснения в тексте.

Вывод и построение диаграмм состояния этих систем при помощи G - T - x диаграмм аналогичен приведенному выше выводу для бинарных систем, однако графические построения на плоскости трехмерных изотермических G - x сечений G - T - x диаграмм достаточно громоздки. Поэтому ограничимся одним более простым примером.

Рассмотрим трехкомпонентную систему abc с фазами постоянного состава A, B, C и D , где D - двухкомпонентное соединение ($a_{65}b_{35}$). Для упрощения продемонстрируем обратную задачу: по T - x диаграмме построим два изотермических (T_1 и T_2) сечения G - T - x и T - x диаграмм. На рис. 3.53 в нижней части показана T - x диаграмма системы и ее проекция на треугольник составов (для большей наглядности масштаб в направлении вершины C изменен, и в основании диаграммы лежит не равносторонний, а равнобедренный треугольник). Точки T_m^A , T_m^B , T_m^C и T_m^D - это сингулярные максимумы T - x диаграммы и отвечают температурам плавления фаз постоянного состава A , B , C и D . Из этих точек исходят кривые ликвидуса в бинарных системах, которые ограничивают поверхности ликвидуса соответствующих фаз в трехкомпонентной системе. Обратим внимание на то, что плоскость T_m^D - D - C - T_m^C представляет диаграмму бинарной системы $D_{(ab)}$ - C . Эта

плоскость разделяет систему abc на две подсистемы - $ACD_{(ab)}$ и $BCD_{(ab)}$, каждая из которых представлена обычно диаграммой плавкости с одной эвтектической точкой (соответственно E_1 и E_2). Точки $e_1 - e_5$ - эвтектические точки в соответствующих бинарных системах; $e_1E_1, e_3E_1, e_5E_1, e_2E_2, e_4E_2, e_5E_2$ - котектические линии. Котектические линии e_5E_1 и e_5E_2 , пересекаясь в точке e_5 , образуют сингулярный максимум.

Построим изотермическое сечение T_1 и, затем, соответствующую ему G -х диаграмму. Проведя на T -х диаграмме плоскость T_1 , получим при пересечении ее с поверхностями ликвидуса кривые, показывающие состав расплава, находящегося в равновесии с соответствующими твердыми фазами при T_1 : $L + A, L + B, L + C$ и $L + D$ (последняя кривая, лежащая внутри T -х диаграммы, обозначена на ней пунктиром). Спроектировав кривые ликвидуса на треугольник составов, получим изотермическое (T_1) сечение T -х диаграммы. Оно представлено в верхней части диаграммы как основание G -х диаграммы. В соответствии с правилом фаз для изотермического сечения: $n_{T,p}=k-g$. На диаграмме присутствуют четыре моновариантных двухфазовых равновесия ($L + A, L + B, L + C, L + D$, где состав расплава может изменяться вдоль изотермы ликвидуса) и одно дивариантное поле (L), в пределах которого устойчива одна фаза - расплав.

Теперь для этого же изотермического сечения построим G -х диаграмму, для чего по вертикали отложим G -потенциалы всех фаз системы. G - потенциал расплава представлен вогнутой поверхностью, на которой спроектированы изотермы ликвидуса в равновесии с четырьмя твердыми фазами $L + A, L + B, L + C$ и $L + D$. Проведя от этих линий пучки касательных, сходящихся на вертикальных аппликатах A, B, C и D , получим значения G -потенциалов твердых фаз системы: G^A, G^B, G^C и G^D , которые меньше, чем значения G -потенциалов расплава соответствующего состава. Легко представить, что при выводе T -х диаграммы из G - T -х диаграммы (как было сделано выше), рассуждения были бы обратными. Исследуя зависимость $G=f(T, x_a, x_b, x_c)$ было бы показано, что при некоторой температуре выше чем T_1 , во всем диапазоне составов $G^L = \min$ и стабильной фазой является расплав. Затем, при понижении температуры, поочередно для чистых составов A, B, C и D G -потенциал расплава становился бы равным G -потенциалам твердых фаз и начиналась бы их кристаллизация. Наконец, при T_1 осуществилась бы ситуация, показанная на рис. 3.53.

Рассмотрим еще одно изотермическое сечение T_2 той же диаграммы. На рис. 3.54, в нижней части фигуры воспроизведена та же, что и на рис. 3.53, T -х диаграмма и ее проекция на треугольник составов. На T -х диаграмме нанесено изотермическое сечение T_2 , которое расположено ниже по температуре чем T_1 (рис. 3.53). Сечение в правой части диаграммы пересекает поверхности ликвидуса фаз B, C и D , образуя соответствующие линии ликвидуса (они обозначены изотермой T_2). В левой части диаграммы сечение T_2 проходит в области субсолидуса. Изотермическое сечение T -х диаграммы (для температуры T_2) показано на треугольнике составов, являющихся основанием G -х диаграммы (в верхней части рис. 3.54). Кривые ликвидуса, (1-2, 2- e_4 , e_4 -3), спроектированные с T -х диаграммы, ограничивают дивариантное однофазовое поле расплава. Соединив кривые ликвидуса с точками состава твердых фаз (кривая 1-2 с точкой D , 2- e_4 с C и e_4 -3 с B) получим три моновариантных двухфазовых равновесия: $L + D, L + C$ и $L + B$ - они выделены коннодами. Наконец, в центре и в левой части диаграммы стабильны два невариантных трехфазовых равновесия $C + D + L_2$ и $A + C + D$.

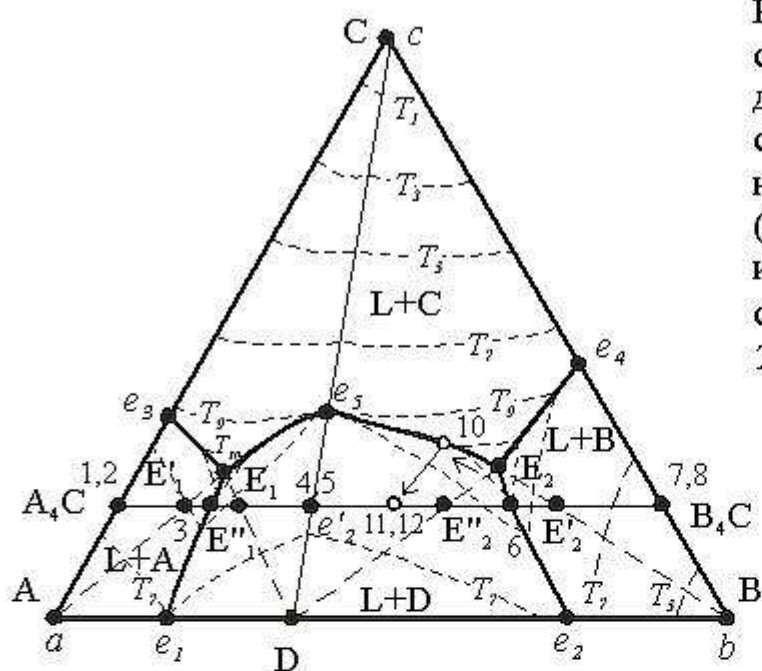
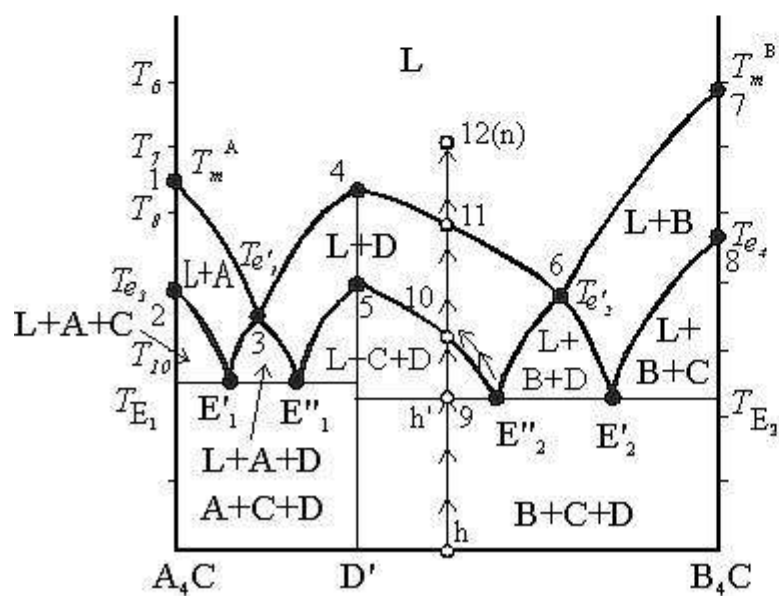


Рис.3.55 Проекция на треугольник составов трехкомпонентной T - x диаграммы с фазами постоянного состава: A, B, C - однокомпонентные и D - бинарное соединение (верхняя диаграмма) и внутреннее изоконцентрационное (A_4C - B_4C) сечение. Рассмотрение построения T - x сечения приведено в тексте.



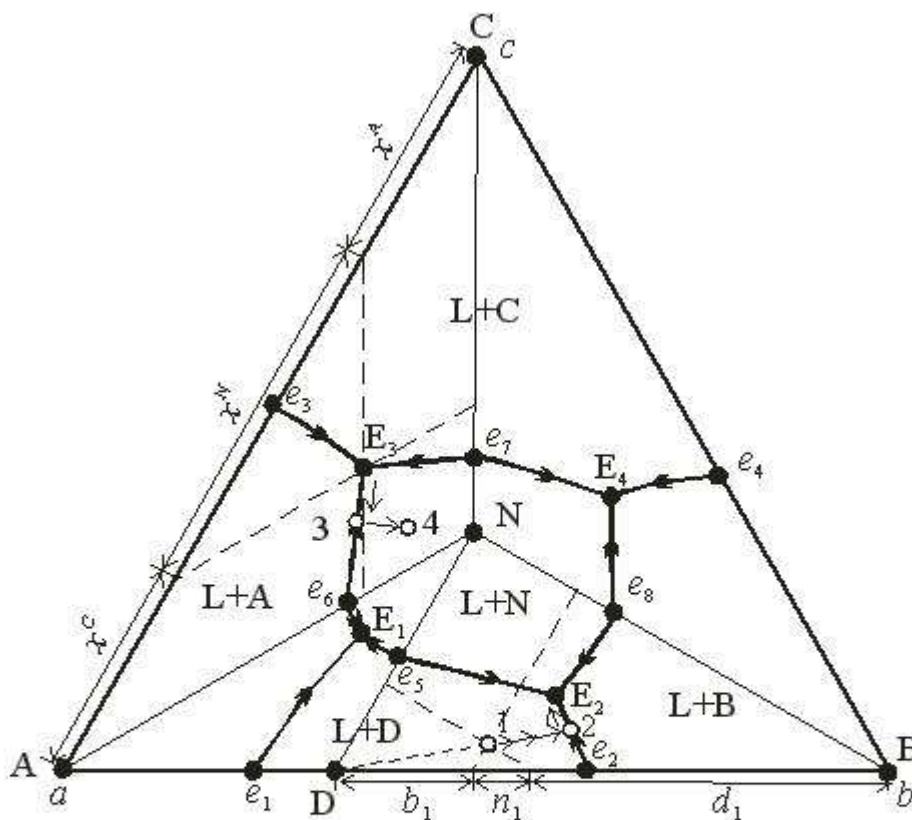


Рис.3.56 Диаграмма плавкости трехкомпонентной системы *abc* (проекция на треугольник составов) с фазами постоянного состава A, B, C, D и M, где D - двухкомпонентное соединение и M - трехкомпонентное соединение. Показаны линии изменения состава расплава при кристаллизации (точка 1) 1-2-E₂ и при плавании (точка 4) E₃-3-4. Объяснения в тексте.

Завершая рассмотрение тройной Т-х диаграммы с бинарным соединением, построим, в качестве примера, одно изоконцентрационное сечение. На рис. 3.55, в его верхней части представлена проекция на треугольник составов Т-х диаграммы той же системы. На проекции обозначены эвтектические точки, котектические линии, поля кристаллизации фаз и нанесены некоторые изотермы: Т₁, Т₃, Т₅, Т₇, Т₉ и Т₁₀. Выберем изоконцентрационное сечение А₄С-В₄С и нанесем его на диаграмму.

Как было показано выше, изоконцентрационное Т-х сечение отражает изменение фазовых соотношений при кристаллизации (или плавании) в тройной системе для любой фигуративной точки сечения. Поэтому построение внутреннего Т-х сечения производится нанесением на диаграмму пересекаемых сечением топологических элементов трехмерной Т-х диаграммы и путем проекции на выбранное сечение других топологических элементов (эвтектических точек, котектических линий), характеризующих изменение фазовых соотношений в системе. Для осуществления последней цели проведем на треугольной диаграмме плавкости линии АЕ₁, DE и DE₂, ВЕ₂, которые дадут на пересечении с линией А₄С-В₄С точки Е'₁, Е''₁ и Е''₂, Е'₂ - суть проекции эвтектических точек Е₁ и Е₂. Две другие необходимые нам точки - проекции бинарных эвтектик e₃ и e₄ - проектируются сторонами треугольника АС и ВС.

Построим теперь в нижней части фигуры искомое сечение. Отложим по оси абсцисс составы от А₄С до В₄С (что сделано в том же масштабе, что и на верхней диаграмме), по

ординате - температуру. На ординате $T-A_4C$ отложим две точки: 1 - точка пересечения ликвидуса $L + A$ выбранным сечением и 2 - проекция точки e_3 , которая на ординате расположится при . Далее, двигаясь по сечению к составу B_4C , получим координаты проекции тройной эвтектики E_1 - точку E'_1 , располагающуюся при температуре . Следующим (по мере движения к B_4C) будет пересечение котектической линии e_1E_1 , которое даст нам точку 3, расположенную при температуре $T_{e1'}$, которая немного меньше T_9 (конечно, $T_{e1'} < T_{e1}$, на диаграмме $T_{e1'} = T_7$, а $T_{e1'} < T_9$). Следуя далее по сечению, на его пересечении с линией DE_1 получим состав проекции E_1'' , который отложим на T -х сечении при T_{E1} . Следующим будет пересечение плоскости внутреннего T -х сечения с плоскостью бинарной системы $T-CD$, которое выявит нам координаты точек 4 и 5. Точка 4 образуется пересечением кривой ликвидуса $L + D$ и показывает температуру плавления фазы D на T -х сечении - T_m^D . Точка 5 - проекция эвтектической точки e_5 - показывает температуру ее T_{e5} (равную T_9). Проведем ординату $T-D'$ и отложим эти точки. Координаты всех необходимых точек для построения T -х сечения в подсистеме ACD определены. Соединив точки 1-3-4, получим сечение поверхностей ликвидуса $L + A$ и $L + D$. Проведя кривые 2- E'_1 и 3- E'_1 , отразим проекции котектических линий e_3E_1 и e_1E_1 (для последней от точки 3 до E_1). Аналогичным образом, соединив точку 3 с E''_1 , и точку 5 с E''_1 , получим проекции котектических линий e_1E_1 (от точки 3) и e_5E_1 . Наконец, проведя горизонтальную конноду через точки E'_1 и E''_1 показывающую T_{E1} , отделим субликвидус от субсолидуса: ниже по температуре T_E устойчивы только твердые фазы $A + C + D$. Обозначим остальные поля диаграммы. Между линией T_{E1} и проекциями котектик располагаются трехфазовые поля $L + A + C$, $L + A + D$ и $L + C + D$ (слева направо); между проекциями котектик и сечениями ликвидуса (1-3 и 3-4) - двухфазовые поля $L + A$ и $L + D$ и выше по температуре - однофазовое поле расплава.

Достроим T -х сечение от ординаты $T-D'_1$ до $T-B_4C$. Поскольку строение T -х сечения подсистемы $B + C + D$ полностью аналогично рассмотренному, сделаем это кратко. Перемещаясь по внутреннему T -х сечению от ординаты $T-D'$ к ординате $T-B_4C$, последовательно зафиксируем точку E''_2 , являющуюся проекцией на сечении эвтектической точки E_2 на точку D , точку 6, отмечающую пересечение котектической линии e_2E_2 , точку E'_2 - проекцию эвтектики E_2 на вершину B . Наконец на ординате $T-B_4C$ обозначатся две точки: точка 7 - пересечение линии ликвидуса $L + B$ и точка 8 - проекция бинарной эвтектики $L + B + C$ (точка e_4) на сечение A_4C-B_4C . Нанесем все эти точки на T -х сечение, отложив на ординате соответствующие температуры T_{E2} (для точек E''_2 и E'_2), $T_{e2'}$, T_m^D и T_{e4} (для точек 6, 7 и 8). Соединив на T -х сечении точки 4-6-7, обозначим линии ликвидуса $L + D$ и $L + B$. Проведя линии между точками 5- E''_2 , 6- E''_2 , 6- E'_2 и 8- E'_2 , отразим на диаграмме проекции котектических линий e_5-E_2 , $e'_2-E''_2$ (от точки 6 к E_2), $e'_2-E'_2$ (тоже от точки 6 к E_2) и $e_4-E'_2$. Наконец, проведя конноду через проекции точки E''_2 и E'_2 , получим изотерму T_{E2} , отделяющую субликвидус от субсолидуса в подсистеме $B + C + D$. Обозначим трехфазовые равновесия $B + C + D$ (ниже конноды T_{E2}), $L + D + C$, $L + B + D$ и $L + B + C$ (их поля ограничены коннодой T_{E2} и проекциями котектических линий), двухфазовые равновесия $L + D$ (между кривыми 4-6 и 5- E''_2 , 6- E''_2) и $L + B$ (между кривыми 6-7 и 6- E'_2 , 8- E'_2). Наконец, выше кривых ликвидуса (4-6 и 6-7) расположено однофазовое поле расплава.

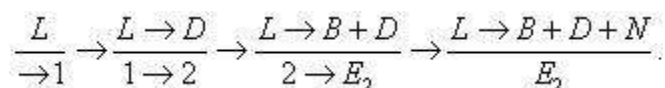
Анализ изменения фазовых соотношений при кристаллизации или плавлении мы рассмотрим немного позже. Здесь же заметим, что для исчерпывающей характеристики T -х диаграммы тройной системы с бинарным соединением нужны еще два внутренних сечения - одно, пересекающее четыре котектические линии, и другое, расположенное в поле $L + C$. Решение главной задачи - построение диаграммы плавкости тройной системы с бинарным соединением - осуществится так же, как было показано выше на примере тройной системы с одной эвтектикой. Рассмотрим кратко изменение фазовых

соотношений при кристаллизации (и плавлении) в трехкомпонентных системах с соединениями, которые плавятся конгруэнтно. На рис. 3.56 приведена в виде схемы проекция на треугольник составов Т-х диаграммы трехкомпонентной системы abc с фазами постоянного состава: однокомпонентными - A , B и C , двухкомпонентной - D (a_2c) и трехкомпонентной - N (abc).

Особенность диаграмм этого типа, как отмечалось, состоит в том, что котектические линии, ограничивающие поле кристаллизации соединений, имеют сингулярные максимумы. Эти максимумы располагаются на пересечении котектических линий с коннодами, соединяющими фигуративные составы сосуществующих фаз. Соответственно кристаллизация расплавов, фигуративные точки которых располагаются внутри какого-либо из фазовых треугольников (AND , BND , ANC и BNC), будет заканчиваться, а плавление - начинаться в эвтектической точке, расположенной в том же фазовом треугольнике (соответственно в точках E_1 , E_2 , E_3 и E_4). В остальном закономерности кристаллизации, изменения составов расплавов, определение их состава и количественных соотношений фаз полностью аналогичны диаграммам с одной эвтектикой. Обратим еще раз внимание на то, что каждый из отмеченных фазовых треугольников может рассматриваться как самостоятельная диаграмма с одной эвтектической точкой, а точки максимума на котектических линиях в таком случае выступают как двойные краевые эвтектики и являются точками минимума в соответствующих бинарных системах.

Рассмотрим схемы кристаллизации и плавления составов, заданных фигуративными точками 1 и 4. По положению точки 1 в фазовых треугольниках диаграммы определяем, что закристаллизовавшийся расплав будет сложен фазами B , N и D , а кристаллизация его закончится в эвтектической точке E_2 , также расположенной в фазовом треугольнике BND . Проведя через точку 1 линии, параллельные сторонам фазового треугольника, получим на любой из его сторон отрезки, пропорциональные содержанию B , D и N в жидком и закристаллизованном расплаве. На диаграмме рис.3.56 это показано на стороне BD , где отношение b_1/BD равно количеству B , n_1/BD равно количеству N и d_1/BD равно количеству D в составе 1. Содержание компонентов a , b и c в составе 1 определяется аналогичным образом, но в треугольнике abc .

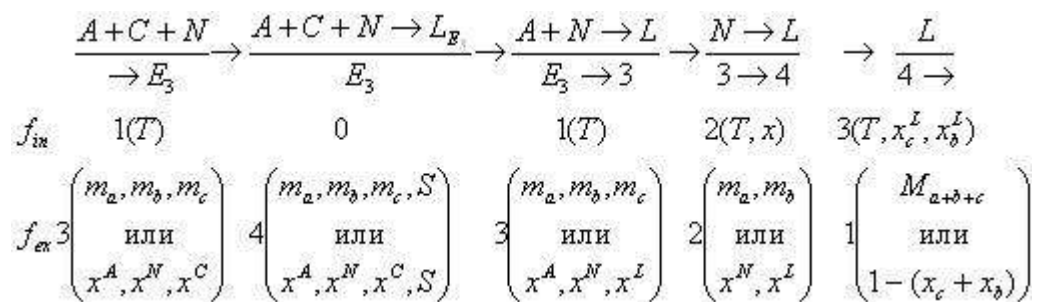
Фигуративная точка 1 расположена в поле D , поэтому при остывании расплава первыми начнут выделяться кристаллы D . Состав расплава при этом будет изменяться по линии 1-2, поскольку выделение из состава 1 состава D перемещает остаточный расплав в направлении точки 2. В точке 2 вместе с D начнет кристаллизоваться фаза B вплоть до эвтектической кристаллизации в точке E_2 фаз $B + D + N$ (+ L). Для любого промежуточного состояния на пути 1- E_2 аналогично рассмотренным выше приемам можно определить составы и количественные соотношения фаз. Схема кристаллизации фигуративного состава 1:



Обсудим теперь изменения фазовых соотношений при плавлении состава, заданного фигуративной точкой 4, расположенной в фазовом треугольнике ACN . Сопроводим, для практики, обсуждение анализом факторов состояния системы, как было сделано выше при рассмотрении бинарных диаграмм с одной эвтектикой.

Фазовая ассоциация, отвечающая фигуративной точке 4, в области субсолидуса сложена фазами $A + C + N$. Согласно правилу фаз ($n_p = k + 1 - r$) она моновариантна: один параметр

является интенсивным (f_{in}) - по физическому смыслу это температура, которая может изменяться не меня фазовый состав системы, заданный экстенсивными параметрами (f_{ex}) - массами компонентов а, с и b, или мольными количествами фаз - x^A , x^C и x^N . При нагревании системы при достижении эвтектической температуры T_{E3} начнет выплавляться эвтектический состав E_3 : $A + C + N \rightarrow L$. Соотношение фаз в эвтектическом расплаве или соотношение компонентов определится по правилу барицентрических координат, проведя линии, параллельные сторонам фазового треугольника (как показано на рис. 3.56) или сторонам треугольника abc. В эвтектической точке состояние системы инвариантное ($n_p = k + 1 - r = 3 + 1 - 4 = 0$), и оно определяется четырьмя экстенсивными параметрами. К отмеченным выше массам компонентов или мольным количествам фаз добавляется энтропия, определяющая количество расплава, т.е. m_a , m_b , m_c и S , или x^A , x^C и x^N и S . После того, когда фаза C будет полностью выплавлена (поскольку содержание этой фазы меньше других фаз в исходном составе), система становится моновариантной, и при нагревании будет происходить котектическое плавление $A + N \rightarrow L$, состав расплава при этом будет перемещаться по котектической линии E_3e_6 до точки 3. Факторы состояния при моновариантном плавлении: температура (f_{in}) и мольные количества x^A , x^N и x^L (f_{ex}), или m_a , m_b , m_c , где m_a определяет количество фазы A, m_b - количество фазы N и m_c - количество расплава. В точке 3 фаза A будет полностью расплавлена, и при дальнейшем нагревании будет плавиться фаза N: $N \rightarrow L$, состав расплава при этом будет перемещаться в направлении точки N по линии $3 \rightarrow 4$. Двухфазовое состояние системы дивариантно, экстенсивными параметрами системы являются мольные количества фаз N и L: x^N и x^L или массы каких-либо двух компонентов (поскольку фазы L и N имеют трехкомпонентный состав, то формально это безразлично, но по физическому смыслу реакции $N \rightarrow L$ происходит изменение количеств компонентов а и b, соответственно фазы N и L заданы массами компонентов а и b). Интенсивные параметры системы - T и x_c . Наконец в точке 4 фаза N будет полностью расплавлена, и при дальнейшем повышении температуры в системе будет существовать один расплав. Экстенсивным параметром системы будет ее масса (M_{a+b+c}) или содержание любого компонента, температура и мольные доли других компонентов представляют интенсивные параметры. Запишем в кратком виде рассматриваемую последовательность плавления:



Возвратимся теперь к внутреннему изоконцентрационному сечению трехкомпонентной системы с бинарным соединением (рис. 3.55) и рассмотрим изменение фазовых соотношений при плавлении для какого-либо состава, фигуративная точка которого (точка h) лежит в этом сечении. В области субсолидуса этот состав сложен тремя фазами B + C + D и находится в моновариантном состоянии. При нагревании и повышении температуры состояние системы не изменяется вплоть до точки h', когда будет достигнута температура эвтектики (T_E) и начнется инвариантное эвтектическое плавление $B + C + D \rightarrow L_E$. Инвариантное эвтектическое плавление будет продолжаться до полного исчезновения фазы B, которой меньше, чем в других, содержится в исходном составе. После этого при нагревании начнется котектическое плавление $C + D \rightarrow L$, и состав расплава будет изменяться от точки E''_2 до точки 10 (проекция котектической линии E_2e_5). В точке 10 фаза C будет полностью расплавлена, и кривая плавления переместится в поле

L + D. На треугольной диаграмме состав расплава в результате плавления $D \rightarrow L$ будет перемещаться от точки 10 к точке 11, на T - x сечении эта линия проектируется в вертикальную линию (проекция из точки D), и путь отражает фазовые соотношения (поле L + D) и показывает изменение температуры плавления. В точке 11 фаза D будет полностью расплавлена, и при дальнейшем нагревании (например, до точки 12) в системе будет существовать один расплав, состав которого отвечает исходному составу h. На треугольной диаграмме составы 11, 12 и h проектируются в одну точку.

Ограничим рассмотрение трехкомпонентных диаграмм систем с конгруэнтным плавлением приведенными выше схемами, поскольку петрологически интересные примеры имеют, как правило, диаграммы более сложного типа.

Диаграммы систем с соединениями, плавящимися инконгруэнтно

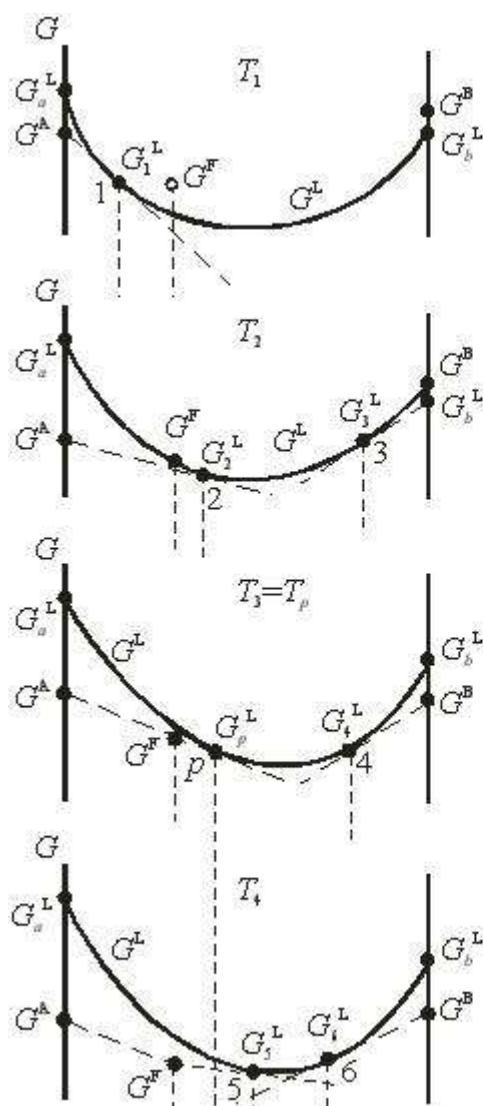
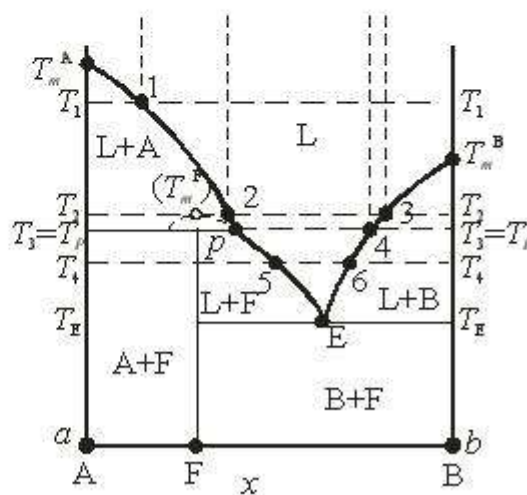


Рис.3.57. T - x диаграмма и несколько G - x диаграмм изотермических сечений G - T - x диаграммы для бинарной системы ab с фазами постоянного состава A, B и F, где F - бинарное соединение, плавящееся инконгруэнтно. Вывод T - x диаграммы при помощи G - x диаграмм объяснен в тексте.



Как отмечалось выше, инконгруэнтным называется такое плавление, в результате которого образуются расплав, не отвечающий по составу соединению, и твердая фаза. Формула инконгруэнтного плавления: твердая фаза (S_1) = расплав (L) + твердая фаза (S_2). Обратно, кристаллизация инконгруэнтных соединений происходит в результате реакции ранее выделяющихся фаз с расплавом. Реакции инконгруэнтного разложения с плавлением носят также название перитектических реакций, соответствующее состояние

системы называется перитектикой, а положение на диаграмме перитектической точкой или кривой, определяемой перитектическими температурами и составами. Отличительный признак соединений, плавящихся инконгруэнтно, состоит в том, что фигуративная точка состава соединения располагается (при температуре плавления) в поле кристаллизации другой фазы. Такое положение и определяет инконгруэнтное плавление соединения.

Двухкомпонентные системы. Рассмотрим термодинамические соотношения, обуславливающие инконгруэнтные соотношения сначала в бинарной системе. На рис. 3.57 приведены G-x и T-x диаграммы бинарной системы ab с фазами постоянного состава A, B, и F, где F бинарное соединение (состава a_7b_3), которое плавится инконгруэнтно. Кристаллизация системы из расплавов, обогащенных компонентом a, начнется, как и во всех рассмотренных выше случаях, с выделения твердой фазы A, равновесной с расплавом, состав которого с понижением температуры и кристаллизацией A будет все более обогащаться компонентом b. Одно из таких состояний показано на диаграммах G-x и T-x для температуры T_1 . На G-x диаграмме G^A - значение G-потенциала фазы A, G^{L_1} - значение G-потенциала расплава, равновесного при T_1 с фазой A. Состав расплава L_1 мы, как и раньше, определяем, проведя касательную из G^A к кривой G^L . Спроектировав эти точки на T-x диаграмму, получим точку 1 на кривой ликвидуса фазы A, состав фазы A совпадает с ординатой T-a, а пункт T_{11} представляет конноду A + L_1 . Обратим внимание, что при T_1 G-потенциал фазы F больше G-потенциала расплава того же состава ($G^F - G^A_f$).

При дальнейшем понижении температуры (напомним, что $dG = -SdT + \mu_a dx_a + \mu_b dx_b$) будет достигнуто состояние, изображенное на рис. 3.57 диаграммы G-x и T-x для изотермы T_2 , когда термодинамический потенциал фазы F окажется равным термодинамическому потенциалу расплава того же состава ($G^F = G^L_f$). В рассмотренных выше примерах конгруэнтного плавления соединений (там фаза D) при таких соотношениях начиналась (при отводе тепла от системы) кристаллизация этой фазы. В случае инконгруэнтного плавления фазы F термодинамические соотношения оказываются иными, а именно сумма G-потенциалов фазы A (G^A) и расплава, равновесного с фазой A, определяемого по касательной к G-потенциалу расплава (точка G^{L_2}), оказывается для состава F меньше, чем G-потенциал фазы F. Поэтому в системе будет продолжаться кристаллизация фазы A. В области составов, обогащенных компонентом b, при этих температурах происходит кристаллизация фазы B. Спроектировав составы, отвечающие GA и G^{L_2} , GB и G^{L_3} , на T-x диаграмму, получим соответственно точки T_2 (A) и 2, T_2 (B) и 3, где точки 2 и 3 расположены на кривых ликвидуса $L_2 + A$ и $L_3 + B$. Отметим, что точке GF на T-x диаграмме будет отвечать метастабильная точка плавления фазы F, которая обозначена на диаграмме в скобках (T^F_m).

При достижении температуры $T_3 = T_p$ (см. соответствующую G-x диаграмму на рис. 3.57) осуществится ситуация, когда $G^F = G^A + G^L_p$ (точнее $G^F = x^A G^A + x^L G^L_p$). Система окажется в невариантном состоянии ($n=k + 1 - r = 2 + 1 - 3 = 0$) и в ней будет происходить перитектическая реакция $L_p + A \rightarrow F$ (символами L_p или P, T_p ,... принято обозначать перитектическое состояние состав расплава в перитектике, температуру перитектической реакции и т.д.). Перитектическая реакция (при отводе тепла от системы) будет продолжаться вплоть до исчезновения одной из фаз L_p или A, что зависит от исходного состава системы. По исчезновению одной из фаз фазы A или расплава система приобретает моновариантное состояние и возможность изменения при отводе тепла и понижении температуры.

Для температуры T_4 на рис. 3.57 приведена G-x-диаграмма, характеризующая фазовые соотношения в системе в зависимости от величин G-потенциалов сосуществующих фаз.

Обязательное правило минимума G-потенциала системы (вогнутая линия G-потенциала бинарной системы) показывает, что в области составов от А до F в равновесии находятся две твердые фазы А + F, в области составов от F до В сосуществуют твердые фазы и расплав. Проведя касательную из G^F к кривой G^L получим точку G^L_5 , фиксирующую состав расплава (точка 5), равновесного с фазой F. Аналогично, касательная из G^B к кривой G^L обозначит нам G^L_6 - состав расплава (точка 6), равновесного с фазой В. Между точками 5 и 6 минимумом обладает G^L , обозначая область существования расплава.

Дальнейшее понижение температуры приведет в этой части системы к невариантному эвтектическому состоянию (Е-состав эвтектического расплава, T_E -эвтектическая температура). Эвтектическая кристаллизация $L \rightarrow B + F$ будет продолжаться до исчерпания расплава, после чего в системе возможно понижение температуры в области субсолидуса. Заметим, что если исходный состав системы располагается между точками Р и В, кристаллизация и (плавление) происходит по эвтектической схеме без

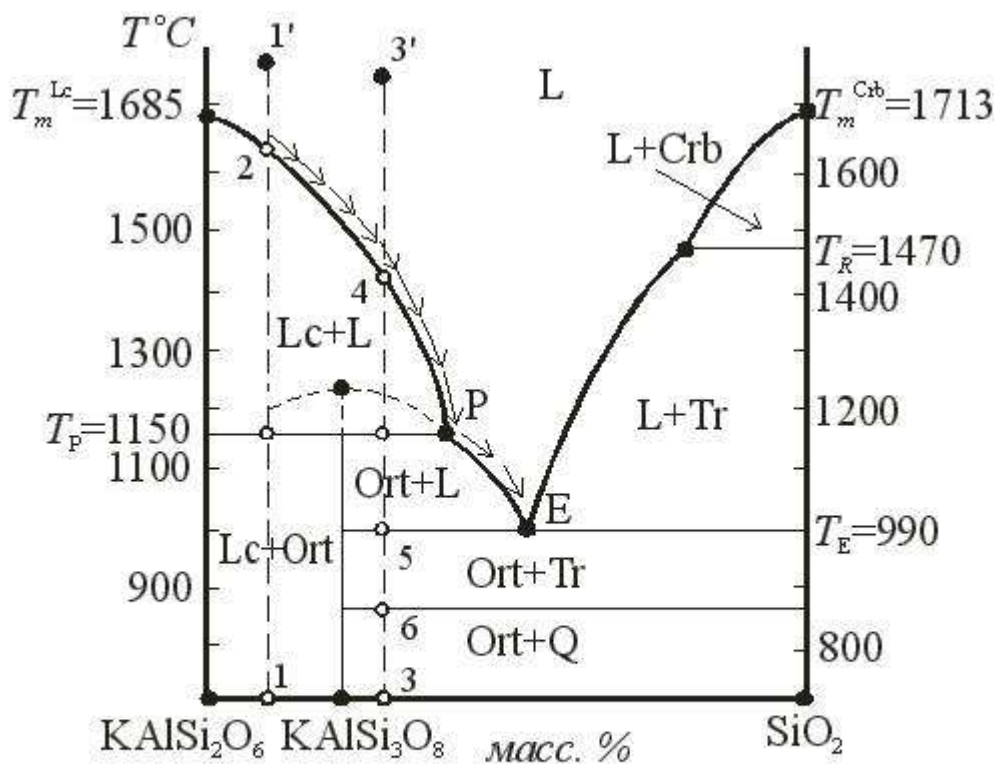


Рис.3.58. Диаграмма плавкости системы лейцит ($KAlSi_2O_6$)-кремнезем (SiO_2) при $p=1 \text{ атм}$ по данным Г.Мори и Н.Боуэна.

перитектических реакций.

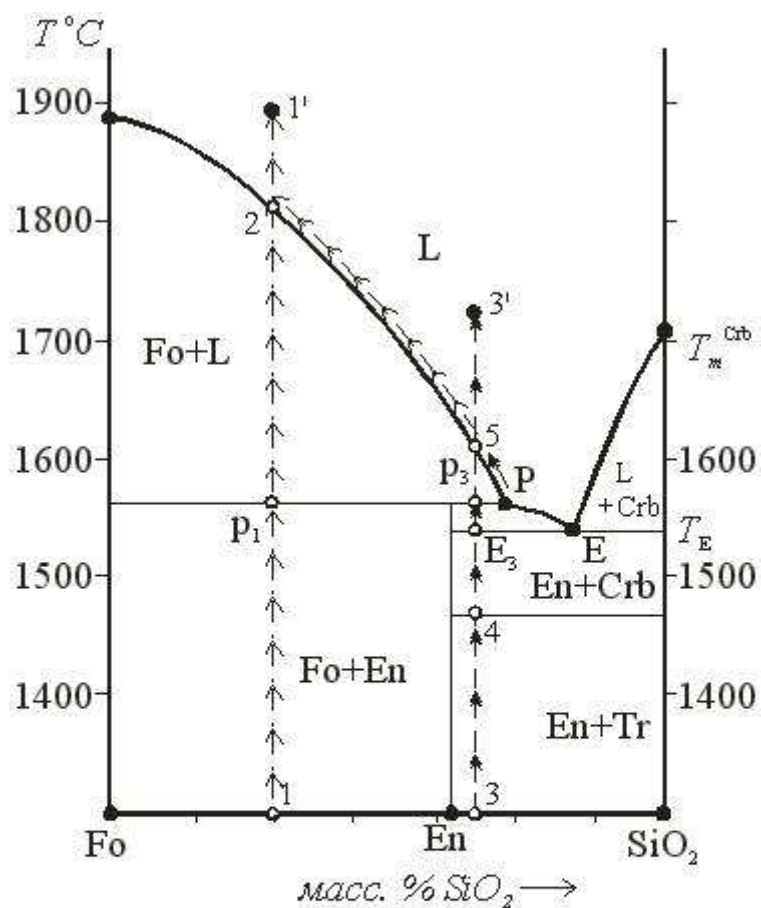


Рис.3.59. Диаграмма плавкости системы форстерит-кремнезем с энстатитом, плавящемся инконгруэнтно. Левая часть системы (при $\text{SiO}_2 > 70$ масс.%) опущена. T_m^{Crb} -температура ликвидуса L+Crb при содержании $\text{SiO}_2 = 70$ масс.%.

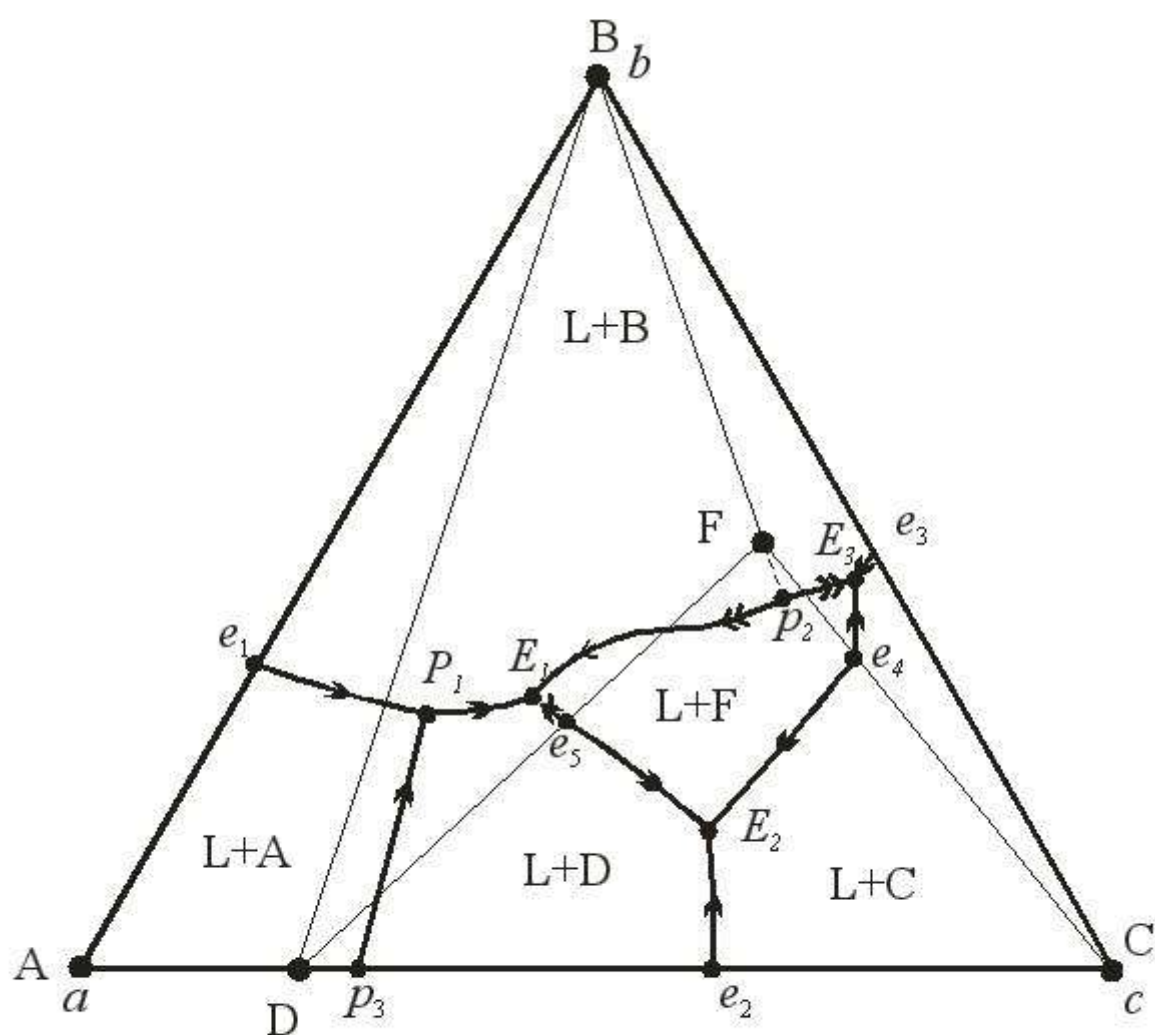
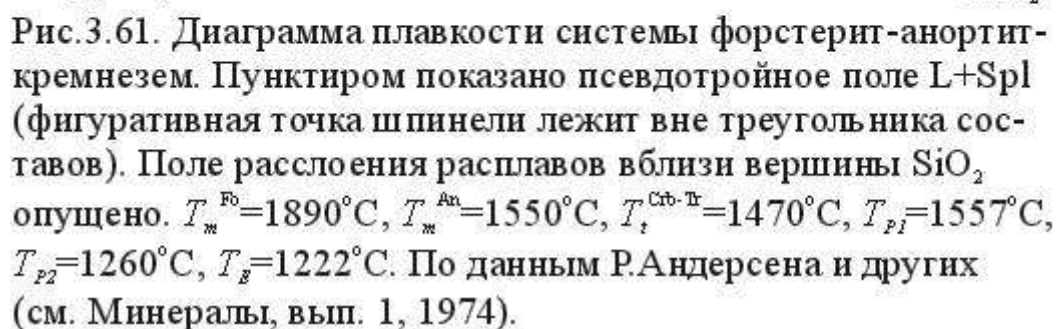
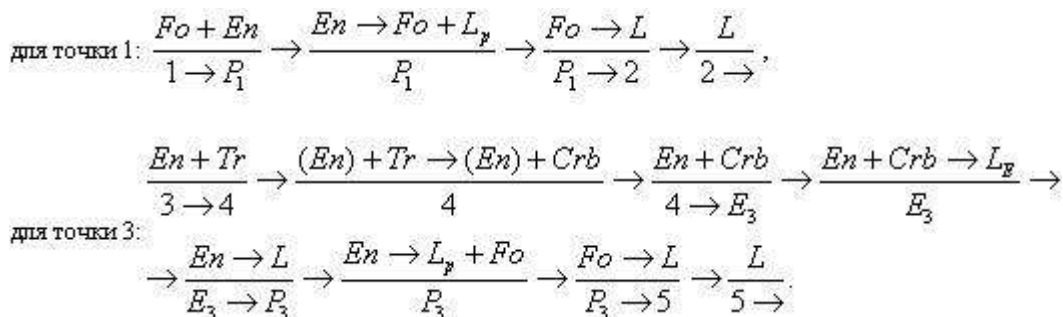


Рис.3.60. Схема трехкомпонентной диаграммы плавкости (T - x) проекция с двухкомпонентным D и трехкомпонентным соединением F, плавящемся инконгруэнтно.


$$\begin{array}{l}
 \text{(r.1)} \quad \frac{L}{1' \rightarrow 2} \rightarrow \frac{L \rightarrow Lc}{2 \rightarrow P} \rightarrow \frac{L_y + Lc \rightarrow Ort}{P} \rightarrow \frac{Lc + Ort}{P \rightarrow} \\
 \frac{L}{3' \rightarrow 4} \rightarrow \frac{L \rightarrow Lc}{4 \rightarrow P} \rightarrow \frac{L_y + Lc \rightarrow Ort}{P} \rightarrow \frac{L \rightarrow Ort}{P \rightarrow E} \rightarrow \\
 \text{(r.3)} \quad \rightarrow \frac{L \rightarrow Ort + Tr}{E_{(5)}} \rightarrow \frac{Ort + Tr}{5 \rightarrow 6} \rightarrow \frac{(Ort) + Tr \rightarrow (Ort) + Q}{6} \rightarrow \frac{Ort + Q}{6 \rightarrow}
 \end{array}$$

Различия между рассмотренными примерами состоят в следующем. При исходном составе 1 кристаллизация заканчивается в перитектике: реакция $L + Lc = Ort$ протекает до полного истощения расплава. При исходном составе 3 перитектическая реакция протекает до истощения лейцита, и затем из расплава будет кристаллизоваться калиевый полевой шпат вплоть до эвтектики $L = Ort + Tr$. Отмеченные различия связаны с составом исходного расплава: все составы, расположенные между Lc и Ort , будут закристаллизовываться полностью в перитектике, все составы между Ort и SiO_2 в эвтектике. Ниже температуры перитектики для исходного состава 1 существует моновариантная равновесная ассоциация $Lc + Ort$. Для состава 3 в области субсолидуса происходит невариантная реакция полиморфного перехода. Реакция происходит в краевой системе SiO_2 , ортоклаз присутствует как индифферентная (не принимающая участие в реакции) фаза.

Другой пример системы с перитектической реакцией, крайне важный для петрологии (о чем будет сказано ниже) показан на рис. 3.59, где представлена центральная часть диаграммы $MgO-SiO_2$: система форстерит-кристобалит, ограниченная значением $SiO_2 = 70$ вес. % (полная диаграмма форстерит - SiO_2 приведена ниже). Из рис. 3.59 можно видеть, что энстатит является соединением, которое плавится инконгруэнтно. Поэтому в зависимости от исходного состава системы схемы плавления будут следующими:



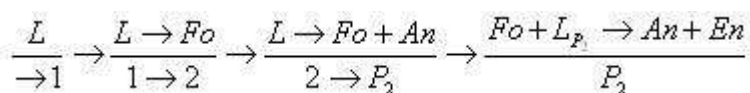
Рассмотренные соотношения очевидны после проведенного выше подробного обсуждения соответствующих диаграмм, поэтому ограничимся приведенными краткими схемами.

В трехкомпонентной системе инконгруэнтным плавлением могут обладать двух- и трехкомпонентные соединения. Причина инконгруэнтного плавления аналогична рассмотренным выше соотношениям: в определенном интервале температур ассоциация твердая фаза + расплав имеет меньший термодинамический потенциал, чем термодинамический потенциал инконгруэнтного соединения. Это находит естественное выражение в том, что фигуративные точки инконгруэнтного соединений D и F на T-x проекции (см. рис. 3.60) располагаются в поле кристаллизации другой фазы. Однако в трехкомпонентной системе, в отличие от бинарных систем, инконгруэнтная кристаллизация или плавление в зависимости от числа фаз, принимающих участие в перитектической реакции, может быть невариантным ($n = k + 1 - r = 4 - 4 = 0$, четыре фазы $A + L_p \rightarrow D + B$) в перитектической точке P_1 и моновариантным ($n = k + 1 - r = 4 - 3 = 1$, три фазы $A + L_n \rightarrow D + L_{n+1}$, где расплав изменяет свой состав $L_n \rightarrow L_{n+1}$) вдоль перитектической кривой P_1-P_2 . Графические построения соответствующих соотношений на G-x диаграммах очень громоздки, поэтому ограничимся рассмотрением T-x проекций.

В качестве примера трехкомпонентной системы с инконгруэнтным плавлением на рис. 3.61 в виде проекции на треугольник составов приведена несколько упрощенная диаграмма системы форстерит-кремнезманортит (полная диаграмма системы с таким выбором компонентов оказывается псевдотройной: на диаграмме пунктиром показана область кристаллизации шпинели, состав которой $MgAl_2O_4$ лежит вне треугольника Fo-

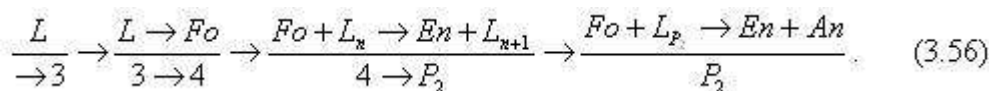
SiO₂-An; опущена также область ликвации около вершины SiO₂). На представленной упрощенной диаграмме показаны фазы постоянного состава, отвечающие компонентам системы: форстерит (Fo-Mg₂SiO₄) кремнезем (Crb или Tr - SiO₂) анортит (An-CaAl₂Si₂O₈), бинарное соединение постоянного состава энстатит (En-MgSiO₃), которое плавится инконгруэнтно, котектические (e₁E, e₂E, P₂E, P₃e₂) и перитектическая (P₁P₂) линии, эвтектические (E, e₁, e₂) и перитектические (P₁, P₂, P₃) точки.

Рассмотрим особенности кристаллизации в этой системе в зависимости от расположения фигуративных точек исходного состава. Зададим точкой 1 состав, отвечающий 57 вес.% форстерита, 34 вес.% анортита и 9 вес.% SiO₂. (В дальнейшем мы будем записывать составы в краткой форме 0,57Fo·0,34An·0,09SiO₂ или Fo⁵⁷An³⁴Tr⁹, где SiO₂ записан в виде тридимита.) Этот состав, нанесенный по принципу барицентрических координат, расположен в треугольнике фазового равновесия Fo + An + En и может быть записан через эти фазы как Fo³⁰An³⁵En³⁵. Положение исходного состава в этом фазовом треугольнике означает, что кристаллизация закончится (или плавление начнется) в перитектической точке P₂ (ее состав An⁵⁴En³⁷Tr⁹), где сходятся поля стабильности L + Fo, L + An и L + En. Схема кристаллизации:



Перитектическая реакция в точке P₂ будет протекать до исчезновения расплава, после чего возможно моновариантное понижение температуры при устойчивом парагенезисе Fo + An + En.

Для исходного состава, заданного фигуративной точкой 3, также представленного ассоциацией фаз Fo + An + En (Fo¹⁹An³⁰En⁵¹), последовательность кристаллизации будет несколько иной:



Особенность кристаллизации в этом случае состоит в том, что при достижении расплавом точки 4, лежащей на перитектической кривой P₁P₂, в системе начинается перитектическая реакция. Эта реакция моновариантна, так как в ней участвуют только три фазы (Fo, En, L), поскольку перитектическая реакция протекает в краевой системе Fo-SiO₂, то состав расплава обогащается компонентом An и точка его состава перемещается по направлению к перитектике P₂. Эта особенность и отражена на схеме формулой Fo + L_n → En + L_{n+1}.

Исходный состав, определенный точкой 5, располагается в поле равновесия фаз En + An + SiO₂ (En⁸⁶An¹²Tr²). Это означает, что кристаллизация будет закончена (или плавление начнется) в четырехфазовой эвтектической точке E (L + En + An + Tr). Последовательность кристаллизации расплава состава 5 будет следующей. От точки 5 до точки 6 из расплава кристаллизуется форстерит (L → Fo). При достижении расплавом точки 6, расположенной на перитектической линии, начнется моновариантная инконгруэнтная кристаллизация энстатита: Fo + L_n → En + L_{n+1}. Перитектическая реакция будет протекать до тех пор, пока состав расплава не достигнет точки 7. В этом состоянии перитектическая реакция закончится, поскольку весь форстерит прореагирует с расплавом. Это хорошо видно из расположения фигуративных точек: точка исходного состава 5 лежит на прямой, соединяющей энстатит с составом расплава в точке 7. Двухфазовое состояние En + L₇ дивариантно и линия, показывающая дальнейшее

изменение состава расплава, будет располагаться в поле $L + En$ на продолжении линии $En-7$ (при кристаллизации вычитается состав энстатита). При достижении составом котектической линии (точка 8 на линии P_2-E) будет происходить совместная кристаллизация энстатита и анортита ($L \rightarrow En + An$), которая закончится в эвтектической точке E , где осуществляется обычная эвтектическая кристаллизация $L \rightarrow En + An + Tr$.

Возможен еще один вариант смены фазовых соотношений при плавлении или кристаллизации с перитектической реакцией между фазами. Он осуществляется, когда исходный состав лежит в треугольнике $En + An + SiO_2$ вблизи конноды $En + An$ так, что проекция его из вершин Fo и An попадает на линию P_3P_2 . Зададим этот состав точкой 9 ($An^{72}En^{26}Tr^2$) и рассмотрим изменение фазовых соотношений, но теперь уже не при остывании и кристаллизации, а, напротив (для практики) при нагревании и плавлении. В субсолидусе поля исходного состава 9 стабильным является парагенезис $En + An + Tr$, равновесная ассоциация моновариантна ($n = k + 1 - r = 3 + 1 - 3 = 1$) и возможно изменение температуры без нарушения фазового равновесия. (Заметим, что если мы будем рассматривать широкий диапазон температур, то в краевой системе SiO_2 при повышении температуры возможны полиморфные переходы: β -кварц $\rightarrow$ α -кварц $\rightarrow$ тридимит, при осуществлении которых система, как было показано выше, невариантна). При повышении температуры до $T=1222^\circ C$ будет достигнута эвтектическая точка и в системе начнет выплавляться расплав $En + An + Tr \rightarrow L_E$. Состав эвтектического расплава ($An^{46}En^{25}Tr^{29}$), как можно видеть, существенно отличается от исходного состава по содержанию анортита и тридимита. После выплавления в эвтектике всего тридимита система становится моновариантной и при дальнейшем нагревании происходит котектическое плавление $En + An \rightarrow L$. Состав расплава при этом изменяется от точки E ($An^{54}En^{25}Tr^{29}$) к точке P_2 ($An^{54}En^{37}Tr^9$), существенно обедняясь кремнеземом. В точке P_2 осуществляется невариантная перитектическая реакция $En + An \rightarrow L_p + Fo$, которая будет протекать до полного исчезновения энстатита. Эта реакция может быть выражена количественной формулой (в весовых долях компонентов $CaAl_2Si_2O_8$, Mg_2SiO_4 , SiO_2):

$$\begin{aligned}
 & \underset{An}{0,162CaAl_2Si_2O_8} + \underset{En}{0,21Mg_2SiO_4} (0,7Mg_2SiO_4 \cdot 0,3SiO_2) = \\
 & = \underset{Fo}{0,072Mg_2SiO_4} + \underset{L}{0,3L(0,54CaAl_2Si_2O_8 \cdot 0,25Mg_2SiO_4 \cdot 0,21SiO_2)} \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{или приводя к 100 вес. \%} \\
 & \underset{An}{21,77CaAl_2Si_2O_8} + \underset{En}{28,22Mg_2SiO_4} (0,7Mg_2SiO_4 \cdot 0,3SiO_2) = \\
 & = \underset{Fo}{9,68Mg_2SiO_4} + \underset{L}{40,32L(0,54CaAl_2Si_2O_8 \cdot 0,25Mg_2SiO_4 \cdot 0,21SiO_2)}.
 \end{aligned}$$

После исчезновения энстатита система становится моновариантной, и при повышении температуры происходит котектическое плавление $An + Fo \rightarrow L$ вплоть до точки 2, когда весь форстерит будет расплавлен. Далее от точки 2 до точки 9 осуществляется плавление оставшегося анортита $An \rightarrow L$ до полного расплавления системы в точке 9 при температуре около $1400^\circ C$. При более высокой температуре система, заданная составом точки 9, будет находиться в области гомогенного расплава. Схема плавления (точка 9):

Построим теперь изотермическое и изоконцентрационное сечение диаграммы $\text{Fo} + \text{An} + \text{SiO}_2$. На рис. 3.62, А представлена диаграмма плавкости системы в виде проекции на треугольник составов. Диаграмма полностью аналогична рассмотренной выше (см. рис. 3.61). Поскольку все твердые фазы системы имеют постоянный состав, то для построения изотермического сечения нужно определить составы расплава, равновесного с данными

твердыми фазами. Как было показано выше, на проекции Т-х диаграммы состав расплава отражается соответствующей изотермой. Выделим, для примера, изотерму 1500°C и перенесем ее на треугольник составов (рис. 3.62, С), представляющий таким образом изотермическое (1500°C) сечение диаграммы плавкости. Проведем конноды, соединяющие составы сосуществующих фаз. Вблизи вершины An существует моновариантное поле $L + An$ (напомним, что для изотермического сечения $n_{T,p}=k-r$, и в данном случае $n_{T,p}=3-2=1$). Другие моновариантные поля $L + Fo$ (где состав расплава может изменяться от краевой системы Fo-An до точки L_1), $L + En$ (состав расплава в пределах L_1-L_2) и $L + Crb$ (состав расплава от L_2 до краевой системы An-Crb). При $T=1500^\circ\text{C}$ в системе существуют два невариантных парагенезиса ($n_{T,p}=k-r=3-3=0$) $Fo + En + L_1$, и $En + Crb + L_2$ (составы расплавов в невариантных парагенезисах строго постоянны). И, наконец, центральную часть диаграммы занимает дивариантное поле расплава.

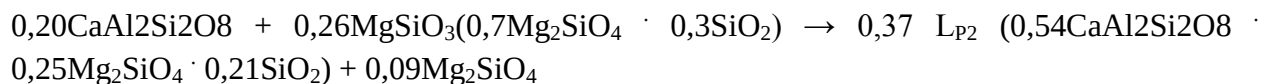
Изоконцентрационное внутреннее сечение рассматриваемой диаграммы представлено на рис. 3.62, В. Выбрано изоконцентрационное сечение $0,2An-0,8Fo-0,2An-0,8Crb$, которое обозначено линией I-I на треугольнике составов (рис. 3.61, А). Полученная диаграмма имеет более сложное строение, чем приведенные ранее изоконцентрационные сечения в связи с большей сложностью исходной диаграммы плавкости. Однако принципы построения внутреннего Т-х сечения остаются прежними. Спроектируем на линию I-I точки и линии изменения фазовых соотношений диаграммы плавкости тройной системы. На ординату $T-0,2An-0,8Fo$ проектируются: точка $T_m^{Fo'}$, представляющая точку пересечения ликвидуса $L + Fo$ в краевой диаграмме; точка T_{e4} - пересечение котектики $L + Spl + Fo$ в псевдотройном участке системы (этот участок диаграммы, как и выше, нами обозначен пунктиром). На сечение I-I проектируется точка P_3 , являющаяся перитектикой $Spl + L_{P3} \rightarrow Fo + An$ также в псевдотройной системе. Далее, правее точки P_3 система является чисто тройной и линией $Fo-P_2$ (показана пунктиром, как и все другие линии проекции) наносится точка P_2' - проекция перитектической точки $Fo + L = An + En$. Следующая точка En' - проекция состава En по конноде $En-An$. Соединяя En с точкой P_2 получим проекцию перитектической точки P_2 из состава En . Следующее пересечение перитектической линии - P_1P_2 , которое так и обозначено на диаграммах. Далее из линии EnE на линию сечения проектируется эвтектическая точка E' . Затем отмечается пересечение котектики Ee_1 . Наконец, из вершины SiO_2 линией $E-SiO_2$ получаем вторую проекцию эвтектической точки E'' и на ординате $T-SiO_2$ - точку пересечения ликвидуса $L + Crb$, обозначенную (T_m^{Crb}), проекцию точки полиморфного перехода $T_{Crb}=T_{Tr}$, проекцию бинарной эвтектики.

Наносим на Т-х сечение соответствующие точки, определяя температуру их по базовой тройной диаграмме плавкости. Проводим очевидные конноды: T_{P2} конноду перитектической реакции $L_{P2} + Fo = En + An$, на которую вертикальной линией переносим состав En' (эта линия будет отделять в субсолидусе поле $Fo + An + En$ от поля $En + An + Tr$), конноду эвтектической кристаллизации $T_E-E''-E'$, которую продолжаем до вертикальной линии состава En' и, наконец, пунктиром обозначаем линию псевдотройной перитектической реакции P_3 .

Дальнейшее построение Т-х сечения аналогично рассмотренному выше нанесению линий, фиксирующих изменение фазовых соотношений на диаграмме. Линии $(T_m^{Fo'})'-P_1P_2'$, $P_1P_2'-Ee_1'$ и $Ee_1'-(T_m^{Crb})'$ будут, соответственно, ограничивать поля $L + Fo$, $L + En$ и $L + SiO_2$ от поля L (при более высоких температурах). Последняя линия $L + SiO_2$ с коннодой полиморфного перехода ($T_{Crb}=T_{Tr}$) представлена двумя кривыми $L + Tr$ и $L + Crb$. Проведем теперь линии, ведущие к проекциям перитектической точки $(T_{e4})'-P_3'-P_2'$ (через псевдотройную часть диаграммы), $P_1P_2'-P_2'$ и $P_1P_2'-P_2''$. Эти линии ограничивают поля $L +$

Fo + Spl (псевдотройная часть), L + Fo + An и L + Fo + En. И наконец, линии P''₂-E', Ee'₁-E', Ee'₁-E'' и T_{e2}-E'', которые отделяют на T-x сечении отмеченные выше двухфазовые поля L + En и L + Tr от трехфазовых полей L + En + An, L + En + Tr и L + Tr + An, сходящихся в проекциях точки эвтектической кристаллизации. Сопоставляя диаграммы рис. 3.62, А (треугольная диаграмма плавкости) и рис. 3.62, С (T-x сечение), можно видеть, что эти линии представляют проекции соответствующих котектических линий, сходящихся в эвтектике.

Завершая рассмотрение изоконцентрационного T-x сечения покажем определение фазовых реакций при плавлении исходного состава, заданного точкой 1 (1^S и 1^L), расположенной на сечении I-I в области диаграммы с перитектическими реакциями. В субсолидусе (точка 1^S) исходный состав сложен равновесной ассоциацией Fo + An + En, которая моновариантна (n=k + 1-r=3 + 1-3=1) и при нагревании и повышении температуры будет оставаться стабильной до достижения перитектической температуры T_{P2} (точка 1^P₂). В перитектике происходит невариантная реакция инконгруэнтного плавления при заданном составе до полного расплавления An, переходящего целиком в состав расплава. Эту реакцию можно записать в виде количественных соотношений фаз. Для этого нужно определить состав расплава в перитектической точке тройной системы и ограничить решение количеством анортита в исходном составе. Состав перитектического расплава определим на треугольнике составов обратным построением: точка расплава будет находиться на пересечении продолжения линий проекции FoP'₂ и EnP''₂. Проводя, как обычно, через точку P₂ линии, параллельные сторонам треугольника Fo-An-SiO₂, получим на любой стороне его барицентрические координаты расплава L_{P2} = 0,54CaAl₂Si₂O₈ · 0,25Mg₂SiO₄ · 0,21SiO₂ в долях от 100вес.% или, как мы записали ранее, An⁵⁴Fo²⁵SiO₂²¹ в долях от 100 вес.%. (Мы сознательно употребляем разные формы записи, чтобы читатель привык к различным обозначениям составов, встречающихся в литературе). Поскольку исходный состав содержит 0,2CaAl₂Si₂O₈, реакция инконгруэнтного плавления запишется в виде:



(не забудем, что реакция выражена в весовых процентах компонентов $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Mg_2SiO_4 , SiO_2). После выплавления анортита система становится моновариантной и при нагревании продолжается реакция инконгруэнтного плавления энстатита $\text{En} + \text{L}_n \rightarrow \text{Fo} + \text{L}_{n-1}$, при котором расплав все более обогащается энстатитовой молекулой. Это хорошо видно на Т-х сечении, где изменение состава расплава вдоль перитектической линии проектируется кривой $\text{P}_2'-2$. При достижении точки 2 весь энстатит будет расплавлен, и при повышении температуры от точки 2 до точки 1 происходит плавление форстерита $\text{Fo} \rightarrow \text{L}$. Выше температуры, отвечающей точке 1, в системе стабилен еще один расплав

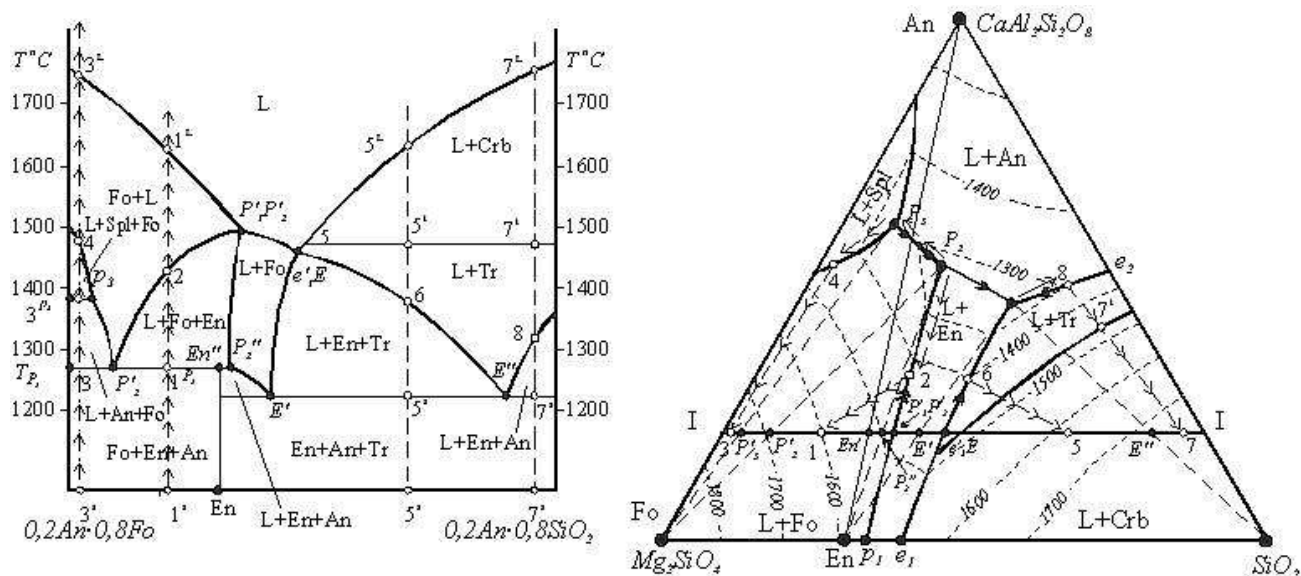


Рис. 3.63. Схема построения тройной диаграммы плавкости (В) по изоконцентрационному Т-х сечению.
 $T_m^{\text{Fo}} = 1890^\circ\text{C}$, $T_m^{\text{An}} = 1550^\circ\text{C}$, $T_i^{\text{Crb-Tr}} = 1470^\circ\text{C}$, $T_{P1} = 1557^\circ\text{C}$, $T_{P2} = 1260^\circ\text{C}$, $T_E = 1222^\circ\text{C}$.

(например, в точке 1^L).

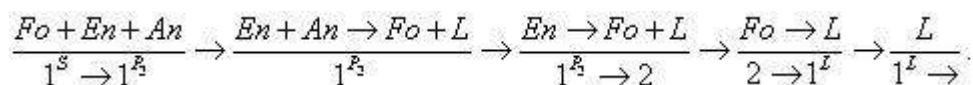
Как уже отмечалось выше, главная цель состоит в решении обратной задачи: в построении общей диаграммы плавкости по данным изученных внутренних сечений. В предыдущем разделе, на примере тройной диаграммы с одной эвтектикой, был продемонстрирован подход к решению этой задачи. Покажем это в несколько измененном виде так, если бы мы экспериментально изучали внутреннее Т-х сечение с целью построить диаграмму плавкости тройной системы. Сделаем это на примере уже рассмотренного сечения диаграммы плавкости системы Fo-An-SiO_2 . Соответствующие построения выполнены на рис. 3.63.

Нанесем координаты сетки Т-х сечения (рис. 3.63, А) и треугольника составов Fo-An-SiO_2 (рис. 3.63, В), на котором показано внутреннее сечение I-I ($0,2\text{An} \cdot 0,8\text{Fo} - 0,2\text{An} \cdot 0,8\text{SiO}_2$). На треугольнике составов обозначены фазы Fo, En, An и SiO_2 (Crb, Tr).

Выберем в качестве стартового тот же состав точки 1, что и на диаграмме рис. 3.62, А, т.е. $0,17\text{SiO}_2 \cdot 0,20\text{An} \cdot 0,63\text{Fo}$ или в других координатах $0,2\text{An} \cdot 0,27\text{Fo} \cdot 0,53\text{En}$. На Т-х сечении точка 1 расположится с координатами $0,32\text{Fo} \cdot 0,68\text{En}$, и в условиях субсолидуса будет сложена ассоциацией $\text{Fo} + \text{En} + \text{An}$. Увеличивая температуру опытов обнаружим, что при $T_{P2} = 1260^\circ\text{C}$ в системе произойдет инконгруэнтное плавление $\text{An} + \text{En} \rightarrow \text{Fo} + \text{L}_p$, которое будет протекать изотермически, до полного исчезновения анортита. Состав перитектического расплава следует установить (что легко производится, используя

методы микронзондового анализа), иначе возможны существенные неточности в определении положения перитектики.

В интервале температур от точки перитектического плавления до точки 2 (т.е. в интервале температур) результаты опытов будут показывать инконгруэнтное плавление энстатита $En \rightarrow L + Fo$: в продуктах опытов по мере повышения температуры количество энстатита будет уменьшаться, а количество расплава и форстерита - увеличиваться (если бы плавление было конгруэнтным, происходило бы уменьшение количества обеих твердых фаз). В точке 2 весь энстатит будет расплавлен, и в интервале от точки 2 до точки 1^L обнаруживается плавление форстерита, иначе говоря, в этом интервале температур в тройной системе существует дивариантное поле $Fo \rightarrow L$. Выше температуры точки 1^L заданный состав существует только в виде расплава. Описанное выше изменение фазовых соотношений, обнаруженное при плавлении исходного состава 1, может быть записано краткой схемой:



Построим теперь на Т-х сечении линии изменения фазовых соотношений, доступные по полученным для состава 1 данным. При T_{P_2} расположится коннода, проходящая через точку 1^P и проекции P_2 из вершин Fo (точка P_2') и En (точка P_2'') на выбранное сечение. Координаты P_2' и P_2'' можно получить графически линиями P_2Fo и P_2En на треугольнике составов (как это и сделано на рис. 3.63, В). Можно вычислить их и аналитически, решая уравнения $P_2' = P_2 + Fo$ и $P_2'' = P_2 + En$. В конноду перитектической ассоциации упирается также вертикальный след $En'En''$, отвечающий пересечению плоскости Т-Ап-En, ограниченной температурой перитектики. Из точки P_2' через точку 2 в Т-х сечении проходит проекция перитектической кривой, которая упирается в точку $P_1'P_2'$ - координату пересечения перитектической линии (P_1P_2) - выбранным сечением. В эту же точку упирается линия, восходящая из точки P_2'' . Нанесем соответствующие линии. Наконец, продолжив на треугольной диаграмме перитектическую линию $P_2P_2'(P_1'P_2')$ до стороны $Fo-SiO_2$ получим перитектическую точку P_1 в краевой системе. Вот и вся информация о фазовых соотношениях в системе, которую мы смогли получить, исследуя экспериментально состав, заданный точкой 1, в диапазоне температур 1100-1700°C.

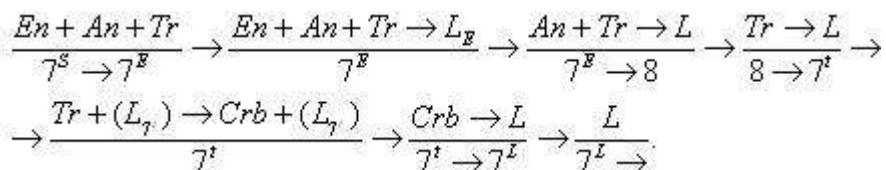
Для построения полного Т-х сечения и соответствующей диаграммы плавкости необходимо провести экспериментальное плавление еще нескольких составов. Доизучим сначала область диаграммы с перитектическими реакциями. Для этого достаточно расплавить состав, расположенный вблизи краевой абсциссы 0,2An · 0,8Fo. Зададим его точкой 3 (ее состав 0,07En · 0,20An · 0,73Fo, или в изоконцентрационном сечении 0,11En · 0,89Fo). При нагревании из области субсолидуса ($Fo + En + An$) при температуре $T_{P_2} = 1260^\circ C$ будет достигнута точка 3^P_2 инконгруэнтного плавления $An + En \rightarrow L_{P_2} + Fo$, которое будет проходить до полного исчезновения энстатита. В интервале температур от точки 3^P_2 до 3^P_3 - между двумя невариантными перитектическими точками - осуществляется котектическое плавление $Fo + An \rightarrow L$. В точке P_3 происходит невариантная реакция инконгруэнтного плавления в псевдотройной системе с появлением шпинели: $Fo + An \rightarrow Spl + L_{P_2}$. Состав расплава в точке P_3 необходимо определить в ходе экспериментов, поскольку графическое построение его (нахождение пересечений линий FoP_3 и P_2P_3 на треугольнике составов) очень приблизительно.

После завершения перитектической реакции в точке P_3 полным плавлением анортита, в системе, заданной составом точки 3, происходит котектическое плавление $Fo + Spl \rightarrow L$ до точки 4, и затем состав расплава перемещается в поле плавления форстерита, которое

завершается в точке 3^L . Выше по температуре стабилен только расплав. Наносим координаты точек P_3 и 4 , их проекций, котектические линии (и их проекции) P_2P_3 , P_34 и, наконец, через точки P_1' , P_2' , 1^L и 3^L проводим границу ликвидуса форстерита. Ориентируясь на температуры всех изученных фазовых переходов, намечаем приблизительно изотермы в изученной части диаграммы плавкости. <Перитектическая> часть системы, таким образом, построена.

Не менее двух серий опытов (два исходных состава) необходимо проделать для построения <эвтектической> части системы. Возьмем в качестве исходного состав, обозначенный точкой 5 ($0,47\text{SiO}_2 \cdot 0,33\text{En}, 0,20\text{An}$ при $0,56\text{SiO}_2 \cdot 0,24\text{Fo} \cdot 0,20\text{An}$). В субсолидусе равновесной является ассоциация $\text{Tr} + \text{En} + \text{An}$. При температуре эвтектики $T_E = 1222^\circ\text{C}$ начнется эвтектическое выплавление расплава $\text{Tr} + \text{En} + \text{An} \rightarrow \text{L}$. Определим состав эвтектического расплава (аналитическими методами) и нанесем его - точка E - на треугольную диаграмму ($0,46\text{An} \cdot 0,29\text{Tr} \cdot 0,25\text{En}$), а линиями $E\text{-En}$ и $E\text{-SiO}_2$ на внутреннее сечение. После выплавления всего анортита система становится моновариантной и при повышении температуры происходит котектическое плавление $\text{En} + \text{Tr} \rightarrow \text{L}$ вплоть до точки 6 , когда весь энстатит перейдет в расплав. При дальнейшем нагревании в системе происходит плавление $\text{Tr} \rightarrow \text{L}$, затем полиморфный переход $\text{Tr} \rightarrow \text{Crb}$ (точка $5'$) и наконец плавление $\text{Crb} \rightarrow \text{L}$ до полного расплавления кристобалита в точке 5^L . Выше температуры точки 5^L в системе существует один расплав. Нанесем полученные данные на T -х сечение и диаграмму плавкости: соединив точку E с составами En и SiO_2 , получим на выбранном сечении проекций эвтектической точки E' и E'' . Коннода, отвечающая эвтектической температуре ($T=1222^\circ\text{C}$) и проходящая на T -х сечении через точки $E'5^L E''$ до пересечения с вертикальной линией $\text{En}'\text{En}''$ и ординатой $T-0,2\text{An} \cdot 0,8\text{SiO}_2$, отделит поле субсолидуса ($\text{En} + \text{An} + \text{Tr}$) от субликвидуса диаграммы. Из точки E'' через точку 6 проведем на T -х сечении линию, отвечающую проекции котектической линии Ee_1 ($\text{En} + \text{Tr}(\text{Crb}) \rightarrow \text{L}$). Линия проектируется до точки $e'_1 E'$, отвечающей пересечению котектической линии выбранным сечением. В эту же точку упрется линия из точки E' , отвечающая проекции той же котектической линии ($\text{En} + \text{Tr}(\text{Crb}) \rightarrow \text{L}$) из точки En . Соединив на T -х сечении точки E' и P_2'' , получим проекцию котектической линии $E\text{-}P_2$ ($\text{An} + \text{En} \rightarrow \text{L}$). Линия $e'_1 E' P_1' P_2'$ отражает пересечение поверхности ликвидуса энстатита ($\text{En} \rightarrow \text{L}$) внутренним T -х сечением. Наконец, линия $e'_1 E' 5^L$ отмечает пересечение ликвидуса кремнезема, который при $T' = 1470^\circ\text{C}$ разграничен коннодой полиморфного перехода $\text{Tr} \rightarrow \text{Crb}$. Спроектировав построенные линии фазовых переходов на тройную диаграмму плавкости получим котектические линии $P_2 E$ и $e_1 E$, (последнюю линию продолжим от точки $e'_1 E'$ до краевой эвтектики e_1). Эти линии ограничивают поле ликвидуса энстатита.

Для полного построения диаграмм осталось изучить фазовые переходы при плавлении системы, состав которой лежит между проекцией эвтектики E'' и краевой системой $\text{SiO}_2\text{-An}$. Выберем точку 7 с координатами $0,74\text{SiO}_2 \cdot 0,20\text{An} \cdot 0,06\text{En}$ или в сечении $0,93\text{SiO}_2 \cdot 0,07\text{En}$. Изобразим схемой последовательность фазовых превращений при нагревании этого состава:



Достроим T -х сечения: точка 7^E лежит на эвтектической конноде. Через точки E'' и 6 проведем линию, отвечающую проекции котектики Ee_2 ($\text{An} + \text{Tr} \rightarrow \text{L}$). Точка 7^t расположена на конноде полиморфного перехода $\text{Tr} \rightarrow \text{Crb}$. Наконец через точку 7^L проведем линию ($e'_1 E' 5^L 7^L$) ликвидуса кристобалита. Нанесем линию Ee_2 и полиморфного

перехода $Tr=Crb$ на треугольную диаграмму плавкости. Используя температурные координаты полученных точек и кривых, проведем ориентировочно изотермы в полях ликвидусов энстатита и кремнезема. Представленная на рис. 3.63, В диаграмма плавкости отражает всю информацию о системе, которую можно получить, изучив сечение I-I ($0,2An + 0,8Fo-0,2An + 0,8SiO_2$). Нетрудно видеть, что для построения полной диаграммы следует изучить по крайней мере еще одно сечение, проходящее через поле ликвидуса анортита.

Подробно рассмотренная диаграмма плавкости тройной системы с фазами постоянного состава и двойным (двухкомпонентным) соединением, которое плавится инконгруэнтно, представляет типичный и распространенный, но все таки сравнительно простой тип диаграмм. Многие диаграммы имеют более сложное строение. Мы имеем в виду не формальные усложнения, связанные с увеличением числа фаз, а существенные, такие как присутствие трехкомпонентных соединений, которые плавятся инконгруэнтно, и изменение характера плавления (инконгруэнтного на конгруэнтное и наоборот) в пределах диаграммы. Рассмотрим эти соотношения первоначально на схематических диаграммах.

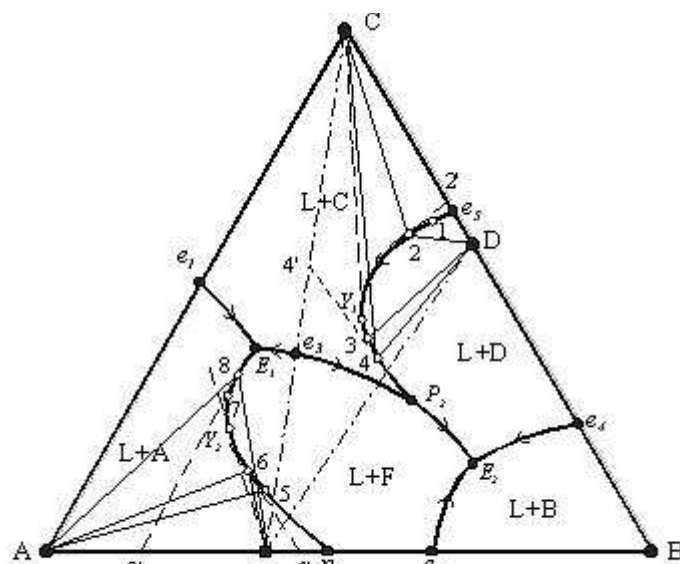


Рис. 3.64. Диаграмма, иллюстрирующая инверсию котектической и перитектической кривых.

Особенность этой диаграммы состоит в том, что котектическая линия, начинающаяся в точке e_5 , в точке инверсии (J_1) превращается в перитектическую, а перитектическая линия, исходящая из точки P_1 в точке инверсии (J_2) превращается в котектическую.

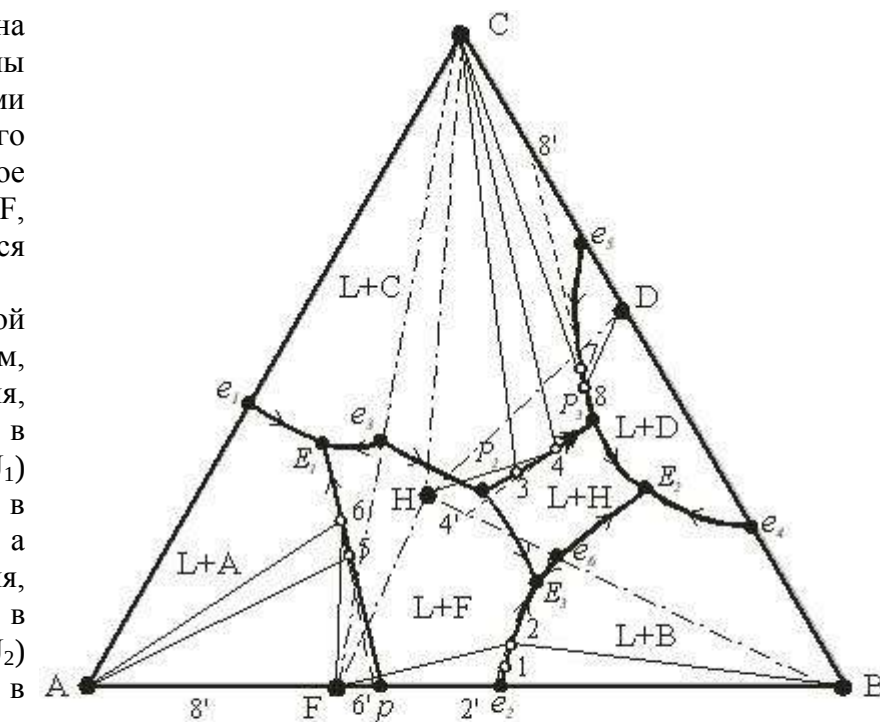


Рис. 3.65. Схема диаграммы плавкости тройной системы с трехкомпонентным соединением Н, плавящимся инконгруэнтно. Линии D_1E_1 и e_4P_3 не претерпевают инверсии (в отличие от диаграммы на рис. 3.63.), оставаясь, соответственно, перитектической и котектической.

Определить характер процесса - конгруэнтный или инконгруэнтный, или соответственно характер кривой - котектическая или перитектическая линия, можно при помощи треугольника сосуществующих фаз. Рассмотрим сначала кривую e_5P_2 . Пусть у нас происходит моновариантная кристаллизация фаз С и D, при этом состав расплава изменяется от точки 1 до точки 2. Поскольку точка 1 оказывается внутри треугольника C_2D , то процесс кристаллизации будет конгруэнтным (состав 1 полностью складывается из составов фаз С и D и расплава в точке 2- L_2): $L_1 \rightarrow C + D + L_2$ и линия кристаллизации - котектической. Проведя касательную к точке 1 или 2 (как показано на рис. 3.64) и продолжить ее до стороны CDB, получим след касательной 2', который расположен между составами фаз С и D, что также является признаком котектической линии. Соотношение отрезков $C2' / CD$ и $2'D / CD$ показывает относительные количества фаз D и C, кристаллизующихся из котектики при данной (точка 2) температуре.

Рассмотрим теперь ситуацию на моновариантной линии при переходе расплава из точки 3 в точку 4. Построив для точки 4 треугольник сосуществующих фаз - C_4D убедимся, что точка 3 лежит вне треугольника C_4D . Это означает, что при кристаллизации от точки 3 к точке 4 происходит перитектическая реакция $D + L_3 \rightarrow C + L_4$ и линия на этом участке оказывается перитектической. След касательной к точке 4 (4') располагается в этом случае вне конноды C-D. Рассматривая все промежуточные состояния между точками 2 и 4 можно убедиться в следующем. По мере движения состава расплава от точки 2 след касательной на стороне CD будет перемещаться от точки 2' к вершине C, отражая изменение соотношений количества кристаллизующихся фаз: возрастание C и уменьшение D, однако процесс кристаллизации остается конгруэнтным ($L_m \rightarrow C + D + L_m$).

+ 1). При достижении расплавом точки J_1 , касательная к которой упирается в фигуративную точку фазы С, происходит инверсия процесса кристаллизации. Далее за точкой инверсии J_1 кристаллизация становится инконгруэнтной $L_n + D \rightarrow C + L_{n+1}$ и котектическая кривая переходит в перитектическую. Фаза D при этом будет растворяться в расплаве.

Обратное соотношение - инверсия перитектической кривой в котектическую - показано на примере кристаллизации фаз А и F. При перемещении состава расплава от точки P_1 до точки инверсии J_2 осуществляется инконгруэнтная кристаллизация фазы F. Например, для точек 5 и 6 перитектическая реакция записывается как $A + L_5 \rightarrow F + L_6$. Очевидны признаки перитектической кривой: точка 5 лежит вне треугольника A_6F , касательные к точкам 5 и 6 оставляют след вне конноды AF. В точке инверсии J_2 касательная упирается в фигуративную точку фазы F. После точки инверсии J_2 осуществляется котектическая кристаллизация А и F. Например, для точек 7 и 8: $L_7 \rightarrow A + F + L_8$. Точка 7 лежит внутри треугольника A_8F , касательная к точке состава расплава (точка 8) оставляет след (точка 8') на конноде AF. В этом случае растворение в расплаве фазы А на перитектической части кривой сменяется ее кристаллизацией на котектике.

Другие варианты усложнения диаграмм плавкости с перитектическими реакциями представлены на рис. 3.65. Фаза Н имеет трехкомпонентный состав, его фигуративная точка расположена вне поля ее ликвидуса и, следовательно, плавится (или кристаллизуется) инконгруэнтно. Обозначим (штрих пунктиром) конноды сосуществующих фаз: AC, CF, CH, FH, DH, BH, CD и BD. Нонвариантные точки, расположенные внутри треугольников равновесных фаз, будут эвтектическими: например, в точке E_1 сходятся поля ликвидуса фаз А, С и F, и эта точка расположена в треугольнике ACF, точка E_2 ($L_{E_2} = B + D + H$) расположена в парагенетическом треугольнике BDH, и точка E_3 ($L_{E_3} = B + F + H$) в треугольнике BFH. Вне парагенетических треугольников располагаются перитектические точки P_2 ($L_{P_2} + C + D = H$) и P_3 ($C + L_{P_3} = D + H$). Характер процессов, протекающих при перемещении состава расплава по моновариантным линиям определяем, как и выше, методом фазовых треугольников и касательных. Например, линия e_2E_3 является котектической, поскольку состав расплава, заданный точкой 1, находится внутри треугольника B_2F , и на этой линии осуществляется котектическая кристаллизация $L_1 \rightarrow B + F + L_2$. Касательные к точкам 1, 2 пересекут конноду BF (след на рис. 3.65). Напротив, линия P_2P_3 будет перитектической, поскольку точка состава расплава 3 лежит вне фазового треугольника C_4H , и на этой линии осуществляется реакция инконгруэнтной кристаллизации: $L_3 + C \rightarrow H + L_4$. След (4') касательной к точке 4 лежит вне конноды CH.

Обратим внимание на линии P_1E_1 и e_4P_3 . При топологической конфигурации, представленной на рис. 3.65 (в отличие от рис. 3.64), линия P_1E_1 остается перитектической на всем протяжении, что можно видеть из соотношения точки 5 и фазового треугольника A_6F . Точно также линия e_4P_3 , несмотря на окончание ее в перитектической точке (P_3), остается эвтектической, поскольку на всем протяжении точка предыдущего состава расплава (точка 7) располагается внутри фазового треугольника C_8D ($L_7 \rightarrow C + D + L_8$). Естественно, касательные к точкам 7 и 8 пересекают конноду CD.

Еще раз подчеркнем, что рассмотренные соотношения усложняют анализ диаграмм плавкости многих систем, требуя повышенного внимания к анализу фазовых соотношений и их изменений. Общий подход остается тем же. На диаграмме проводятся конноды, обозначающие трехфазовые равновесия в субсолидусе. Определяются эвтектические, котектические и перитектические элементы диаграммы. В зависимости от исходного экспериментального материала возможна и обратная последовательность: наносятся

топологические элементы диаграммы плавкости, а уже затем строятся трехфазовые равновесия субсолидуса. Затем наносится фигуративная точка исходного состава, определяется трехфазовое равновесие субсолидуса и находится неинвариантная точка, отвечающая началу плавления или концу кристаллизации данного фазового равновесия: три твердые фазы + расплав. После этого отыскивается путь плавления или

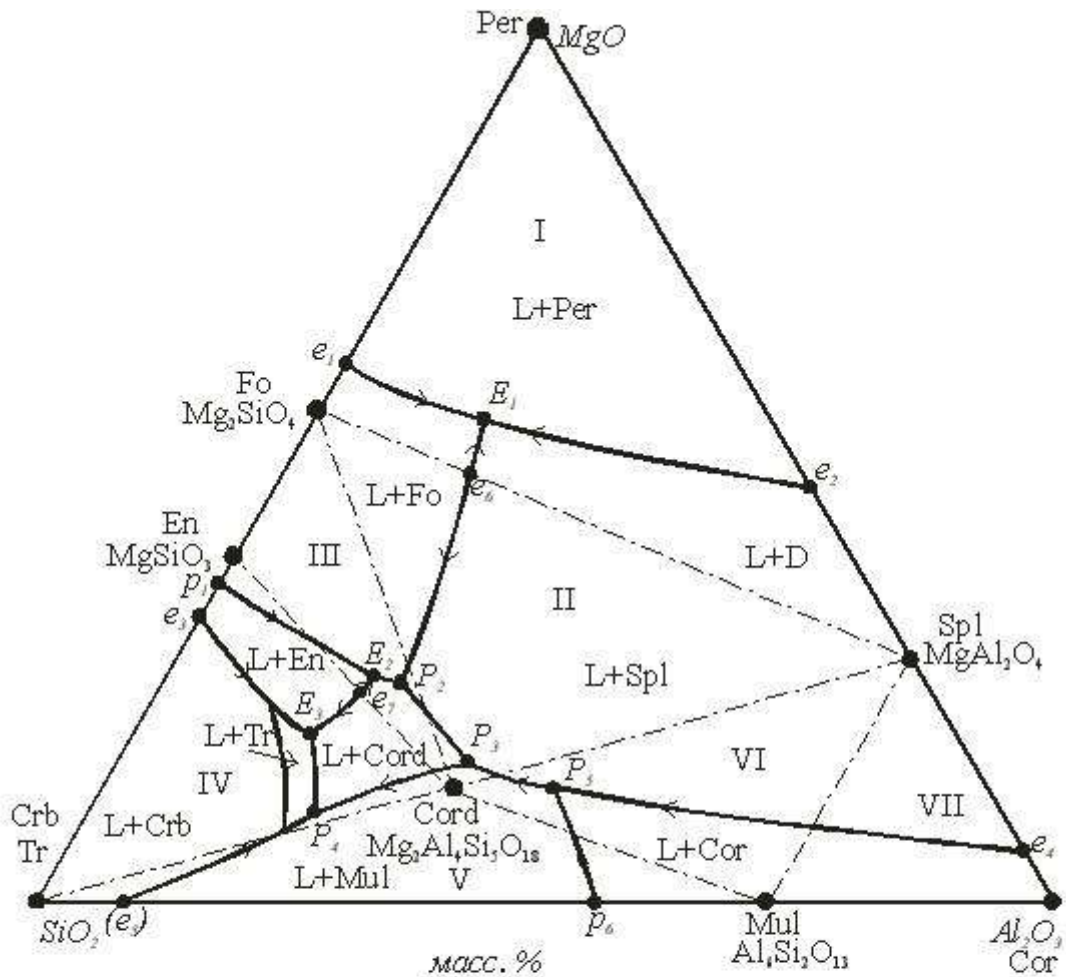


Рис.3.66. Упрощенная диаграмма плавкости $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при $p=1$ атм. Температуры плавления твердых фаз и неинвариантных точек (в $^{\circ}C$): $T_{\text{ж}}^{\text{Per}}=2800$, $T_{\text{ж}}^{\text{Cor}}=2050$, $T_{\text{ж}}^{\text{Spl}}=2135$, $T_{\text{ж}}^{\text{Fo}}=1860$, $T_{\text{ж}}^{\text{Crb}}=1713$, $T_{P1}=1557^{\circ}C$, $T_{E1}^{\text{Crb-Tr}}=1470$, $T_{E1}=1760$, $T_{E2}=2030$, $T_{E3}=1550$, $T_{E4}=1925$, $T_{E5}=1700$, $T_{E6}=1360$, $T_{E7}=1345$, $T_{P1}=1557$, $T_{P2}=1370$, $T_{P3}=1455$, $T_{P4}=1445$, $T_{P5}=1575$, $T_{P6}=1810$. Римскими цифрами обозначены трехфазовые равновесные ассоциации субсолидуса: они соединены штрих-пунктирными линиями.

кристаллизации - линия изменения состава расплава и последовательность изменения фазовых равновесий на пути исходный состав $\rightarrow$ неинвариантная точка (или наоборот).

Покажем схематически анализ кристаллизации и плавления на примере диаграммы плавкости тройной системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, изучавшейся многими исследователями (Ранкин, Мервин, Боуэн, Грейг, Шеер, Форстер, 1918-1952 годы). Для наглядности диаграмма упрощена: исключен из рассмотрения сапфирин ($Mg_4Al_{10}Si_2O_{19}$) с его очень маленьким полем инконгруэнтного плавления, опущена область несмесимости вблизи вершины SiO_2 , муллит и шпинель обозначены как фазы постоянного состава (хотя в

действительности они образуют твердые растворы с корундовой молекулой). Соответственно уточнена топология диаграммы. На рис. 3.66 показана принципиальная схема диаграммы плавкости с участием однокомпонентных фаз: кристобалита - Crb (SiO_2), тридимита - Tr (SiO_2), периклаза - Per (MgO), корунда - Cor (Al_2O_3), двойных соединений (содержание компонентов показаны в весовых процентах): энстатита - En (MgSiO_3 , MgO-40%, SiO_2 -60%), форстерита - Fo (Mg_2SiO_4 , MgO-57%, SiO_2 -43%), шпинели - Spl (MgAl_2O_4 , MgO-29%, Al_2O_3 - 71%), муллита - Mul ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Al_2O_3 -72%, SiO_2 -28%) и тройного соединения кордиерита - Cord ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, MgO-14%, Al_2O_3 -35%, SiO_2 -51%). Все фазы имеют постоянный состав и образуют в субсолидусе следующие трехфазовые равновесные ассоциации (обозначенные на треугольнике составов римскими цифрами): I Per Fo Spl, II Fo Spl Cord, III Fo En Cord, IV En Cord Crb (Tr), V Cord Mul Crb (Tr), VI Cord Mul Spl и VII Mul Spl Cor.

Определим характер невариантных точек и моновариантных линий. Поля ликвидусов фаз Per, Fo и Spl сходятся в точке E, которая лежит внутри фазового треугольника I - Per Fo Spl и поэтому является эвтектической, а линии e_1E_1 , e_2E_1 , и e_6E_1 - котектическими, что очевидно, исходя из рассмотренных выше правил фазового треугольника и касательной. Для парагенетического треугольника II - Fo Spl Cord невариантная точка P_2 , где сходятся поля ликвидусов Fo, Spl и Cord, является перитектической (реакция $L_{P_2} + \text{Spl} = \text{Fo} + \text{Cord}$), а линии e_6P_2 и P_2P_3 - котектическими (реакции $L_n = \text{Fo} + \text{Spl} + L_{n+1}$ и $L_m = \text{Cord} + \text{Spl} + L_{m+1}$). В парагенетическом треугольнике III располагается эвтектическая точка E_2 , а принадлежащие ей моновариантные линии P_2E_2 и e_7E_2 являются котектическими, тогда как линия P_1E_2 остается перитектической на всем протяжении (реакция $L_n + \text{Fo} = \text{En} + L_{n+1}$), и касательная проектируется вне конноды FoEn. Парагенетический треугольник IV содержит эвтектическую точку E_3 , в которой сходятся котектические линии e_7E_3 , e_3E_3 и P_4E_3 . Заметим, что в поле $L + \text{SiO}_2$ проходит также линия полиморфного перехода $\text{Crb}=\text{Tr}$. Остальные невариантные точки диаграммы P_3 , P_4 , P_5 - перитектические. Точка P_3 расположена в поле Fo Spl Cord, тогда как невариантный парагенезис ее $L_{P_2} + \text{Mul} = \text{Cord} + \text{Spl}$, принадлежащие этой точке моновариантные линии P_2P_3 и P_3P_5 - котектические, а линия P_3P_4 - перитектическая. В точке P_4 сходятся поля ликвидусов тридимита, муллита и кордиерита, тогда как она расположена в парагенетическом треугольнике IV En Cord Tr. Собственно перитектическая реакция в P_4 : $L_{P_4} + \text{Mul} = \text{Cord} + \text{Tr}$. Линии $(e_5)P_4$ и P_4E_3 - котектические, P_3P_4 , - перитектическая. Наконец, точка P_5 расположена в инородном поле VI Cord Mul Spl и характеризуется перитектической реакцией $L_{P_5} + \text{Cord} = \text{Mul} + \text{Spl}$. Линия P_5P_6 - перитектическая ($L_n + \text{Cord} = \text{Mil} + L_{n+1}$), а линия e_4P_5 - котектическая ($L_m = \text{Cord} + \text{Spl} + L_{m+1}$). Напомним, что при определении характера процесса - конгруэнтный или инконгруэнтный - каждый раз использовались подробно рассмотренные выше правила фазового треугольника и касательной. Для облегчения диаграммы рис. 3.66 на нее не нанесены изотермы. Но температурные координаты всех невариантных точек и

температуры плавления фаз приведены в подписи к диаграмме. Там же указаны составы фаз в весовых процессах.

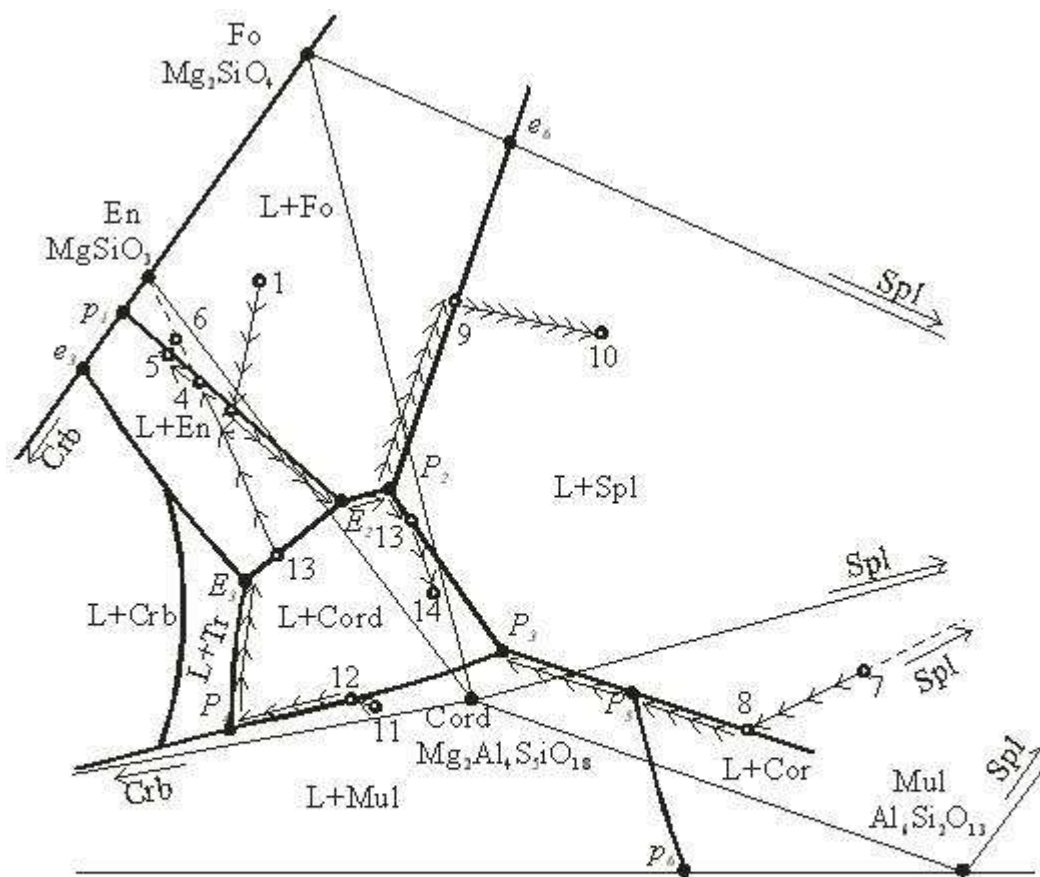
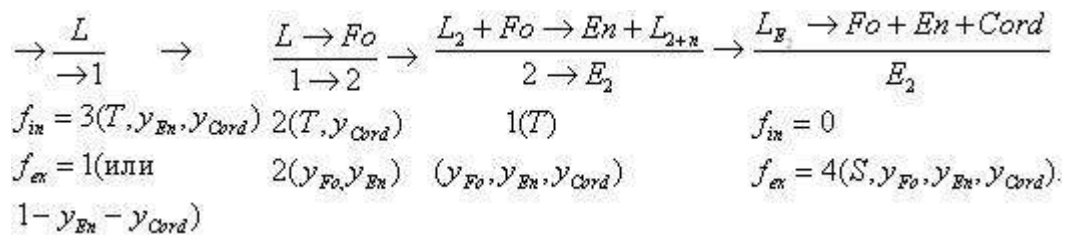


Рис.3.67. Увеличенный фрагмент диаграммы плавкости системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Показаны пути кристаллизации исходных составов 1, 7, 11 и пути плавления для составов 6, 10, 14.

Рассмотрим теперь кратко примеры кристаллизации и плавления некоторых исходных составов, интересных фазовыми превращениями. Для этой цели на рис. 3.67 представлена в увеличенном масштабе часть диаграммы системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в области составов, прилегающих к полю ликвидуса кордиерита.

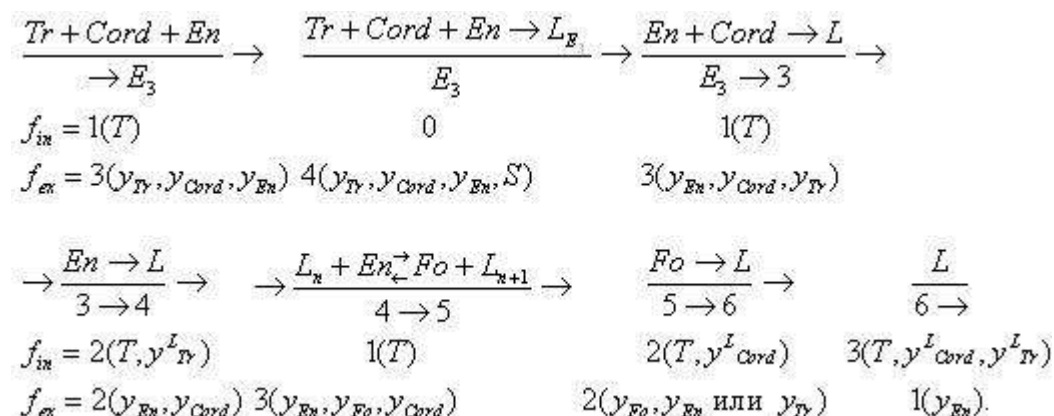
Исходный состав, заданный точкой 1 ($0,18Cord + 0,33Fo + 0,49En$), проектируется в поле ликвидуса Fo, и в субсолидусе будет сложен фазовым равновесием Cord Fo En. Следовательно, кристаллизация этого состава начнется с Fo и закончится в точке E_2 , где сходятся ликвидусы кордиерита, форстерита и энстатита. Общая схема кристаллизации и факторы состояния (согласно правилу фаз $n=k + 1 - r$ или $f_{in} + f_{ex} = k + 1$ при $r=f_{ex}$) будут следующие (где $y_{En} + y_{Cord} + y_{Fo} = 1$, - весовые количества или доли соответствующих фаз):



Обратим внимание, что на линии $2 \rightarrow E_2$ происходит перитектическая реакция (появление En за счет Fo и L) вплоть до точки E_2 , где форстерит снова начнет кристаллизоваться из эвтектического расплава (соотношение фаз, кристаллизующихся в эвтектике, $Fo^8En^{35}Cord^{57}$). Примечательно в этом случае поведение форстерита: кристаллизация из расплава (первая генерация), затем растворение части его в ходе инконгруэнтной кристаллизации энстатита и, наконец, снова кристаллизация Fo (вторая генерация) в эвтектическом расплаве.

Расплавим исходный состав, заданный точкой 6. В субсолидусе он будет сложен энстатитом (81%), кордиеритом (15%) и тридимитом (4%). Следовательно, плавление его начнется в точке E_3 , где будет выплавляться эвтектический состав ($0,19Tr + 0,34En + 0,47Cord \rightarrow L_E$). Как только весь тридимит будет выплавлен, система становится моновариантной, и при повышении температуры будет происходить котектическое плавление $En + Cord \rightarrow L$ (соотношение $0,61Cord : 0,39En$) вплоть до полного расплавления кордиерита в точке 3. Положение точки 3 легко определить, проведя линию En_6 до ее пересечения с котектикой. Составы L_3-6-En лежат на одной прямой и, следовательно, исходный состав 6 полностью сложен фазами $En + L_3$. При исчезновении Cord система становится дивариантной, и путь плавления (путь изменения состава расплава при плавлении) лежит на прямой 3-4, что обусловлено плавлением только энстатита (продолжив линию 3-4 через точку 6 до состава En нетрудно убедиться в линейной зависимости $L_m-En \rightarrow L_{m+1}$). Точка 4 лежит на перитектической линии и в диапазоне $4 \rightarrow 5$ будет происходить инконгруэнтное плавление энстатита: $L_4 + En \rightarrow Fo + L_{4+n}$ вплоть до точки 5, в которой весь энстатит будет расплавлен (фигуративный состав 6 полностью слагается из фаз $L_5 + Fo$). От точки 5 до точки 6 происходит плавление форстерита. При температуре T_6 и выше в системе существует один расплав.

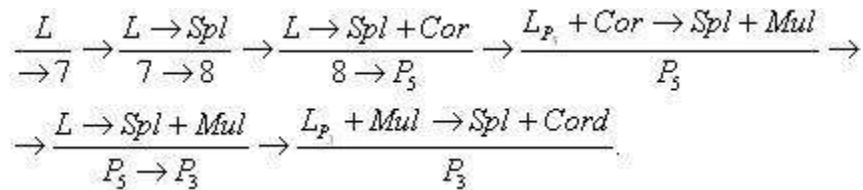
Общая схема плавления и параметры состояния следующие:



Обратим внимание на то, что при высоких температурах (от T_4 до T_6) вследствие перитектической реакции в системе появляется дополнительная фаза - форстерит, которая отсутствовала в субликвидусной парагенетической ассоциации. Появление дополнительных ликвидусных фаз имеет важное значение для понимания генезиса

магматических горных пород, многие минералы которых характеризуются инконгруэнтным плавлением.

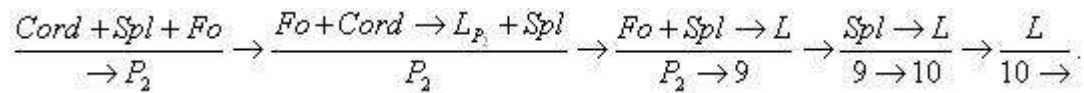
Раскристаллизуем в качестве очередного примера исходный состав, заданный точкой 7 (0,24Mul · 0,31Spl · 0,45Cord). Кристаллизация начнется в поле ликвидуса Spl и закончится в точке P₃, где сходятся поля ликвидуса Spl, Mul и Cord. Ограничим рассмотрение общей схемой кристаллизации, опустив обозначение факторов состояния, определение которых достаточно ясно из приведенных выше примеров:



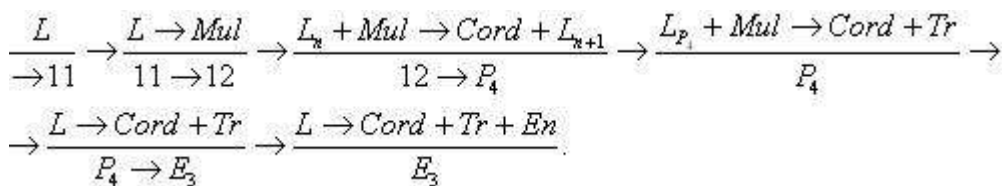
Особенности кристаллизации исходного состава 7 состоят в том, что в диапазоне температур от T₈ до T_{P5} в системе появляется дополнительная фаза - корунд (Al₂O₃), который сначала кристаллизуется на котектике 8P₅ (L → Cor + Spl), а затем растворяется в результате перитектической реакции (L_{P5} + Cor → Spl + Mul). Кристаллизация заканчивается в перитектике P₃, однако путь P₅P₃ - котектический.

Анализ кристаллизации или плавления для исходных составов, расположенных в других фазовых треугольниках не вызывает особых затруднений, поскольку при этом повторяются уже рассмотренные соотношения. Поэтому ограничимся краткими схемами.

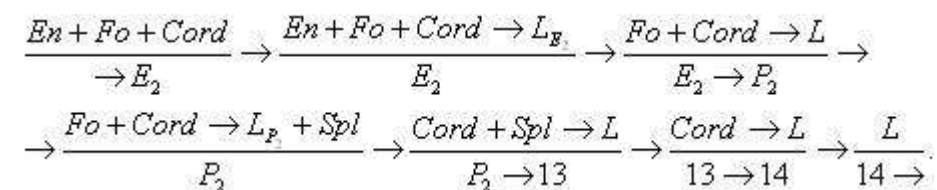
Плавление состава 10 (Cord²⁶Spl²⁷Fo⁴⁷) происходит по схеме



Кристаллизация состава 11 (Cord⁸⁴Tr¹²En⁴) начнется с дополнительной ликвидусной фазы - муллита (Al₆Si₂O₁₃) и закончится в эвтектике E₃, состав которой (Cord⁵¹En³⁵Tr¹⁴) существенно отличается от исходного состава системы. Схема кристаллизации:



Плавление состава 14, расположенного в треугольнике En Fo Cord будет происходить по схеме



В этом случае так же, как и при анализе фазовых соотношений при кристаллизации состава 7, в некотором диапазоне температур появится и исчезнет дополнительная фаза. В

данном случае при T_{P2} в результате инконгруэнтного плавления возникнет, а на пути $P_2 \rightarrow 13$ конгруэнтно растворится шпинель.

Рассмотренными в этом разделе примерами исчерпываются типовые соотношения, которые обычно встречаются при анализе трехкомпонентных систем с соединениями постоянного состава, которые плавятся инконгруэнтно. Отметим более сложные фазовые соотношения в этих системах по сравнению с эвтектическими системами. Главная особенность состоит в том, что в процессе плавления и кристаллизации возникают и затем исчезают дополнительные фазы, отсутствующие в субсолидусном состоянии системы. Это, в свою очередь, выражается в сложных структурных соотношениях кристаллизующихся фаз.

Диаграммы систем с ликвацией

Среди петрологически важных встречаются системы с неполной, ограниченной, взаимной растворимостью или смесимостью в жидком состоянии. Физико-химические причины ограниченной смесимости могут быть различными, но с термодинамических позиций причина ограниченной смесимости единообразна и вызывается тем, что в каком-то интервале составов термодинамический потенциал раствора оказывается выше, чем термодинамический потенциал смеси фаз, вызывая расслоение жидкого расплава в этой области составов на несмешивающиеся жидкости. Такое расслоение носит название ликвации, и соответствующие системы (и диаграммы их состояния) можно кратко обозначить как системы (и диаграммы) с ликвацией.

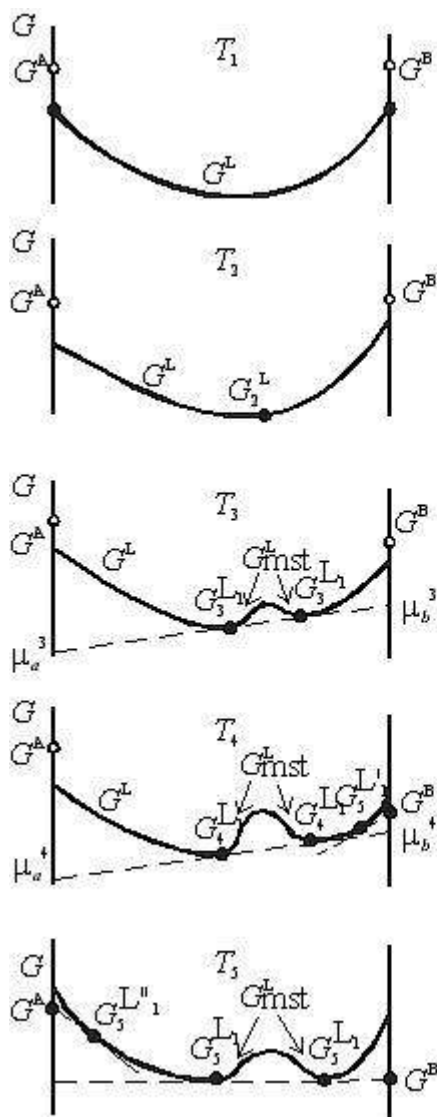
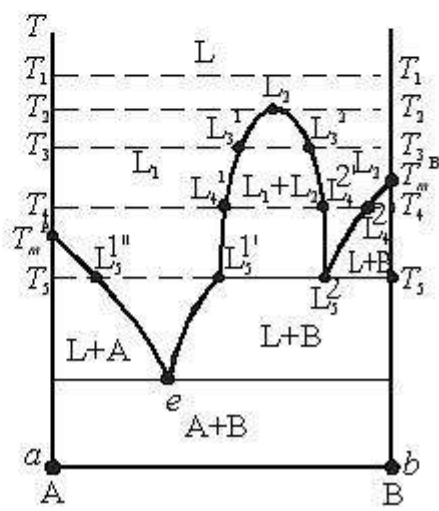


Рис.3.68. Вывод T - x диаграммы двухкомпонентной системы с ликвацией при помощи G - x диаграмм (объяснение в тексте).



Рассмотрим сначала **двухкомпонентные системы**. На рис. 3.68 представлен вывод Т-х диаграммы бинарной системы с ликвацией обычным путем, при помощи изотермических G-х диаграмм. Пусть при температуре T_1 во всем диапазоне составов существует гомогенный расплав. G-потенциал расплава будет представлен вогнутой кривой, обладающей минимумом в любой точке состава от а до b. Его значение, как было

$$G^L = \sum_a^b x_a G_a^o + RT \sum_a^b x_a \ln x_a$$

показано выше, равно . При понижении температуры, в точке 2 (при T_2) на кривой G^L возникнет возмущение, приводящее к увеличению G-потенциала расплава, которое при дальнейшем понижении температуры будет распространяться на прилежащие к точке 2 составы. Так, при T_3 установятся соотношения, при которых G-потенциал расплава (G_{mst}^L) между значениями G_{31}^L и G_{32}^L окажется выше, чем сумма G-потенциалов расплавов, ограничивающих эту область ($G_{mst}^L > x_{11}^L G_{31}^L + x_{22}^L G_{32}^L$). Вследствие этого полученный расплав в этой области будет термодинамически неустойчивым и распадется на два несмешивающихся расплава L_1^1 и L_2^2 . Проведя на G-х диаграмме касательную к кривой G^L в точках L_1^1 и L_2^2 на пересечении с осями координат получим, как обычно, значения химических потенциалов компонентов а и b в сосуществующих расплавах.

Перенесем изотермические G-T-х сечения (T_1 , T_2 и T_3) на Т-х диаграмму, расположенную в основании фигуры. При T_1 во всем диапазоне составов существует гомогенный расплав. При T_2 на Т-х диаграмме появляется единственная точка 2, отвечающая началу ликвации в системе и фиксирующая вершину кривой расслаивания. При T_3 на Т-х диаграмму проектируются две точки l_1^1 и l_2^2 , обозначающие сосуществующие составы двух жидкостей L^1 и L^2 . Соединив l_1^1 и l_2^2 с точкой 2, получим верхнюю часть области расслаивания (или купола расслаивания, если рассматривать систему в пространстве G-T-х). Кривая, ограничивающая область расслаивания называется бинодальной кривой, а ее вершина - критической точкой бинодали.

При понижении температуры область расслаивания будет увеличиваться, в то же время в других частях системы возможны и иные фазовые изменения. Так, при T_4 значения G_{41}^L и G_{42}^L будут ограничивать область расслаивания расплава. На Т-х диаграмме соответствующие сосуществующие составы обозначены как l_1^1 и l_2^2 . В области составов, обогащенных компонентом b, термодинамический потенциал фазы В (G^B) имеет меньшее значение, чем G_b^L . Тогда, построив касательную из точки G^B к кривой G^L , получим значение G-потенциала расплава L (G_{42}^L), находящегося в равновесии с твердой фазой В. Обозначив состав этого расплава через l_2^2 получим точку на кривой ликвидуса фазы В (при T_4), а, проведя линию $l_2^2 T_4^B$, обозначим верхнюю часть ликвидуса фазы В.

Последняя ситуация, имеющая принципиальное значение для бинарной системы с ликвацией, отвечает температуре T_5 . При этой температуре прямая, проведенная на диаграмме G-х из точки G^B , касается одновременно кривой G_{52}^L (точка G_{52}^L) и кривой G_{51}^L (точка G_{51}^L). Это означает, что в этой части системы в равновесии будут находиться три фазы В + L_2 + L_1 и система окажется в инвариантном состоянии: $n = k + 1 - r = 2 + 1 - 3 = 0$. В инвариантном состоянии будет происходить кристаллизация расплава L_2 с выделением твердой фазы В и расплава L_1 . Это хорошо видно на Т-х диаграмме, где на изотерме T_5 состав расплава L_2 (точка L_2^2) разлагается на фазу В ($x_b=1$) и расплав L_1 (точка L_1^1): $L_2^2 \rightarrow B + L_1^1$. Эта реакция будет продолжаться до исчезновения расплава L_2^2 , после чего в системе происходит обычная кристаллизация, завершающаяся в эвтектической точке: $L \rightarrow B \rightarrow L \rightarrow A + B$. Нетрудно вообразить, что этот тип диаграммы "получается", когда область расслаивается, "садится" на кривую ликвидуса фазы В.

В области составов от $x_a = 1$ до L_1' система кристаллизуется по схеме бинарной диаграммы с одной эвтектикой, которая детально рассмотрена выше.

Как отмечалось, физико-химические причины ликвации расплавов могут быть различными. Однако с термодинамических позиций они выражаются единообразно - отклонением свойств расплавов от идеальности. Действительно, как мы видели, кривая

$$G^L = \sum_a x_a G_a^o + RT \sum_a x_a \ln x_a$$

G^L -потенциала описывается уравнением, которое показывает, что в каждой точке составов $G^L = \min$ и кривая имеет вогнутый вид,

$$RT \sum_a x_a \ln x_a$$

изменяясь от $G^L = G_a^L$ при $x_a = 1$ до $G^L = G_b^L$ при $x_b = 1$. Член всегда отрицательный, поскольку $x_a < 1$. Положительное возмущение G^L возможно только если последний член в каком-то диапазоне составов (например, от $x_a = 0,44$ до $x_a = 0,24$ для точек

G_3^L и G_3^L) примет вид $RT \sum_{x_a=0.24}^{x_a=0.44} x_a \ln \gamma_a x_a$, где $\gamma_a > 1$. В этом случае

$$RT \sum_{x_a=0.24}^{x_a=0.44} x_a \ln \gamma_a x_a > RT \sum_{x_a=0.24}^{x_a=0.44} x_a \ln x_a$$

расплав в этом диапазоне составов является неидеальным (с положительным отклонением от идеальности, $\gamma_a > 1$) и в системе происходит ликвация. Отметим тенденцию, общую для расплавов, жидких и твердых растворов - повышение температуры приводит к идеальной смесимости, понижение, напротив, способствует отклонению от идеальности. Поэтому рассмотренная

диаграмма $T^\circ C$ с расширением купола расслаивания по мере понижения температуры типична для силикатных систем.

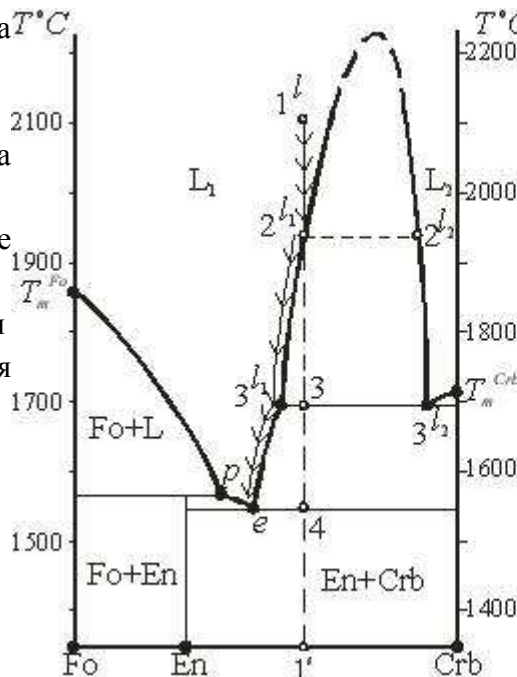
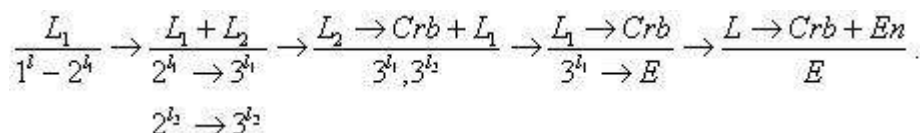


Рис. 3.69 Диаграмма плавкости системы $Mg_2SiO_4-SiO_2$ с ликвацией в области кристобалита (при $p=1 \text{ атм}$) по данным Дж. Трейта и В.Д. Никитина. Пунктиром и пунктиром со стрелками показано, как и выше, изменение состава системы и расплава.

Рассмотрим теперь в качестве примера диаграмму бинарной системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ (рис. 3.69), где ликвация осуществляется в области кристаллизации кристобалита. Это приводит к существованию (при температуре, отвечающей точке 3 $\approx 1690^\circ\text{C}$) невариантного состояния, в котором из жидкости L_2 (состава 3^1_2) кристаллизуется кристобалит с одновременным обособлением оставшейся несмешивающейся жидкости L_1 (состава 3^1_1): $3^1_2 \rightarrow \text{Crb} + 3^1_1$. Общая схема смены фазовых равновесий по мере понижения температуры для состава расплава, заданного фигуративной точкой 1 будет записана следующим образом:



Приведенная схема достаточно проста, и после рассмотренных выше особенностей диаграммы не требует дополнительных пояснений.

В трехкомпонентных системах равновесие двух несмешивающихся жидкостей дивариантно: $n_p = k + 1 - r = 3 + 1 - 2 = 2$, и состав сосуществующих жидкостей при данной температуре может быть различным. Если представить, что в трехмерной Т-х диаграмме область расслоения представляет какую-то объемную фигуру, ограниченную криволинейной замкнутой поверхностью - "купол расслоения", то изотерма будет представлять сечение этой фигуры в виде кривой расслоения. Для определения системы в этом случае кроме общего состава необходимо знать состав какой-либо жидкости при каждой температуре. В трехкомпонентной системе возможно и моновариантное равновесие трех несмешивающихся жидкостей.

Равновесие двух жидкостей и кристаллической фазы возникает в трехкомпонентной системе при совмещении купола расслоения с поверхностью ликвидуса одной из фаз. Это равновесие моновариантно ($n_p = k + 1 - r = 1$), и составы сосуществующих расплавов изобразятся сопряженными точками на кривых, отвечающих равновесию с твердой фазой соответственно каждого расплава. Равновесие двух несмешивающихся жидкостей и двух твердых фаз невариантно, и это состояние сохраняется при постоянной температуре до исчезновения одной из фаз (раскристаллизации жидкости или плавления одной из фаз). Такое состояние осуществляется в трехкомпонентной системе, когда купол расслаивания "садится" на котектическую линию, захватывая поверхности ликвидуса сосуществующих в котектике фаз. Наконец, теоретически возможно, но маловероятно, невариантное равновесие трех несмешивающихся жидкостей и твердой фазы.

Наибольший интерес и затруднения при анализе диаграмм трехкомпонентных систем с ликвацией вызывают моновариантные состояния $L_1 + L_2 + S$, когда в системе моновариантно протекает монотектическая реакция (где S - любая твердая фаза постоянного состава). Рассмотрим немного подробнее два главных варианта диаграмм состояния.

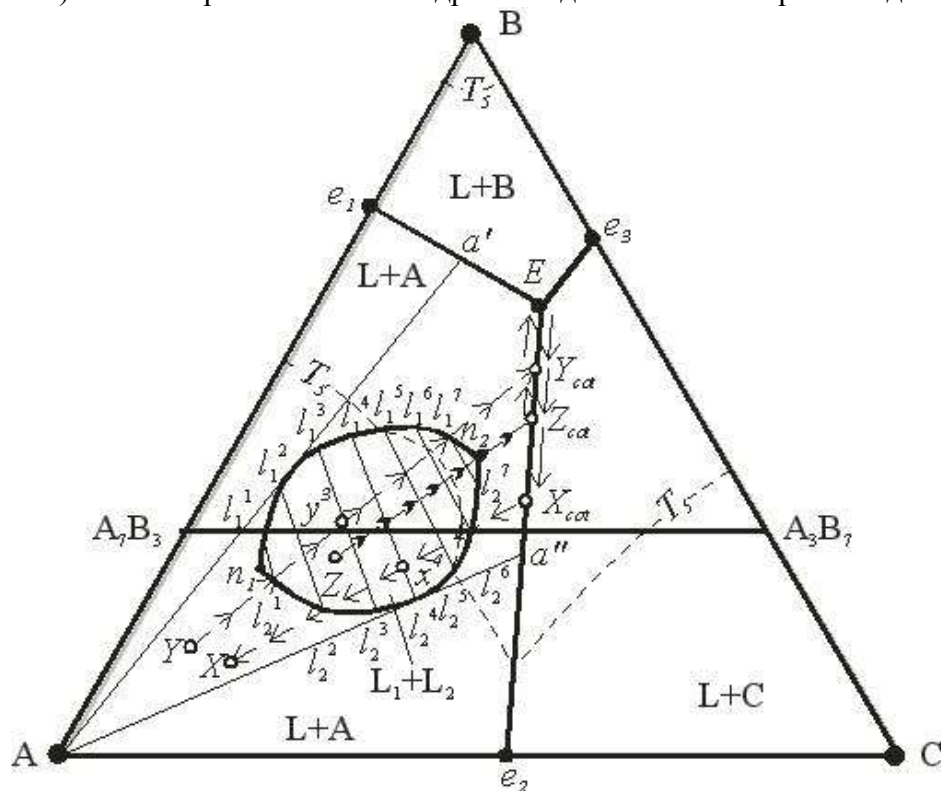
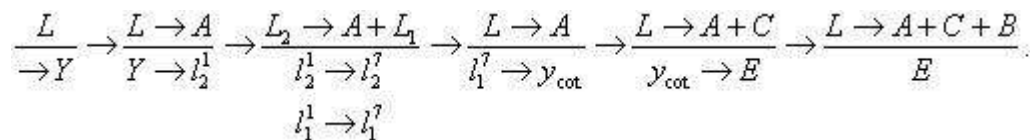


Рис.3.70 Схематическая кристаллизация трехкомпонентной системы с одной эвтектикой и ликвацией в поле кристаллизации фазы A . На диаграмме показаны: бинодаль, ограничивающая область расслоения с конодами-изотермами (T_1-T_7), изотерма T_5 , последовательность кристаллизации составов X и Z , плавления состава Y . Нанесено изоконцентрационное сечение $A_7B_3-B_3C_7$. Объяснение в тексте.

Первый вариант, когда кривая расслаивания (бинодаль) лежит на поверхности кристаллизации одной фазы. На рис. 3.70 представлена схема такой диаграммы. Кривая расслаивания n_1n_2 расположена в поле кристаллизации фазы A , причем точка n_1 отвечает максимальной температуре бинодали, n_2 - минимуму температуры, что легко представить себе, вспомнив, что поверхность ликвидуса фазы имеет наклон в направлении e_1Ee_2 (где E - эвтектический минимум температуры). Очевидно также, что фигуративные точки в треугольниках составов $Aa'e_1$ и $Aa'e_2$ (где a' и a'' - касательные к области расслоения) кристаллизуются по обычной эвтектической схеме. Фигуративные составы, расположенные внутри поля $Aa'n_2a''$ при кристаллизации или плавлении претерпевают фазовые изменения с появлением ликвации.

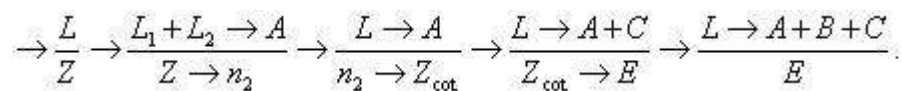
Так, для состава, заданного точкой Y на ликвидусе будет выделяться из расплава фаза A и состав расплава будет перемещаться от фазы A по прямой, обозначенной стрелками. При достижении бинодали в точке l_2^1 произойдет расслоение расплава на два: L_1 и L_2 , составы

сосуществующих расплавов определяются коннодой $l_2^1 l_1^1$, отвечающей соответствующей изотерме (например T_1). При понижении температуры в системе будет происходить моновариантная монотектическая реакция: $L_1^1 + L_2^1 \rightarrow A + L_1^{1+n} + L_2^{1+n}$. Составы расплава будут изменяться по ветвям бинодали от l_2^1 до l_2^7 и l_1^1 до l_1^7 , общий состав системы обозначится перемещением точки y от l_2^1 в сторону от вершины A до точки l_1^7 . В точке l_1^7 расплав L_2 будет полностью исчерпан, и далее происходит обычная кристаллизация по эвтектической схеме. Отметим, что любая точка y , например y^3 на пересечении линии изменения состава с коннодами-изотермами делит конноду на отрезки, пропорциональные относительному количеству расплавов L_1 и L_2 . На рис.3.70, например, $l_1^3 y^3$ - количество L_2 , $y^3 l_2^3$ - количество L_1 , отрезок $l_1^3 l_2^3$ - единичный. Схема кристаллизации фигуративного состава y :



Кристаллизация фигуративного состава, заданного точкой X , отличается только тем, что линия изменения состава системы при кристаллизации $X-X_{cot}$ пересекает бинодаль с одной стороны от точек максимума и минимума бинодали (соответственно точки n_1 и n_2). Последовательность изменения фазовых соотношений при кристаллизации полностью аналогична рассмотренному выше случаю. Изменение фазовых соотношений при плавлении определяется подобно тому, как это было сделано выше для других тройных систем. Поскольку фигуративная точка X расположена в треугольнике составов ABC , плавление начинается в эвтектике E . После полного выплавления фазы B , при повышении температуры происходит котектическое плавление $A + C \rightarrow L$ вплоть до точки x_{cot} . Точка x_{cot} лежит на прямой $x_{cot}XA$ и это означает, что фаза C полностью выплавлена. Состав расплава далее перемещается по линии $x_{cot}-X$ с выплавлением $A \rightarrow L$ до точки l_6^2 , лежащей на бинодали. В этой точке происходит ликвация расплава, и далее, при повышении температуры, происходит моновариантное монотектическое плавление фазы A , причем сначала эта реакция протекает по схеме $A + L_2 \rightarrow L_1$ до точки x , а после нее $A + L_1 \rightarrow L_2$ вплоть до точки l_2^2 , когда весь расплав L_1 будет исчерпан. Далее расплавляются остатки фазы A , до точки X , где существует один расплав.

Наконец, точка Z проектируется в область расслоения, поэтому при достижении поверхности ликвидуса сразу произойдет ликвация расплава и, при понижении температуры, моновариантная кристаллизация фазы A из обоих расплавов: $L_1^n + L_2^n \rightarrow A + L_1^{n+1} + L_2^{n+1}$, и так вплоть до точки n_2 , через которую на рис.3.70 проходит продолжение линии AZ . Далее при понижении температуры - обычная эвтектическая кристаллизация. Схему последовательности кристаллизации в этом случае можно записать следующим образом:



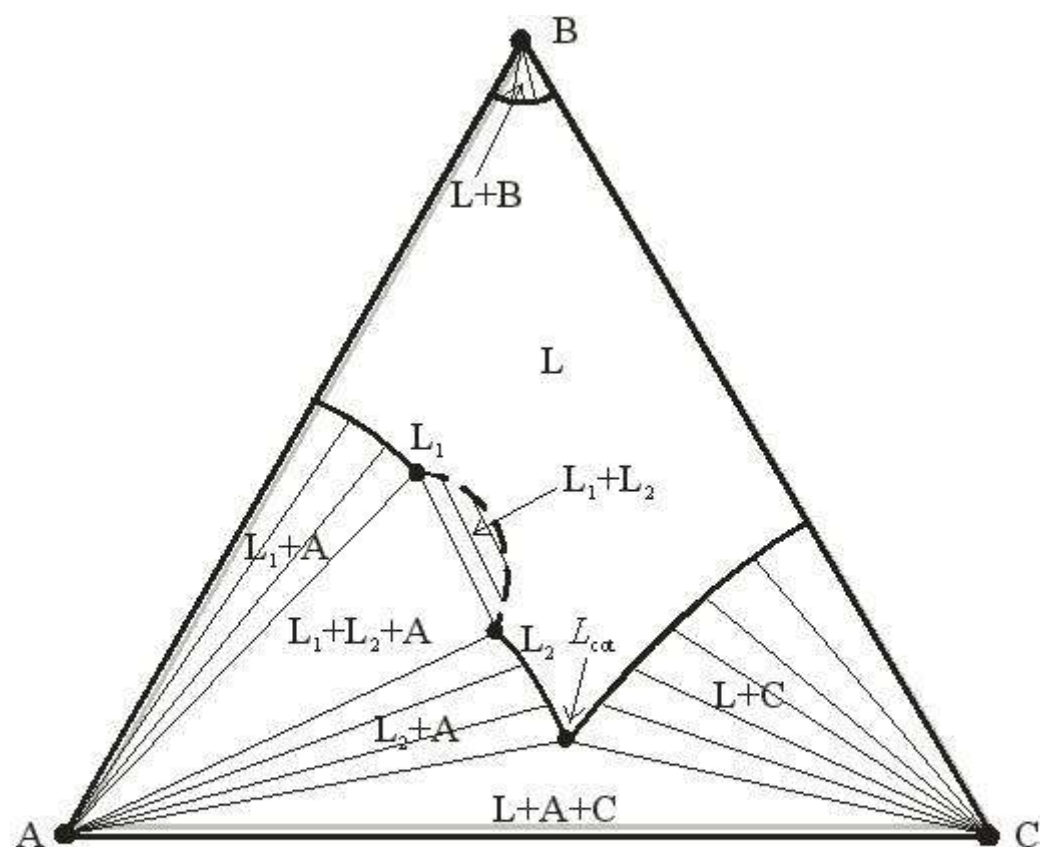


Рис.3.71 Изотермическое сечение диаграммы трехкомпонентной системы с ликвацией в поле ликвидуса фазы А.

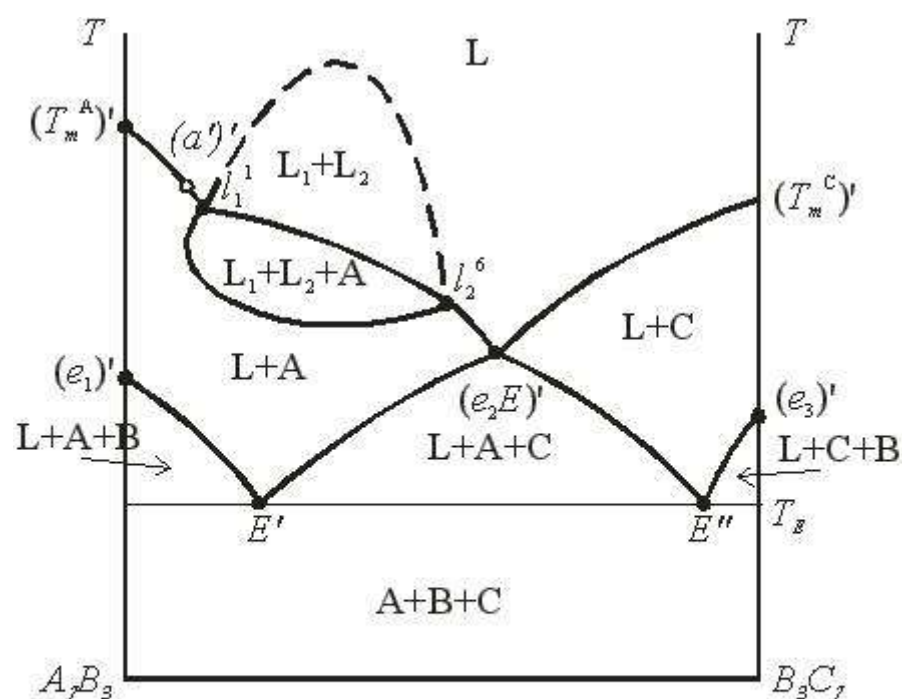


Рис.3.72 Изоконцентрационное (A_7B_3 - B_3C_7) сечение диаграммы трехкомпонентной системы с ликвацией (рис.3.70).

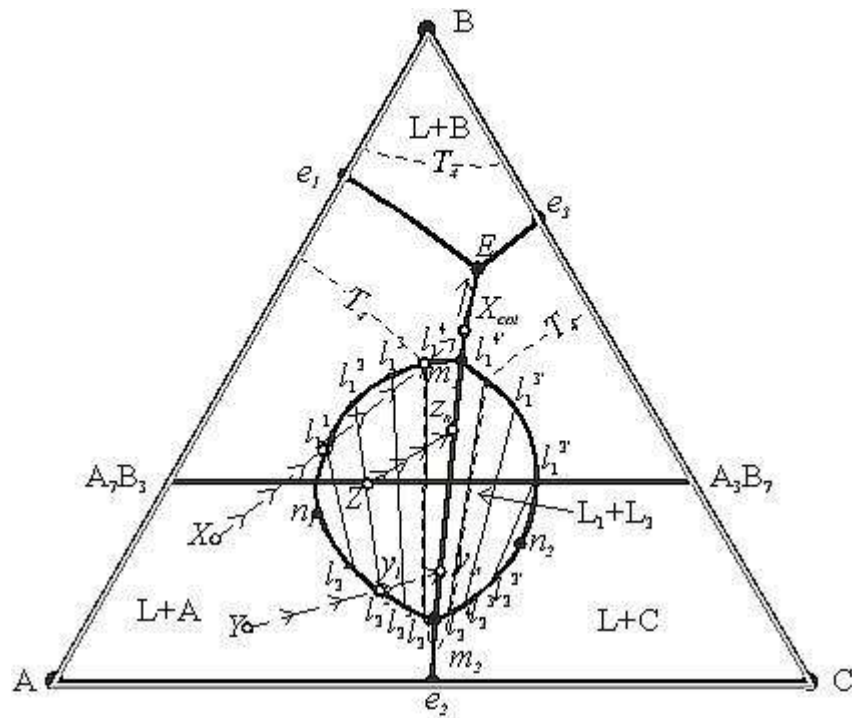


Рис.3.73 Схематическая диаграмма плавкости трехкомпонентной системы с одной эвтектикой и областью ликвации, наложенной на ликвидусы фаз A и C и перетектическую линию e_2E . На диаграмме показана бинодаль, ограничивающая область расслаивания, которая охватывает ликвидусы фаз A и C и котектическую линию, изотермы-коноды (T_1-T_4) области расслаивания, изотерма T_4 всей диаграммы, изоконцентрационное сечение $A_7B_3-B_3C_7$ и последовательность кристаллизации составов X и Y .

Построим для рассмотренной диаграммы изотермическое сечение: в качестве примера - для изотермы T_5 , обозначенной на рис.3.70. Его строение представлено на рис. 3.71. На диаграмме существуют две невариантные трехфазовые области $L_1 + L_2 + A$ и $L + A + C$ (невариантные составы расплава определяются пересечением изотермой T_5 бинодали - точки l_1^5 и l_2^5 - и котектики e_2E), четыре моновариантных двухфазовых поля $L_1 + A$, $L_2 + A$, $L + C$, $L + B$ и дивариантное поле расплава, занимающее центральную и верхнюю части диаграммы. Как и на всех других диаграммах фазовых равновесий в координатах экстенсивных параметров, в невариантных состояниях $n=0$, $g=f_{ex}=3$, которыми являются массы фаз или весовые доли компонентов y_a , y_b , и y_c (барицентрические координаты!), в моновариантных равновесиях $f_{ex}=2$, $f_{in}=1$, и относительная доля одного из компонентов может меняться, изменяя состав расплава, и в однофазовом поле расплава $f_{ex} = 1$ (это масса системы или $1-(y_a + y_c)$) и $f_{in}=2$ (y_a и y_c , например).

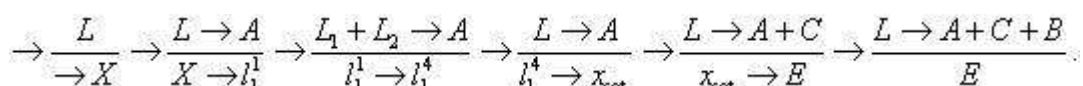
Построим теперь изоконцентрационное сечение трехкомпонентной диаграммы с ликвацией в поле одной фазы. Выберем сечение $A_7B_3-B_3C_7$, проходящее через область расслаивания расплава. Напомним, что изоконцентрационное сечение отображает

последовательности изменения фазовых соотношений в зависимости от температуры при кристаллизации или плавлении для составов, расположенных в этом сечении. Построение внутреннего Т-х сечения, которое представлено на рис. 3.72, состоит в нанесении Т-х координат всех элементов изменения фазовых соотношений, которые пересекаются сечением и проецируются на него из вершин трехкомпонентной диаграммы плавкости.

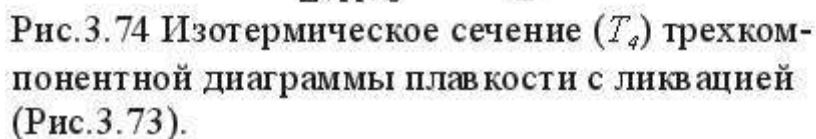
На сечении $A_7B_3-B_3C_7$ обозначаются следующие элементы. В точке A_7B_3 - пересечение ликвидуса фазы А (точка $(T_m^A)'$), проекция эвтектической точки $(e_2)'$. Затем (слева - направо) проекция из вершины А - точка $(a)'$ (касательной к бинодали), точка l_1^1 - пересечение бинодали, точка E' - проекция эвтектической точки Е из вершины А, точка l_2^6 - второе пересечение бинодали, точка $(e_2E)'$ - пересечение соответствующей котектической линии. Далее, точка E'' - проекция эвтектической точки Е из вершины С, наконец, в точке B_3C_7 - пересечение ликвидуса фазы С $(T_m^C)'$ бинарной системы СВ и проекция ее эвтектической точки $(e_3)'$. Нанесем координаты отмеченных точек на Т-х диаграмму. Поскольку на исходной диаграмме плавкости изотермы не показаны, температурные координаты нанесены приблизительно, исходя из общих температурных соотношений фазовых элементов диаграммы. Из точки $(e_2E)'$ восходят две линии: в точку $(T_m^C)'$, фиксируя пересечение ликвидуса фазы С, и вторая - в точку $(T_m^A)'$, отмечая пересечение ликвидуса фазы А. Последняя линия пересекает область расслаивания в точках l_2^6 и l_1^1 , фиксируя область ликвации. Фигура, очерченная бинодалью в рассматриваемом сечении, показана на рис. 3.72. Бинодаль начинается в точке l_1^1 , далее, при понижении температуры, проходит через максимум (поскольку фигуративная точка, расположенная в сечении между $(a)'$ и l_1^1 , кристаллизуется по схеме $L \rightarrow A \rightarrow L_1 + L_2 \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow A$) и, ограничивая поле ликвации по температуре (как это и следует из расположения области расслаивания на рис. 3.70) заканчивается в точке l_2^6 . Остальные части изоконцентрационной диаграммы полностью аналогичны таковым для обычной диаграммы трехкомпонентной системы с одной эвтектической точкой.

Рассмотрим теперь второй вариант диаграммы трехкомпонентной системы с ликвацией, при котором область расслоения, купол ликвации "садится" на котектическую линию и на ликвидусные поверхности фаз А и С 2 (рис. 3.73). Фигура бинодали в этом случае состоит из двух "лепестков" с максимумами, соответственно n_1 и n_2 , и общими минимумами m_1 и m_2 , через которые проходит коннода-изотерма, представляющая как бы проекцию котектической линии.

Существуют два варианта последовательности кристаллизации в зависимости от расположения фигуративных точек исходных расплавов. Первый вариант обозначен точкой Х. Последовательность кристаллизации в этом случае ничем не отличается от такового (обозначенного тоже точкой Х диаграммы, см. рис. 3.70). Поэтому приведем только схему кристаллизации:



Кристаллизация исходного состава, заданного точкой Y будет отличаться тем, что после кристаллизации фазы А на пути $Y \rightarrow l_2^2$ и ликвации в точке l_2^2 , кристаллизация фазы А из расплавов L_1 и L_2 будет продолжаться до тех пор, пока точка суммарного состава расплава (y_1) не достигнет точки y_m . В этой точке, лежащей на конноде m_1m_2 , отвечающей минимальной изотерме области расслаивания, состояние системы невариантное - в равновесии находятся фазы L_1 , L_2 , А, и С. В системе будет происходить монотектическая реакция $L_2 \rightarrow A + C + L_1$ до тех пор, пока расплав L_2 будет полностью исчерпан и точка



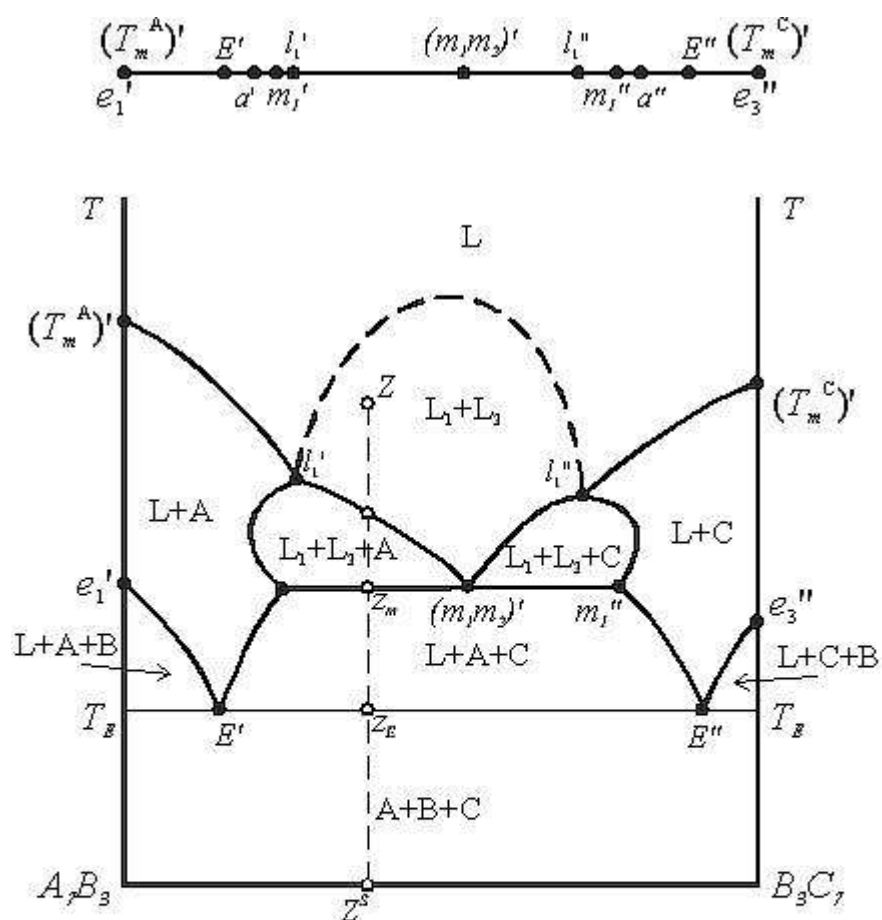


Рис.3.75 Изоконцентрационное сечение $(A_3 B_3 - B_3 C_3)$ трехкомпонентной диаграммы плавкости с ликвацией (Рис.3.73). Пунктиром показано изменение фазовых соотношений при кристаллизации или плавлении исходного состава Z .

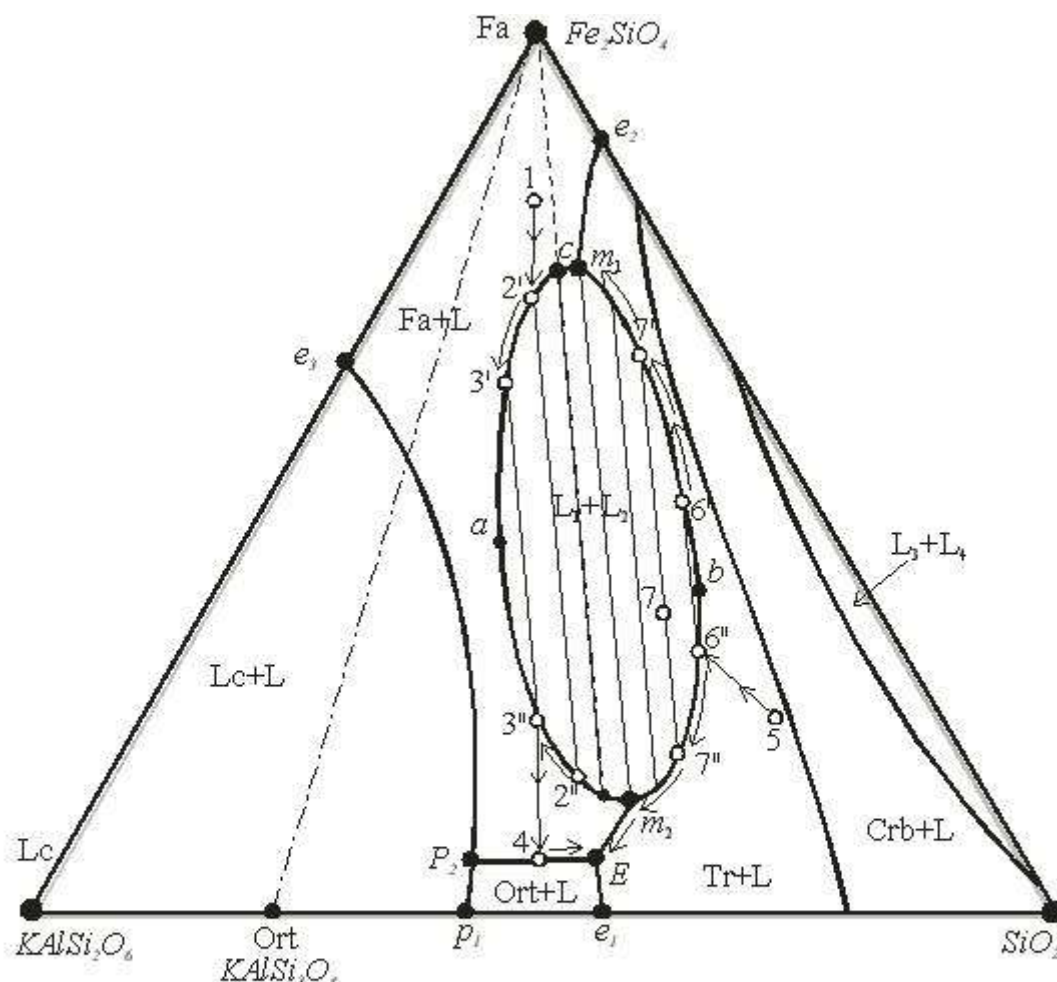


Рис.3.76 Диаграмма плавкости трехкомпонентной системы лейцит (Lc) - фаялит (Fa) - кремнезем (тридимит- Tr и кристобалит- Crb) с областью ликвации, наложенной на ликвидусы Fa и Tr и котектическую линию $L+Fa+Tr$.

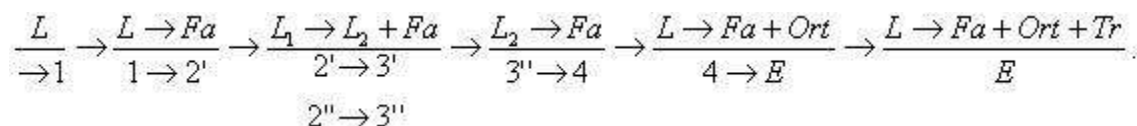
На рис. 3.74 приведено изотермическое сечение (T_4) диаграммы плавкости (рис. 3.73), как обычно, в виде треугольника фазовых равновесий. При температуре T_4 в системе существуют: три невариантных трехфазовых равновесия: $A + C + L$, $A + L_1 + L_2$, $C + L_1 + L_2$, шесть моновариантных двухфазовых равновесий $A + L_1$, $A + L_2$, $B + L$, $C + L_1$, $C + L_2$ и $L_1 + L_2$, и два дивариантных поля расплава: большое - в верхней части диаграммы и маленькое ($l_2^4 l_2^4 l_{cot}^4$) - на продолжении котектики e_2E . Особенность этой диаграммы состоит в существовании области ликвации $L_1 + L_2$, ограниченной изотермами сосуществующих расплавов ($l_1^4 l_2^4$, $l_1^4 l_1^4$, $l_1^4 l_2^4$ и $l_2^4 l_2^4$), и однофазовой области расплава, расположенной между котектическим составом расплава (l_{cot}) и изотермой, ограничивающей область расслаивания ($l_2^4 l_2^4$).

Изоконцентрационное Т-х сечение $A_7B_3-B_3C_7$ представлено на рис. 3.75. Точки сечения фазовых элементов этой диаграммы (рис. 3.75): $(T_m^A)'$, l_1' , $(m_1m_2)'$, l_1'' , $(T_m^C)'$ и точки проекций элементов из вершины A : $e_1'E'$, a' (касательная из A к бинодали), m_1l_1' , и из вершины C : m_1'' , C'' (касательная из C к бинодали), E'' , e_3'' нанесены на линию сечения, расположенную в верхней части фигуры. Линия с х-координатами вынесена особо для того, чтобы не перегружать исходную диаграмму (рис. 3.73) и облегчить построение Т-х сечения. Ниже линии составов представлена внутренняя Т-х диаграмма, на которой обозначены Т-х координаты всех отмеченных точек и проведены линии суммы фазовых соотношений. На Т-х диаграмме показана также линия кристаллизации или плавления для

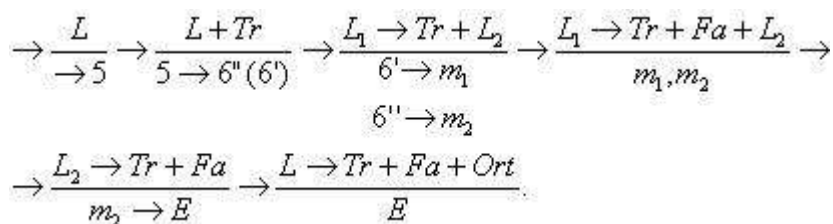
состава Z. Так как правила построения внутренних Т-х сечений различных трехкомпонентных диаграмм неоднократно отмечали, анализ этой диаграммы оставим читателю для самостоятельной работы.

Как можно было видеть выше, схемы кристаллизации и плавления в системах с ликвацией в значительной мере определяются конфигурацией области расслаивания, которая в реальных системах может быть значительно сложнее. В качестве примера на рис. 3.76 приведем диаграмму плавкости системы лейцит (Lc) - фаялит (Fa) - кремнезем (тридимит и кристобалит). Существование в системе нескольких котектических линий приводит к сложной конфигурации области расслаивания 3. Бинодаль asm_1bm_2d на диаграмме имеет три температурных минимума a, m_1 , m_2 и три температурных максимума b, c и d. Положение фигуративных точек исходных составов относительно экстремальных точек и точек состава фаз определяет соответствующие пути кристаллизации и плавления. Рассмотрим несколько примеров.

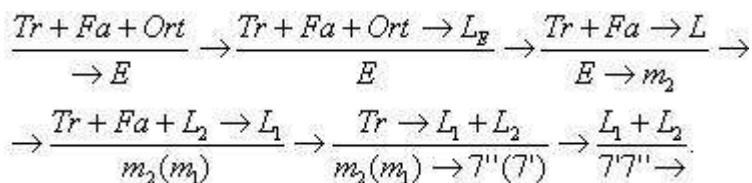
А. Кристаллизация расплава, заданного фигуративной точкой 1. Состав системы Fa + Ort + Tr. Кристаллизация заканчивается в тройной эвтектике. На пути $1 \rightarrow 2$ из гомогенного расплава кристаллизуется Fa. При температуре и составе расплава, отвечающих точке 2, произойдет расслоение расплава на две жидкости: L_1 (состава 2') и L_2 (состава 2''). Система моновариантна, и при понижении температуры из жидкости L_1 будет кристаллизоваться Fa с изменением состава жидкости L_1 от 2' до 3' и состава сосуществующей жидкости L_2 от 2'' до 3''. В точке 3' вся жидкость L_1 будет исчерпана - это можно видеть из того, что состав 1 будет расположен на прямой Fa-3', т.е. $1 = Fa + L_2^{3'}$. При исчезновении L_1 система снова станет дивариантной, и далее кристаллизация идет обычным путем из гомогенного расплава, заканчиваясь в эвтектической точке. Общая схема кристаллизации этого состава:



Б. Кристаллизация расплава, состав которого задан фигуративной точкой 5. Состав системы Tr + Fa + Ort. Кристаллизация заканчивается в эвтектической точке. Последовательность кристаллизации следующая. На пути 5-6 из гомогенного расплава кристаллизуется Tr. В точке 6 происходит расслоение расплава на две жидкости: L_2 (состава 6'') и L_1 (состава 6') и продолжается моновариантная кристаллизация Tr. Составы расплавов изменяются: L_1 - от 6' до m_1 и L_2 от 6'' до m_2 . Особенность кристаллизации состава состоит в том, что при моновариантном изменении расплавов по кривой расслоения во время кристаллизации Tr ни один из расплавов не будет исчерпан, и они достигнут неинвариантного состояния при T_m и составах m_1 и m_2 , когда из расплава $L_1^{m_1} \rightarrow Tr + Fa + L_2^{m_2}$ вместе с Tr начнет кристаллизоваться Fa. Неинвариантная монотектическая кристаллизация будет протекать по схеме: L_1 до тех пор, пока полностью не будет исчерпан L_1 . После этого система станет моновариантной, последует котектическая кристаллизация $L + Fa + Tr$, которая закончится в эвтектике $L + Fa + Tr + Ort$. Общая схема кристаллизации состава 5:



В. Наконец, для тренировки, расплавим исходный состав, заданный точкой 7. Этот исходный состав (37%Tr,32%Fa,28%Ort, вес.%) расположен в треугольнике парагенезиса кремнезем (тридимит), ортоклаз и фаялит. Следовательно, при нагревании субсолидусной ассоциации (Tr + Ort + Fa) невариантное плавление начнется в эвтектической точке $Tr + Fa + Ort \rightarrow L_E$ (состав эвтектического расплава в вес.%: 52%Tr,42%Ort, и 6% Fa). После того, как весь Ort будет выплавлен, при повышении температуры продолжится моновариантное котектическое плавление $Tr + Fa \rightarrow L$ до точки m_2 . В точке m_2 происходит расслаивание расплава и осуществляется невариантная монотектическая реакция $L_2 + Fa + Tr \rightarrow L_1$. Эта реакция будет продолжаться до полного расплавления Fa, и при повышении температуры происходит плавление тридимита, причем состав расплавов изменяется по бинадали от точек m' и m'' к точкам $7'$ и $7''$. В точках $7'$ и $7''$ тридимит будет полностью расплавлен (исходный состав лежит на прямой $7''-7-7'$) и при дальнейшем нагревании в системе стабильны два расплава: $L_1 + L_2$. Они, очевидно, сосуществуют до тех пор, пока ордината 7-Т не пересечет купол расслаивания, и в системе останется гомогенный расплав. Схема плавления состава 7:



Ограничим приведенными примерами рассмотрение трехкомпонентных систем с ликвацией, поскольку анализ четырехкомпонентных диаграмм с одной или несколькими областями ликвации представляет собой специальную и непростую задачу.

Диаграммы плавкости систем с твердыми фазами переменного состава.

Диаграммы плавкости систем с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях.

Многие природные минералы представляют собой химические соединения переменного состава с широкими (вплоть до неограниченных) пределами растворимости компонентов в твердом состоянии. К таким минералам (твердым растворам) относится большинство породообразующих минералов изверженных горных пород. Этим определяется первостепенное значение диаграмм состояния систем такого типа для петрологии.

Обратимся первоначально к наиболее простой группе диаграмм, охватывающих системы с неограниченной растворимостью в твердом состоянии.

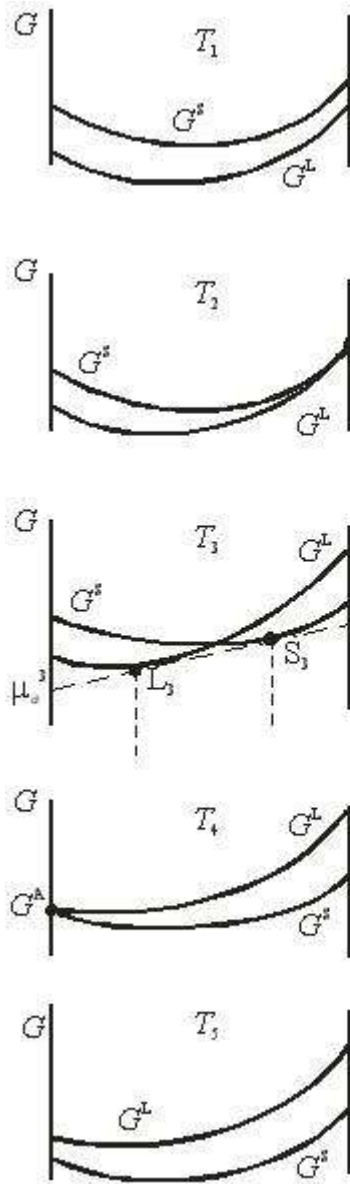


Рис.3.77 Вывод диаграммы плавкости бинарной системы "a" - "b" с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях при помощи G - x диаграмм (изотермических слияний G - T - x диаграмм) $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$

Начнем с двухкомпонентных систем. Вывод диаграммы плавкости бинарной системы с неограниченной растворимостью при помощи изотермических сечений G - T - x диаграммы показан на рис. 3.77, где приведены пять G - x диаграмм (соответственно для $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$) и T - x диаграмма. Как уже отмечалось, термодинамический потенциал бинарного твердого и жидкого растворов выражается (для изобарических условий) через:

$$dG = -SdT + \mu_a dx_a + \mu_b dx_b = -SdT + (\mu_a - \mu_b) dx_a = -SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial x_a} \right) dx_a \quad (3.20)$$

и графически представляет вогнутую криволинейную поверхность. При температуре T_1 , характеризующей область существования расплава, на G - x диаграмме кривая термодинамического потенциала расплава G^L во всем диапазоне составов будет иметь меньшее значение, чем кривая термодинамического потенциала твердого раствора G^S .

Соответственно, во всем диапазоне составов стабильно однофазовое состояние - расплав. При понижении температуры термодинамические потенциалы расплава и твердого раствора будут возрастать, причем для расплава в соответствии с уравнением (3.20) быстрее, чем для твердого раствора, поскольку $S^L > S^S$, и для составов расплава, обогащенных компонентом b, быстрее, чем для составов, обогащенных компонентом a, поскольку компонент b более тугоплавкий и имеет большую энтропию. В результате при T_2 окажется, что $G_b^L > G_b^S$, из расплава будет кристаллизироваться чистый компонент b.

Дальнейшее понижение температуры в силу той же термодинамической зависимости, приведет к тому, что G^L станет больше для всех промежуточных составов G^S , вплоть до T_4 , когда окажется, что $G_a^L = G_a^S$ и из расплава будет кристаллизироваться чистый компонент a.

Между состояниями системы T_2 и T_4 , например при температуре T_3 , из расплава будет кристаллизироваться твердый раствор АВ, который во всем диапазоне составов будет содержать больше компонента b, чем расплав. Это можно видеть из следующих соотношений. Термодинамический потенциал, как было показано выше (см., например, [уравнения 2.150, 2.170 и др.](#)), можно представить в виде $G = G^0 + RT \ln x$, и поскольку $G_b^{0L} > G_b^{0S}$, то для условий равновесия, когда $G^L = G^S$, необходимо, чтобы $x_b^L < x_b^S$. Составы сосуществующих расплава и твердого раствора определяются на G-x диаграмме путем проведения касательной к кривым G^L и G^S . При температуре T_3 точки касания L_3 и S_3 , для которых $G_{L_3}^L = G_{S_3}^S$, и спроектировав их на ось абсцисс, получим составы сосуществующих фаз.

Если продолжить касательную к кривым термодинамических потенциалов, то при пересечении с осями ординат ($x_a = 1$, $x_b = 1$) получим величины μ_a и μ_b в сосуществующих фазах. В условиях равновесия химические потенциалы компонентов по фазам равны, т.е. $\mu_b^L = \mu_b^S$. Условия равновесия сохраняются, если $d\mu_b^L = d\mu_b^S$. Подставляя значения $d\mu_b^L$ и $d\mu_b^S$, имеем:

$$d\mu_b^L = -S_b^L dT + RT d\ln a_b^L = -S_b^S dT + RT d\ln a_b^S = d\mu_b^S$$

откуда:

$$d \ln \frac{a_b^L}{a_b^S} = \frac{S_b^L - S_b^S}{RT} dT \quad (3.21)$$

$$\text{или} \quad d \ln \frac{x_b^L}{x_b^S} = \frac{S_b^L - S_b^S}{RT} dT - d \ln \frac{\gamma_b^L}{\gamma_b^S} \quad (3.22)$$

Уравнения (3.21) и (3.22) показывают зависимость составов сосуществующих жидкой и твердой фаз от температуры и представляют уравнения сопряженных кривых ликвидуса (состава жидкой фазы x_b^L) и солидуса (состава твердой фазы x_b^S) на T-x диаграмме. Уравнение (3.22) для идеальных растворов ($\gamma_b^L = \gamma_b^S = 1$), представленное в форме:

$$d \ln \frac{x_b^L}{x_b^S} = \frac{H_b^L - H_b^S}{RT^2} dT \quad (3.23)$$

носит название уравнения Ван-Лаара.

Для более наглядного выражения физического смысла рассматриваемых уравнений интегрируем выражение (3.81) без последнего члена (т.е. для идеальных растворов) в пределах от температуры плавления любого чистого компонента T_m и соответствующего ей $x^L = x^S = 1$ до любого другого промежуточного значения T и x^L, x^S :

$$\int_{x^L=x^S=1}^{x^L, x^S} d \ln \frac{x^L}{x^S} = \int_{T_m}^T \frac{\Delta S}{R} d \ln T.$$

Тогда, приняв с приближением, что $\Delta = S^L - S^S$ не зависит от температуры, получим

$$\ln \frac{x^L}{x^S} = \frac{\Delta S}{R} \ln \frac{T}{T_m} \quad (3.24)$$

откуда, очевидно, следует, что если температура плавления компонента выше, чем данная температура (как для компонента b при $T=T_3$ на рис. 3.77), то содержание его в жидкой фазе меньше, чем в твердой, т.е. $x_b^L < x_b^S$, и наоборот, если температура плавления компонента меньше, чем данная температура (как для компонента a при $T=T_3$ на рис. 3.77), то содержание его в жидкой фазе больше, чем в твердой: $x_a^L > x_a^S$.

Следует заметить, что для более детального анализа фазовых соотношений в бинарных растворах вместо приведенных уравнений обычно используется уравнение Ван-дер-Ваальса, в котором в явном виде выражена зависимость энтропии и объема от состава. В общем случае для условий, когда T и p являются переменными, это уравнение может быть записано следующим образом (мы приводим его без достаточно громоздкого вывода):

$$-\left[S^L - S^S - (x^L - x^S) \frac{\partial S}{\partial x}\right] dT + \left[V^L - V^S - (x^L - x^S) \frac{\partial V}{\partial x}\right] dp - RT \frac{(x^L - x^S)}{x(1-x)} dx = 0 \quad (3.25)$$

или, преобразуя для рассматриваемых изобарических диаграмм:

$$\frac{dx}{x(1-x)} = - \frac{\left[S^L - S^S - (x^L - x^S) \frac{\partial S}{\partial x}\right] dT}{RT(x^L - x^S)} \quad (3.26)$$

Ниже мы еще вернемся к уравнению Ван-дер-Ваальса, а здесь продолжим рассмотрение диаграммы на основе уравнения Ван-Лаара (уравнения 3.21, 3.24).

Соотношения, установленные для T_3 , очевидно, могут быть распространены на любое другое состояние системы в интервале $T_2 - T_4$. Для температуры ниже T_4 , например для T_5 , во всем диапазоне составов G^S меньше G^L и в системе устойчив твердый раствор АВ.

Спроектировав с диаграммы G-x на диаграмму T-x все составы фаз, сосуществующих в рассмотренном диапазоне температур от T_1 до T_5 , получим T-x диаграмму состояния системы, которая также приведена на рис. 3.77. На диаграмме: L - дивариантное поле расплава, АВ_{ss} - дивариантное поле твердого раствора, L + АВ_{ss} - двухфазовое моновариантное состояние расплава и твердого раствора, которое ограничено кривой ликвидуса, показывающей состав жидкой фазы, и кривой солидуса, отражающей состав твердого раствора. Для любой температуры (например T_3) изотерма - линия, параллельная

оси абсцисс, пересечением с кривыми ликвидуса и солидуса обозначит составы сосуществующих фаз (например L_3 и S_3).

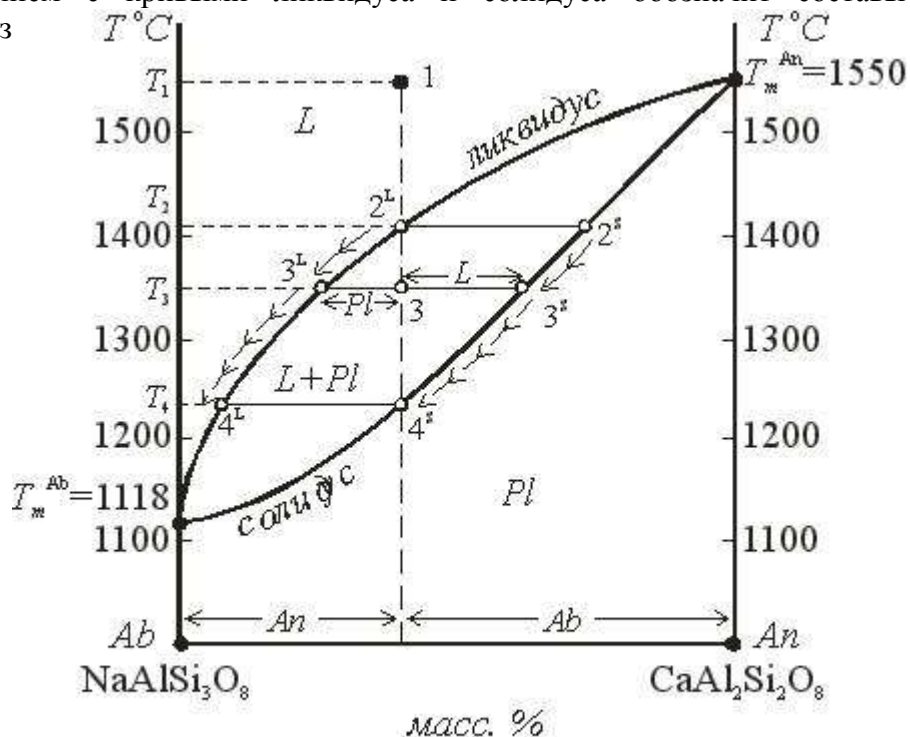


Рис.3.78 Диаграмма плавкости плагиоклазов по данным Н. Боуэна.

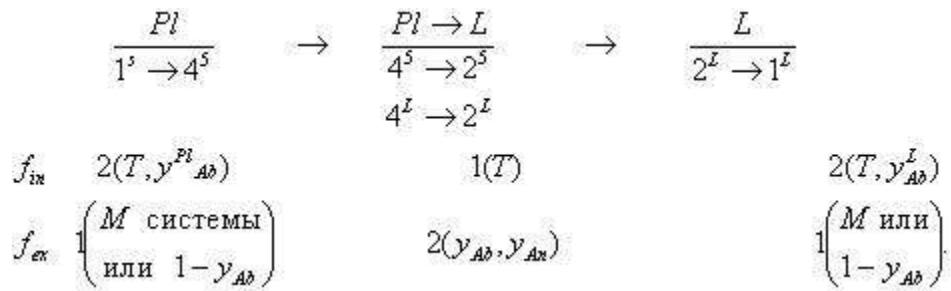
В качестве примера бинарной системы с твердыми растворами на рис. 3.78 приведена Т-х диаграмма плагиоклазов. Этот тип диаграмм состояния твердых растворов обозначается нередко как **I тип Розебома** (по имени исследователя, теоретически рассмотревшего главные возможные типы бинарных систем с твердыми растворами). Диаграммы I типа характеризуются монотонным изменением кривых ликвидуса и солидуса, целиком располагающихся в интервале температур плавления чистых компонентов.

Рассмотрим кристаллизацию расплава, заданного точкой 1. В интервале T_1 - T_2 существует расплав. При T_2 расплав достигает кривой ликвидуса (точка 2^L), и из него начинается кристаллизация твердой фазы. Состав выделяющихся кристаллов определяем графически, проведя изотерму (линия, параллельная оси абсцисс) через точку 2^L до пересечения ее с кривой солидуса - точка 2^S - и опустив последнюю на абсциссу составов. При заданном составе 1 при T_2 из расплава, по составу отвечающего плагиоклазу с 40% анортитовой молекулы (Pl₄₀), начнет кристаллизоваться плагиоклаз с содержанием 76% анортитовой молекулы (Pl₇₆). В точке 2 система моновариантна ($n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 2 = 1$), и соответственно понижению температуры будет отвечать определенное изменение сосуществующих составов расплава и твердых фаз. Изменение состава расплава будет происходить по кривой ликвидуса $2^L \rightarrow 3^L \rightarrow 4^L$, изменение состава твердого раствора - по кривой солидуса $2^S \rightarrow 3^S \rightarrow 4^S$. Изменение состава твердого раствора осуществляется за счет реакции ранее выделившихся кристаллов с расплавом таким образом, что валовой состав системы остается постоянным. Так, для T_3 валовой состав системы отвечает точке 3 (Pl₄₀), состав расплава - точке 3^L (Pl₂₄), состав твердого раствора 3^S (Pl₆₄). Количества расплава и твердой фазы определяются соотношением отрезков $n^L = 3^S 3 / 3^S 3^L$, $n^S = 3^L 3 / 3^S 3^L$, где отрезок $3^S 3^L$ - единичный.

Кристаллизация расплава, заданного точкой 1, закончится при T_4 , последние капли расплава будут иметь состав, отвечающий точке 4^L (Pl₇). Далее при понижении температуры, состав системы переходит в дивариантное поле Pl. Подчеркнем, что в

случае неограниченных растворов в жидком и твердом состояниях и с монотонными ликвидусом и солидусом никаких эвтектических и псевдоэвтектических состояний в системе не осуществляется.

Обратно, если мы начнем нагревать систему, сложенную плагиоклазом Pl_{40} , то при T_4 из нее начнет выплавляться почти чистый альбит (Pl_7), и при дальнейшем нагревании состав расплава (ликвита) и остающейся твердой фазы (рестита) будет обогащаться анортитовой молекулой, причем твердая фаза, как можно видеть из рис. 3.78, становится существенно более анортитовой, чем исходный состав (до 76% анортита в точке 2). Обозначим плавление точки 1 принятой схемой:



Твердые растворы I типа - простейший, но петрологически важный тип диаграмм состояния. Кроме плагиоклазов диаграммы плавкости такого типа имеют оливины и некоторые другие минералы.

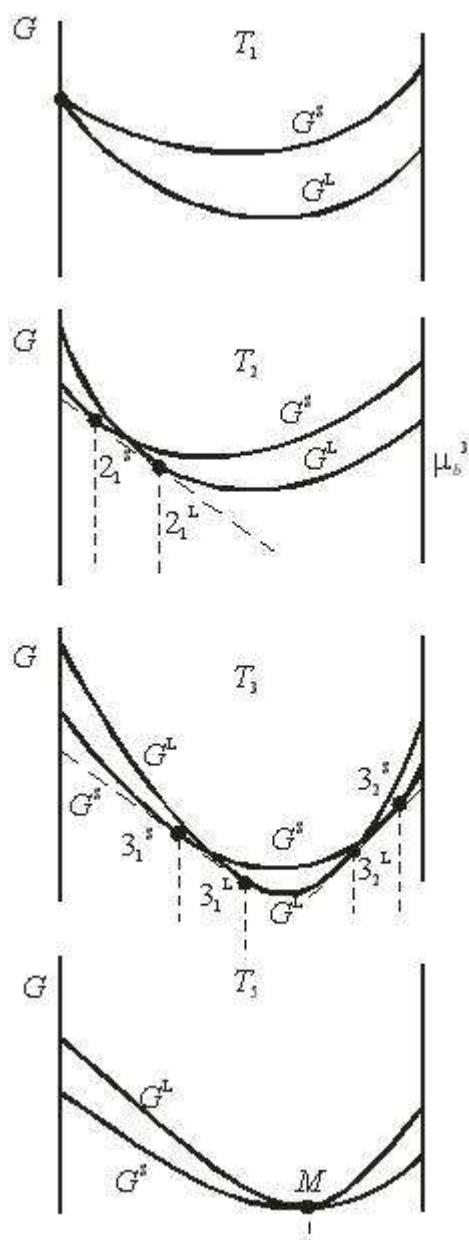
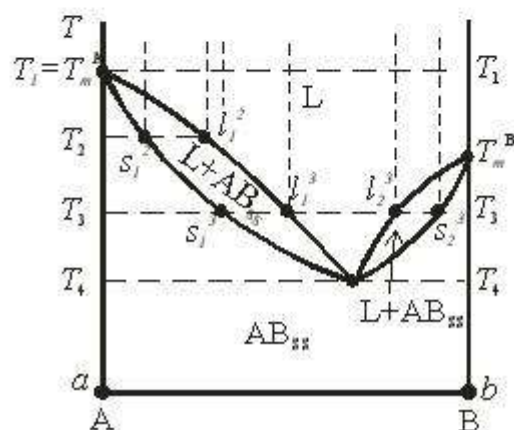


Рис.3.79 Вывод диаграммы плавкости системы "a" - "b" с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии и существованием максимума на кривой плавления. Показаны 2 изотермических сечения G - T - x диаграммы и T - x диаграмма.



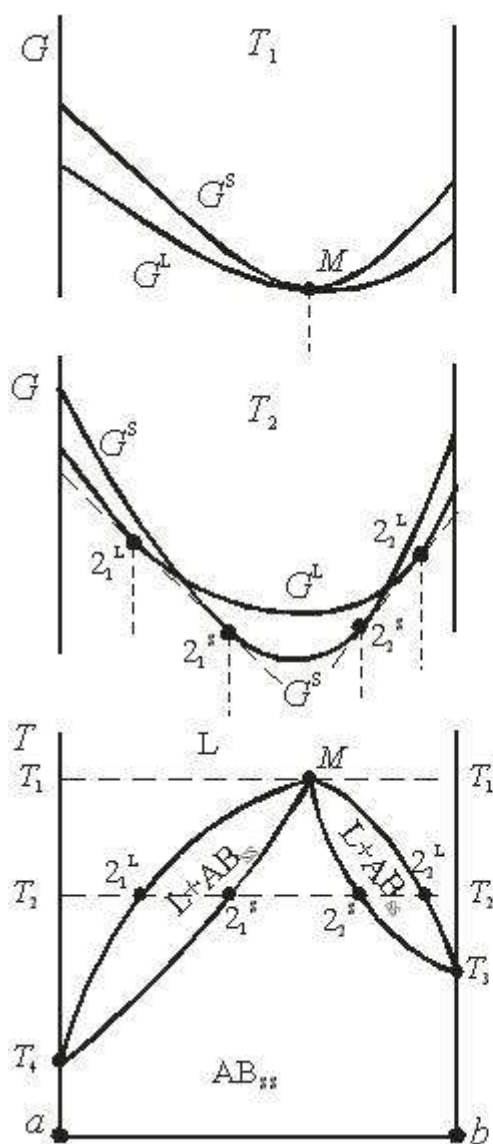


Рис.3.80 Вывод диаграммы плавкости бинарной системы "a"- "b" с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии и существованием минимума на кривой плавления. Показаны G - x сечения (T_1 - T_2) и T - x диаграмма.

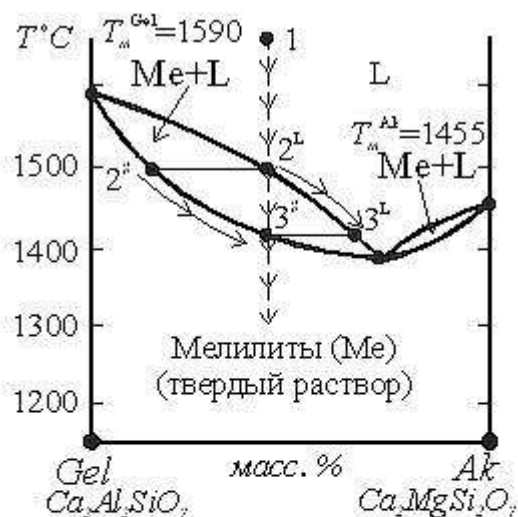


Рис.3.81 T - x диаграмма плавкости бинарных твердых растворов с минимумом: система мелилитов (Me): геленит-Gel ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) - акерманит-Ak ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$) при $p=1\text{ атм}$ по данным Осборна и Нерста.

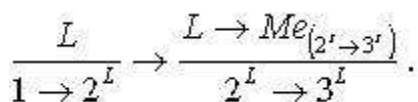
II тип твердых растворов бинарных систем (рис. 3.79) характеризуется существованием максимума на кривых ликвидуса и солидуса. Наличие максимума на T - x диаграмме означает, что из всех возможных существует состав твердого раствора, обладающий наибольшей температурой плавления и образующий расплав идентичного состава. На G - x диаграмме этому состоянию системы (при T_M) будут отвечать такие соотношения между G^L и G^S , при которых кривые термодинамических потенциалов расплава и твердого раствора будут касаться в единственной точке (М) экстремального состава. По мере дальнейшего понижения температуры G^L увеличивается быстрее, чем G^S и кривая G^L поднимается по ординате, дважды пересекая кривую G^S . Для какой-либо промежуточной температуры T_2 (см. рис.3.79), проведя касательные к правой и левой ветвям кривых G^L и G^S , получим в точках касания составы сосуществующих фаз, которые будут различаться: для левой ветви состав расплава будет обогащен компонентом а (точка 2_1^L), для правой, наоборот, компонентом b (точка 2_2^L), по сравнению с твердым раствором. По мере дальнейшего понижения температуры при T_3 G_b^L станет равным G_b^S и расплав сохранится только для составов, обогащенных компонентом а и, наконец, при T_4 $G_a^L = G_a^S$, ниже которой во всем диапазоне составов стабилен твердый раствор. Спроектировав все промежуточные составы сосуществующих фаз от T_1 до T_4 на диаграмму T - x , получим диаграмму плавкости бинарного раствора с максимумом. Существование максимума определяет главную особенность диаграммы: для составов, содержащих любой компонент в избытке против экстремального (состав М), расплав обогащен этим компонентом по сравнению с сосуществующим твердым раствором. Обратим также внимание на то, что кристаллизация (или плавление) в точке М возможна только если исходный состав отвечает точке М. Нетрудно также убедиться, что любые составы правее или левее точки М кристаллизуются и плавятся как твердые растворы I типа Розебома. Иначе говоря, выбрав в качестве компонентов системы а и М, а также М и b, рассматриваемую диаграмму можно свести к двум диаграммам твердых растворов I типа. Последовательность изменения фазовых соотношений при кристаллизации и плавлении для диаграмм этого типа подробно рассмотрена выше и здесь ее опускаем. Заметим, что

диаграммы твердых растворов с максимумом неизвестны пока для обычных петрологических систем, ограничимся кратким рассмотрением схемы.

III тип бинарных растворов представляют системы с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии и с существованием минимума на кривой плавления. Термодинамический вывод таких диаграмм при помощи G-x соотношений как бы обратен выводу диаграмм с максимумом (рис. 3.80). При температуре T_1 , выше которой во всем диапазоне составов стабилен расплав, начинается кристаллизация твердого раствора, состав которого отвечает чистому компоненту а ($G_a^L = G_a^S$). При температуре T_2 в области составов от а до 2^S стабилен твердый раствор AB_{ss} , далее двухфазовое равновесие твердого раствора состава 2_1^S и расплава состава 2_1^L , и затем расплав в области составов от 2_1^L до b. При дальнейшем понижении температуры кривая G^S пересекает кривую G^L в двух точках таким образом, что при температуре T_3 , например, в области составов а- 3_1^S , b- 3_2^S , устойчив твердый раствор AB_{ss} , разумеется, разного состава в области 3_1^L - 3_1^S -расплав, а касательные к кривым G^L и G^S в точках 3_1^L - 3_2^S и 3_2^L - 3_2^S обозначают соответственно составы сосуществующих расплавов и твердых растворов. Наконец, при $T_4=T_M$ кривая G^L будет касаться кривой G^S в единственной точке, которая характеризует состав системы, имеющей минимальную температуру плавления. Состав твердой и жидкой фаз в точке минимума одинаков, поскольку возможна одна и только одна касательная к единственной совместной точке кривых.

Спроектировав на диаграмму T-x составы сосуществующих фаз для всех промежуточных состояний системы от T_1 до T_4 , получим T-x диаграмму бинарных твердых растворов (с минимумом - III тип Розебома). Особенность этой диаграммы состоит в том, что твердый раствор промежуточного состава М имеет минимальную температуру плавления и этот состав М выплавляется в единственном случае, когда исходный состав системы ему идентичен. Все составы, содержащие больше какого-либо компонента (а или b) против экстремального состава М, содержат больше этого компонента в твердой фазе по сравнению с сосуществующим расплавом. Кристаллизация любого расплава, состав которого отличен от М, заканчивается на ликвидусах T_m^A -М и T_m^B -М, не достигая точки М.

Диаграммы с минимумом широко распространены среди петрологических систем. В качестве примера на рис. 3.81 представлена диаграмма плавкости мелилитов (Me), состоящих из конечных миналов (компонентов) геленита - Gel ($Ca_2Al_2SiO_7$) и акерманита - Ak ($Ca_2MgSi_2O_7$) и представляющих (при невысоких давлениях) непрерывный ряд твердых растворов с гетерогенным изоморфизмом ($2Al \rightarrow MgSi$). Рассмотрение изменения фазовых соотношений при кристаллизации и плавлении не вызывает каких-либо затруднений. Для фигуративного состава 1, например, схема последовательности кристаллизации будет:



Отметим, что так же, как и для диаграмм с максимумом, если в качестве компонентов выбрать Gel и М, а также М и Ak, то рассматриваемую диаграмму можно заменить двумя диаграммами I типа.

Уравнение кривой плавкости в системах с неограниченной растворимостью имеет вид :

$$d \ln \frac{x_b^L}{x_b^S} = \frac{S_b^L - S_b^S}{RT} dT - \ln \frac{\gamma_b^L}{\gamma_b^S} \quad (3.22)$$

В экстремальной точке $x_b^L = x_b^S$, и левая часть уравнения равно нулю. Тогда, очевидно, условием экстремума будет равенство нулю правой части уравнения, что возможно при выбранных единичных количествах компонентов только для неидеальных растворов, поскольку в идеальных растворах энтропия компонента является монотонной функцией ($S_b = S_b^0 - R \ln x_b$) и во всем диапазоне составов $S_b^L > S_b^S$. Отметим также, что условие экстремума ($x_b^L = x_b^S$) будет дополнительным, наложенным на вариантность системы, определяющим однозначно T и состав системы. С точки зрения правила фаз бинарную систему в экстремальном состоянии можно рассматривать как однокомпонентную, так же как и для случая, когда состав системы отвечает составу соединения, плавящегося конгруэнтно. В последующих разделах вопросы экстремальных состояний систем будут рассмотрены подробнее.

Обратим особое внимание, что во всех рассмотренных бинарных системах с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии эвтектические точки отсутствуют и кристаллизация или плавление заканчивается на моновариантной кривой ликвидуса - солидуса по мере исчерпания одной из фаз.

Диаграммы состояния трехкомпонентных систем с неограниченными твердыми растворами весьма разнообразны. Нетрудно представить, что это разнообразие обусловлено различными возможными сочетаниями рассмотренных типов бинарных систем как краевых (по три бинарные краевые системы в каждой трехкомпонентной) между собой, так и с компонентами и соединениями, которые плавятся конгруэнтно и инконгруэнтно. Обсудим только некоторые наиболее простые и важные в петрологическом аспекте типы диаграмм, опуская во многих случаях громоздкий их графический вывод при помощи изотермических сечений G-T-х диаграммы.

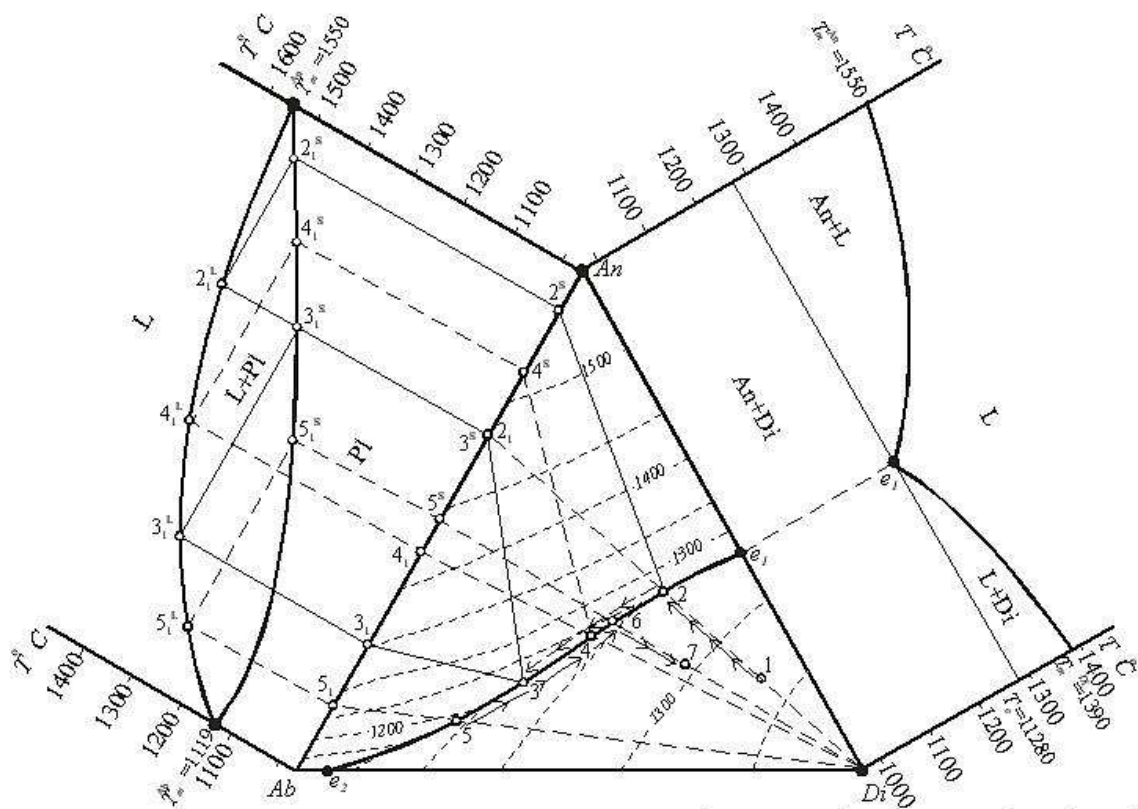


Рис.3.82-1 Диаграмма плавкости системы диопсид- Di ($CaMgSi_2O_6$)-анортит- An ($CaAl_2Si_2O_8$) - альбит- Ab ($NaAlSi_3O_8$) при $p=1 \text{ атм}$ по данным Боуэна. Нанесены краевые T - x диаграммы для бинарных систем, образующих твердый раствор плагиоклазов I типа и бинарной системы анортит-диопсид с одной эвтектической точкой. Показаны кристаллизация (точки 1-3) и плавление (точки 5-7) исходных составов, проектирующихся в поле ликвидуса диопсида.

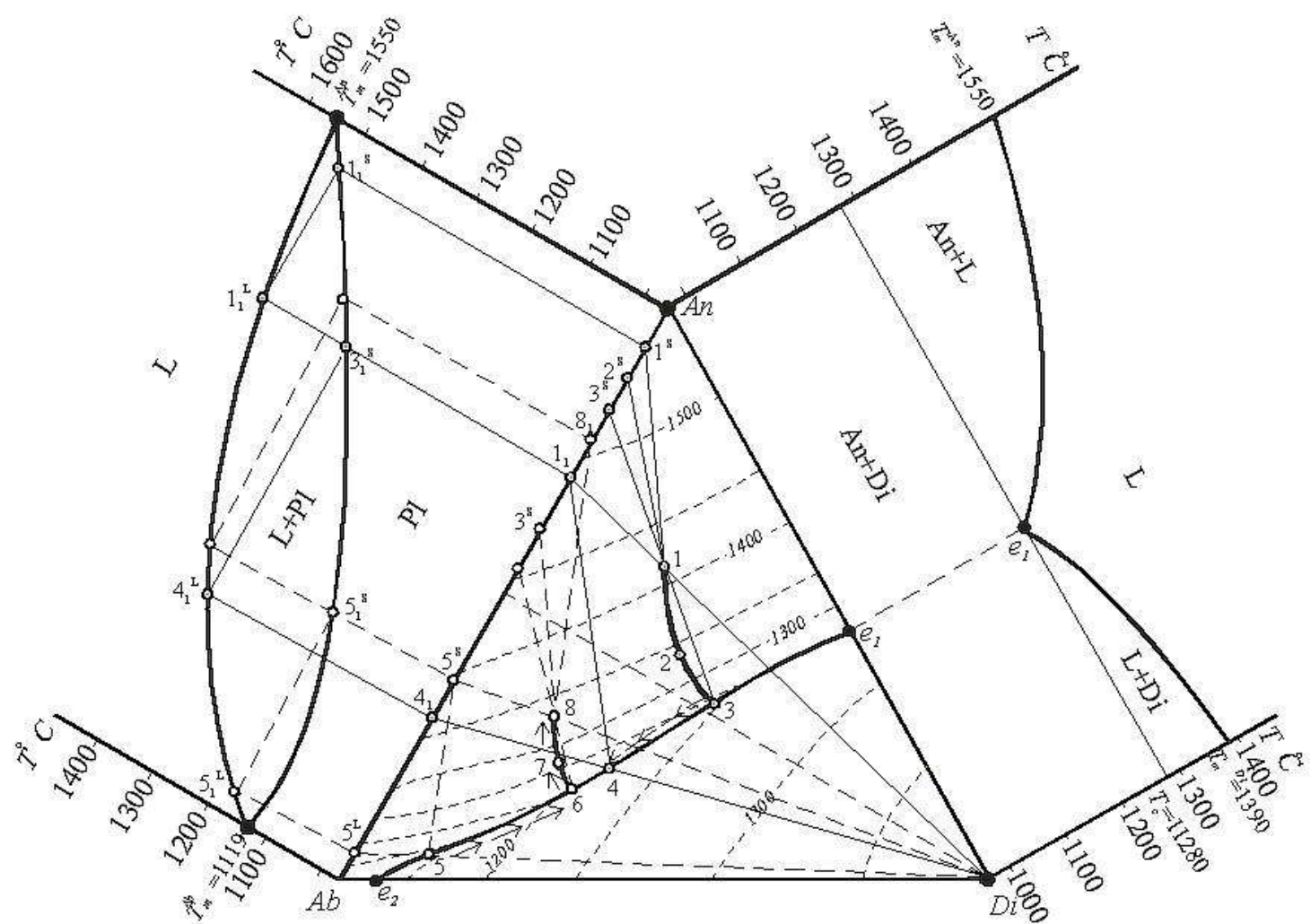


Рис.3.82-II Та же диаграмма с кристаллизацией (точки 1-4) и плавлением (точки 5-7) исходных составов, проектирующихся в поле ликвидуса плагиоклаза.

Большое значение для понимания условий кристаллизации горных пород имеет трехкомпонентная система диопсид-анортит-альбит, где альбит-анортит образуют твердый раствор I типа, а диопсид плавится конгруэнтно, находясь с плагиоклазами в эвтектических соотношениях. Диаграмма плавкости системы приведена на рис. 3.82, I-III, причем кроме проекций диаграммы на треугольник составов для краевых систем Ab-An и An-Di на соответствующих сторонах треугольника представлены Т-х диаграммы. Главная особенность диаграммы состоит в том, что она имеет не тройную эвтектику, а непрерывный ряд бинарных эвтектик - котектическую линию e_1e_2 с максимальной температурой в краевой системе An-Di и с минимальной температурой в краевой системе Ab-An. Рассмотрим типичные случаи кристаллизации.

А. На рис. 3.82, I представлена кристаллизация расплава, исходный состав которого обозначен точкой 1, лежащей в поле кристаллизации диопсида (исходный состав Di -73 вес.%, Ab -9 вес.%, An -19 вес.% или 27 вес.% Pl). При температуре, отвечающей точке 1 из расплава начнет кристаллизироваться Di, состав расплава при этом изменяется по линии 1 → 2. При достижении точки 2, расположенной на котектической кривой, из расплава вместе с Di начнет кристаллизироваться плагиоклаз. Совершенно строго определить состав выделяющегося плагиоклаза можно только в том случае, если на диаграмме нанесены конноды (типа линий 2-2^s, 3-3^s, и т.д.), соединяющие фигуративную точку расплава с сосуществующим плагиоклазом (определение положения коннод - очень трудоемкая работа и на диаграммах они обычно отсутствуют). Однако, если пренебречь влиянием Di

на активность плагиоклазовых компонентов, то с некоторым приближением, вполне допустимым для многих систем, можно определить состав кристаллизующегося твердого раствора - плагиоклаза по диаграмме состояния краевой плагиоклазовой системы. Для этого проводят прямую через вершину Di и фигуративную точку расплава (точка 2) до пересечения со стороной составов Ab-An (2_1), как бы вычитая состав Di из расплава. Затем проектируют точку 2_1 на линию ликвидуса плагиоклазовой системы (точка 2_1^L) и обычным путем, проведя конноду-изотерму, определяют состав сосуществующего твердого раствора (из точки 2_1^L в точку 2_1^S). Опустив перпендикуляр на ось составов, получим точку 2^S , показывающую состав плагиоклаза (Pl₉₃), равновесный с расплавом 2, что показано коннодой 2- 2^S , и диопсидом. Продолжив линию 2-1 до вершины Di и соединив точки Di и Pl₉₃ (на диаграмме не показано), получим треугольник сосуществующих фаз ($L_2 + \text{Pl}_{93} + \text{Di}$) отвечающий температуре точки 2 4.

При дальнейшем понижении температуры (трехфазовая ассоциация в системе моновариантна, $n=3 + 1-3=1$) состав расплава будет изменяться по котектике e_1e_2 и из расплава будут кристаллизироваться диопсид и плагиоклаз, который, реагируя с расплавом будет изменять свой состав с увеличением содержания альбитовой молекулы. Кристаллизация расплава закончится в точке 3 (51 вес. % Ab, 18 вес.% An, 31 вес.% Di или 31 вес.% Di и 69 вес.% Pl - состав последних капель расплава). Координаты этой точки определяем следующим образом. Окончательный состав закристаллизовавшейся системы будет лежать на прямой, проходящей из точки Di через точку исходного состава 1 в точку 3^S , отвечающей составу плагиоклаза (Pl₆₈). Нетрудно убедиться, что соотношение отрезков и отвечает исходному составу. Спроектируем точку 3^S на кривую солидуса плагиоклаза (3_1^S), проведем конноду-изотерму $3_1^S-3_1^L$ и, спроектировав точку на ликвидусе 3_1^L на сторону составов плагиоклаза (3_1), получим плагиоклазовую составляющую (Pl₂₅) в последних каплях расплава. Проведя линию 3_1 -Di, на пересечении ее с котектической линией получим искомую точку конечного расплава 3.

Подобно приведенным выше построениям можно получить составы сосуществующих фаз на всем пути котектической кристаллизации от точки 2 до точки 3. На рис. 3.82, I такие построения выполнены пунктиром для точки 4.

Рассмотрим теперь определение составов изменения фазовых соотношений при плавлении в тройной системе. Эти построения на рис. 3.82, I выполнены пунктиром. Пусть исходный состав содержит 58 вес. % диопсида и 42 вес. % плагиоклаза N50, чему будет отвечать точка 7. Проведя линию Di-7, на продолжении ее при пересечении со стороной состава плагиоклаза получим точку 5^S , отвечающую составу плагиоклаза в равновесии с первыми "каплями" выплавляющегося расплава. Состав расплава получим уже использовавшимся построением $5^S \rightarrow 5_1^S \rightarrow 5_1^L \rightarrow 5_1$ и, соединяя состав расплава в точке 5_1 с вершиной Di, при пересечении с котектической линией e_1e_2 получим точку 5 - состав первых капель расплава (76% Pl₁₂ и 24% Di). При дальнейшем нагревании состав расплава будет перемещаться вверх по котектической линии e_1e_2 до точки 6, когда весь плагиоклаз будет выплавлен и далее на пути $6 \rightarrow 7$ происходит плавление диопсида. Схема плавления может быть записана следующим образом:

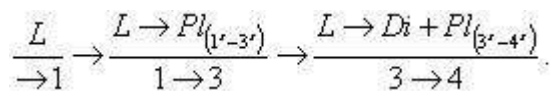
$$\frac{\text{Di} + \text{Pl}_{50}}{\rightarrow 5} \rightarrow \frac{\text{Di} + \text{Pl}_{50} \rightarrow L_{5 \rightarrow 6} + \text{Pl}_{50 \rightarrow 86} + \text{Di}}{5 \rightarrow 6} \rightarrow \frac{\text{Di} \rightarrow L}{6 \rightarrow 7} \rightarrow \frac{L}{7 \rightarrow 7},$$

где показано изменение состава расплава и плагиоклаза.

Б. Рассмотрим более сложный случай кристаллизации исходного состава, расположенного в поле плагиоклаза (рис. 3.82, II). Как уже отмечалось, для точной диаграммы необходимо

знать составы сосуществующих расплава и плагиоклаза в двухфазовом поле $L + Pl$ в присутствии в расплаве диопсида. Если эти данные отсутствуют и можно пренебречь влиянием диопсидового компонента на активности плагиоклазовых миналов, то аналогично использованному выше приему можно прибегнуть к построению схематического пути кристаллизации при помощи краевого плагиоклазового сечения.

Зададим исходный состав точкой 1 (77% Pl_{72} и 23% Di). Проведем прямую из вершины Di через точку 1 до линии составов плагиоклаза, где получим состав чистого плагиоклаза (точка 11). Спроектировав эту точку на кривую ликвидуса плагиоклаза (1^L_1), проведя конноду $1^L_1-1^S_1$ и опустив последнюю точку на ось составов получим состав плагиоклаза (Pl_{94}), который начнет кристаллизоваться из расплава состава 1 (как отмечалось выше, вследствие "эвтектического" влияния присутствующего в расплаве диопсида температура кристаллизации Pl_{94} будет не $1500^\circ C$, а около $1430^\circ C$). При дальнейшем понижении температуры из расплава будет кристаллизоваться более кислый плагиоклаз, состав его будет перемещаться в направлении к точкам 2^S , 3^S и т.д. Путь кристаллизации - так обозначают изменение состава расплава - намечается следующим образом. Пусть, например, состав твердой фазы 2^S . Тогда, проведя прямую 2^S-1 , на продолжении ее используя правило слагаемости составов, получим точку 2, показывающую состав расплава. Кривая 1-2 и представляет путь кристаллизации. Чтобы не загромождать рисунок, на диаграмме показана только одна точка 2, хотя таких точек между 1 и 2 можно наметить несколько. Определяем тем же способом путь кристаллизации до точки 3, которая лежит на котектической кривой и которой отвечает состав плагиоклаза, обозначенный точкой 3^S . Начиная от точки 3 до точки 4 будет происходить котектическая кристаллизация, во время которой состав плагиоклаза, реагируя с жидкостью, изменяет свой состав от 3^S (Pl_{84}) до 4^S (Pl_{72}). В точке 4 кристаллизация будет завершена, поскольку закристаллизовавшийся состав отвечает исходному. Общая схема кристаллизации:



Рассмотрим теперь плавление в этой системе, поскольку определение точек изменения фазовых соотношений имеет некоторые особенности. Зададим исходный состав точкой 8 (81 вес.% Pl_{36} , 19 вес.% Di). Определим обычным способом при помощи краевой диаграммы начальную точку плавления: проведем линии $8-5^S$ (состав плагиоклаза) - 5^S_1 (точка на солидусе Pl) - 5^L_1 (точка на ликвидусе) - 5^L (состав "начальной" плагиоклазовой жидкости) и при пересечении линии 5^L-Di с котектической кривой получим точку 5 - состав начального расплава (88 вес.% Pl_4 , 12 вес.% Di). По мере повышения температуры из смеси твердых фаз (Pl_{36} и Di) будет выплавляться расплав, который будет относительно обогащаться диопсидом (каждая точка на котектике лежит ближе к диопсиду). Плагиоклазовая составляющая расплава будет обогащаться анортитом (состав Pl на любой точке котектики определяется обычным способом). Котектическое плавление будет продолжаться до точки 6, в которой весь диопсид будет расплавлен. Точка 6 будет расположена между пересечениями котектики линией $Di-8$ и продолжением линии 8_1-8 , и наметить ее положение проще всего таким же способом, который использовался выше при построении пути кристаллизации 1-3. При дальнейшем нагревании системы происходит плавление плагиоклаза, состав которого изменяется от 61 до 81, состав расплава фиксирует путь кристаллизации 6-8. Обратим внимание, что последние реститы плагиоклаза значительно более основные (Pl_{78} Di), чем общий состав системы (Pl_{36} Di). Выше температуры т.8 в системе стабилен один расплав.

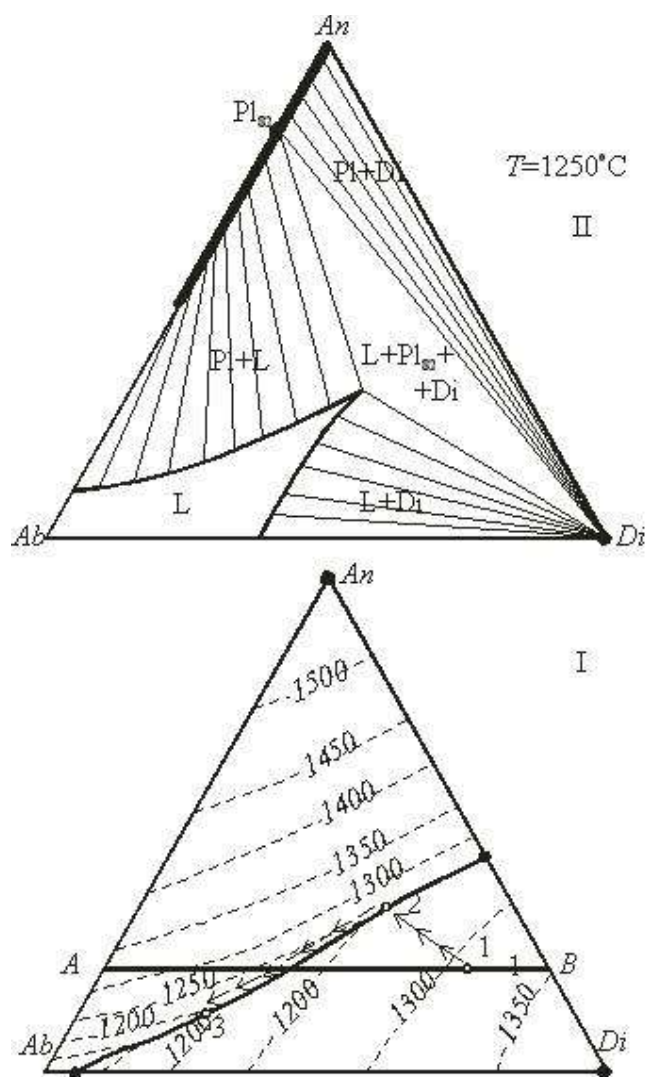
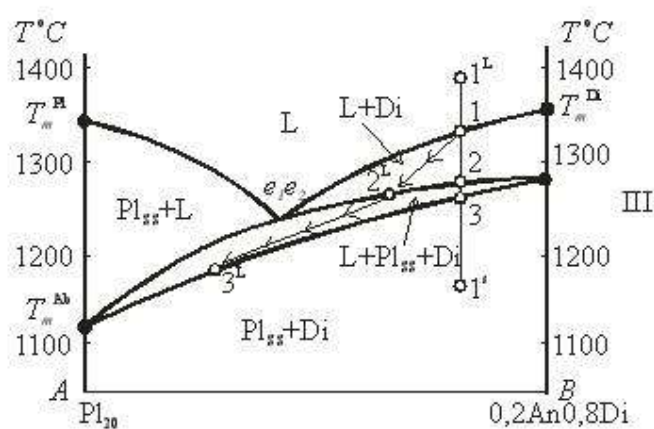


Рис.3.83 Проекция диаграммы плавкости системы плагиоклаз-диопсид (Рис.3.83-I) и ее изотермическое ($T=1250^{\circ}\text{C}$) - II и изоконцентрационное ($\text{Pl}_{20}-0,2\text{An}0,8\text{Di}$) сечения (III). Объяснения в тексте.



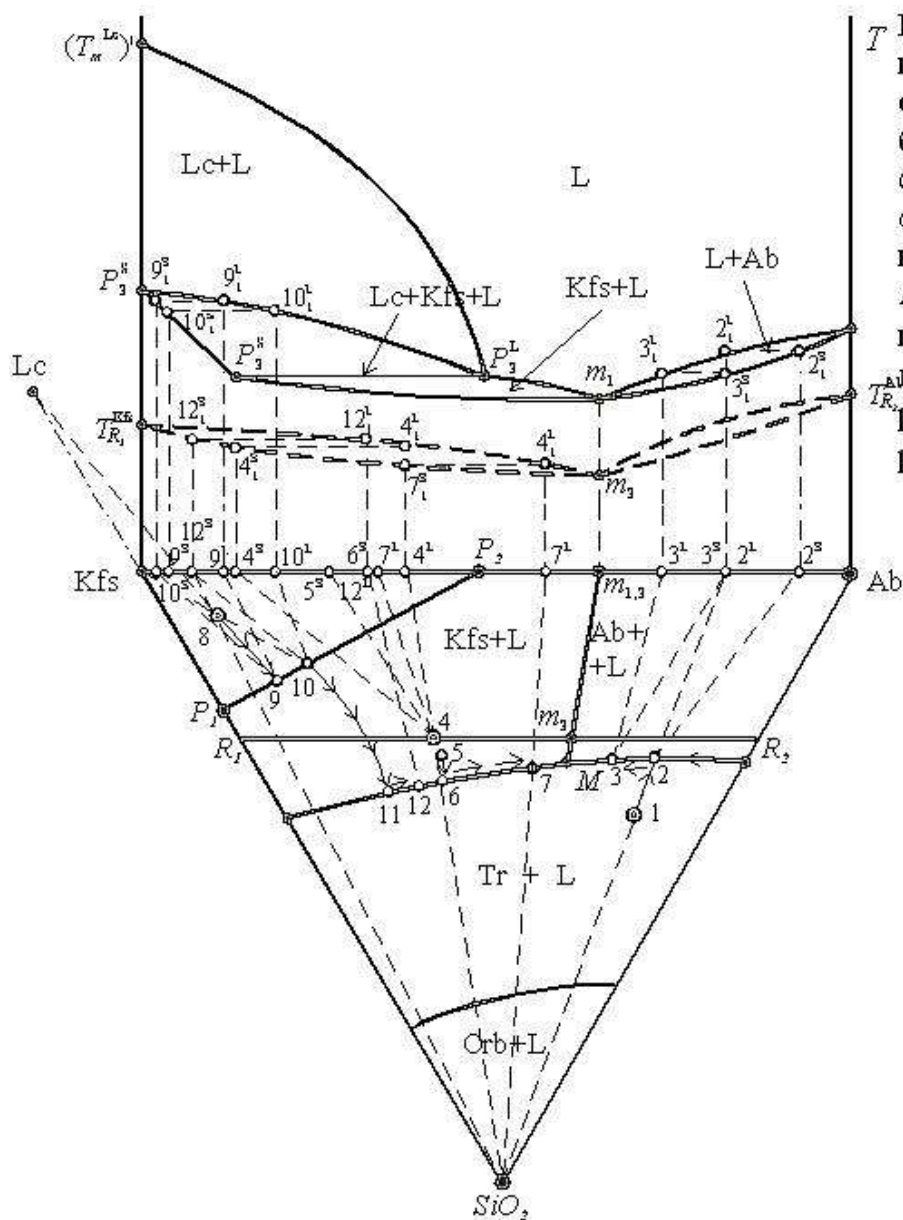


Рис.3.84 Диаграмма плавкости псевдотройной системы калиевый полевой шпат (*Ort*) - альбит (*Ab*) - кремнезем (*Tr*-тридимит, *Crb*-кристобалит). На стороне *Ort-Ab* построена псевдобинарная $T-x$ диаграмма системы $KAlSi_3O_8-NaAlSi_3O_8$ с полем кристаллизации лейцита (*Lc*) и моновариантной перитектической реакцией $L+Lc-Ort_{ss}$. Разбор диаграммы в тексте.

Посмотрим теперь **изотермическое и изоконцентрационные сечения** диаграммы. На рис. 3.83, I представлена проекция $T-x$ диаграммы диопсид - плагиоклаз на треугольник составов, на которой обозначена изотерма 1250°C и изоконцентрационное сечение AB ($Pl_{20} - 0,2An - 0,8Di$).

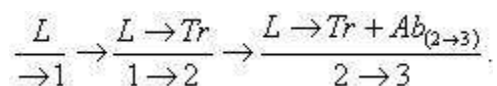
Изотермическое сечение ($T=1250^{\circ}\text{C}$) показано на верхней диаграмме (рис. 3.83, II). Построение сечения подобно рассмотренным выше примерам. Наносится точка расплава (L_1), находящаяся в нонвариантном парагенезисе с Di и Pl_{82} , коннодами ограничивается нонвариантное поле $L_1 + Pl_{82} + Di$. Изотерма 1250°C определяет составы расплава, равновесные с диопсидом и плагиоклазами. Эти состояния моновариантны ($n_{T,p} = k - r = 3 - 2 = 1$): в поле $L + Di$ возможно изменение состава расплава в равновесии с Di (по смыслу очевидно, что интенсивным параметром является y_{Ab} или y_{An}), в поле $L + Pl$ возможно сопряженное изменение составов L и Pl (точно так же интенсивный параметр y_{Ab} или y_{An}). Еще один моновариантный парагенезис в области субсолидуса $Pl + Di$. И, наконец, в районе альбитовых составов - дивариантное однофазовое поле расплава.

Изоконцентрационное сечение АВ ($Pl_{20} - 0,2An'0,8Di$) представлено в нижней части рис. 3.83, III. Сечение имеет простое строение. Плоскость сечения пересекает две поверхности ликвидуса $L + Pl$, $L + Di$ и котектическую линию e_1e_2 (точка e_1e_2). Кроме того, на ось А проектируется точка плавления альбита (T_m^{Ab}), а на ось В - эвтектика e_1 . Соответственно, на изотермическом сечении - поле кристаллизации Pl_{ss} и Di . Между точками T_m^{Ab} и e_1 располагается трехфазовое моновариантное поле $L + Pl_{ss} + Di$, отображающее котектическую линию с минералом переменного состава. Ниже этого поля область субсолидуса $Pl_{ss} + Di$. На рис. 3.83, I и III показана кристаллизация состава 1. Поскольку внутри сечения нет спроектированных точек изменения фазовых соотношений в сечении, как бы проекцией из вершины Di можно показать также и изменение состава расплава в процессе кристаллизации (пунктирные стрелки на рис. 3.83, III).

В качестве следующего примера более сложной диаграммы плавкости с неограниченными твердыми растворами рассмотрим систему кварц-альбит-калиевый полевой шпат. Система псевдотройная, т.е. на диаграмме состояния находится поле кристаллизации фазы (лейцита), состав которой располагается вне треугольника составов. Диаграмма плавкости системы приведена на рис. 3.84, где кроме проекции на треугольник составов показана Т-х диаграмма краевой псевдобинарной системы Kfs-Ab. Калиевый полевой шпат и альбит образуют твердый раствор с минимумом (III тип). Кроме того, калиевый полевой шпат плавится инконгруэнтно, с образованием лейцита и расплава, что и обуславливает поле устойчивости лейцита при выбранном составе системы. Поскольку присутствие альбитового компонента понижает температуру инконгруэнтной реакции, на Т-х диаграмме псевдобинарной системы Kfs-Ab существует интервал P^S_1 - P^S_2 инконгруэнтного перехода $Lc + L \rightarrow Kfs$, и только предельные составы имеют единственную координату инконгруэнтного перехода (т.е. постоянные $T_{P2} = 1080^\circ C$, состав расплава P^L_2 и состав ортоклаза - P^S_2). Ниже температуры предельного инконгруэнтного перехода и в альбитовой части системы наблюдается обычная диаграмма твердых растворов с минимумом (m_1). На краевой диаграмме также штрих-пунктиром показаны фазовые соотношения ортоклаз - альбит для сечения R_1R_2 , расположенного внутри тройной диаграммы. Эти построения будут использованы нами ниже при рассмотрении путей кристаллизации (плавления) в тройной системе.

Рассмотрим типичные случаи кристаллизации, возникающие в системе в зависимости от расположения фигуративных точек исходных расплавов.

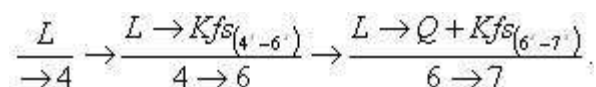
А. Кристаллизация расплава, заданного фигуративной точкой 1, не отличается от рассмотренного выше типа диаграммы (система Ab-An-Di). Общая схема кристаллизации расплава:



Составы альбита, расплава, количественные соотношения фаз и все другие соотношения определяются так же, как и в системе Ab-An-Di. Это справедливо и для случая расположения исходного состава в поле $Ab + L$.

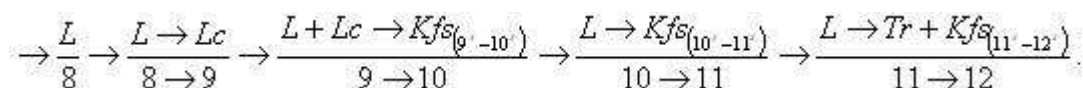
Б. Кристаллизация расплава, заданного фигуративной точкой 4, может быть прослежена, если известен путь кристаллизации и солидус-ликвидус Kfs в сечении R_1R_2 , проходящем через точку 4. На рис. 3.84 соответствующее сечение показано штрих пунктиром на краевой диаграмме и обозначен путь кристаллизации ($4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$). В таком случае нахождение сосуществующих составов и количественных соотношений аналогично

рассмотренной в предыдущем примере кристаллизации расплава из поля плагиоклаза. Общая схема кристаллизации, показанная на рис. 3.84:



В. Наиболее сложные фазовые соотношения наблюдаются в том случае, когда фигуративный состав расплава (точка 8) расположен в поле кристаллизации лейцита. При достижении температуры, отвечающей положению точки 8 на поверхности ликвидуса, в системе начинает кристаллизоваться лейцит. Изменение состава расплава при выделении лейцита находим вспомогательным построением точки лейцита и продолжая линию Lc-8 до пересечения ее с перитектической кривой в точке 9. При достижении перитектической кривой в расплаве происходит инконгруэнтная кристаллизация ортоклаза за счет реакции кристаллов лейцита с расплавом. Состав расплава при этом изменяется по перитектической кривой в направлении точки 10, что следует из соотношения фигуративных составов фаз: $Lc + L \rightarrow Kfs + L_9 + n$ (см. соответствующие построения на рис.3.84).

Состав калиевого полевого шпата можно с известным приближением определить при помощи Т-х диаграммы краевой псевдобинарной системы так же, как это делалось выше для определения состава твердых растворов. Спроектировав точку 9 на краевую систему Kfs-Ab, получим в точке 9^L состав расплава за вычетом SiO_2 . На краевой диаграмме кривая $P_1-P_2^L$ показывает состав расплава при перитектической реакции ("ликвидус перитектики"), кривая $P_1^S-P_2^S$ - состав калиевого полевого шпата, образующегося в результате перитектической реакции ("солидус перитектики"). Простым построением находим точки 9_1^S и 9^S , обозначающие состав ортоклаза, находящийся в равновесии с составом 9^L . Перитектическая реакция моновариантна ($n_p = K + 1 - r = 3 + 1 - 3 = 1$): изменению температуры отвечает сопряженное изменение составов расплава и твердого раствора. В процессе перитектической реакции калиевый полевой шпат обогащается альбитовой молекулой, изменяя состав от Kfs_9^S до Kfs_{10}^S . В точке 10 весь лейцит в системе будет исчерпан, поскольку состав 8 лежит на прямой $KAlSi_3O_8$ -10, и путь кристаллизации пройдет через поле $Kfs + L$ с кристаллизацией из расплава калиевого полевого шпата переменного состава (мы опускаем соответствующие графические построения, чтобы не загромождать рисунок, но напомним, что отправной точкой в этих построениях будет расплав, равновесный с Kfs, т.е. точка 10). При достижении расплавом точки 11, лежащей на котектической кривой, в системе вместе с Kfs будет кристаллизоваться Tr вплоть до точки 12, в которой весь расплав будет исчерпан. Общая схема кристаллизации:



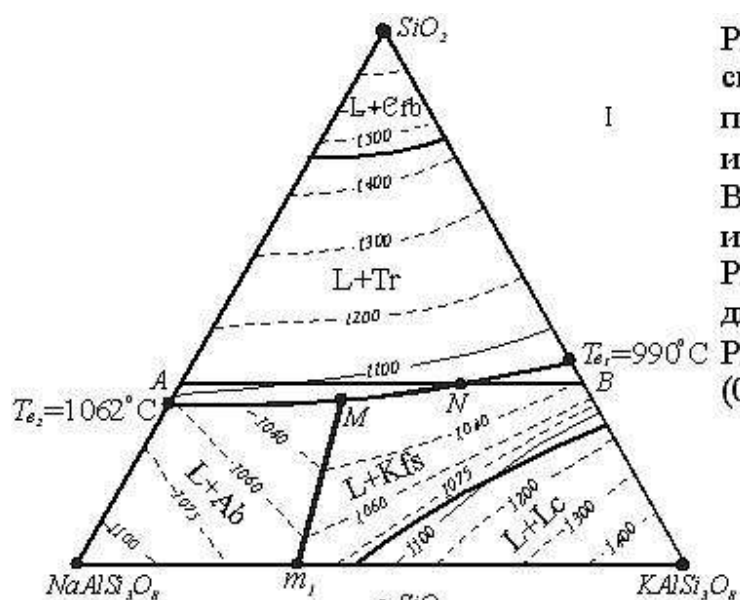
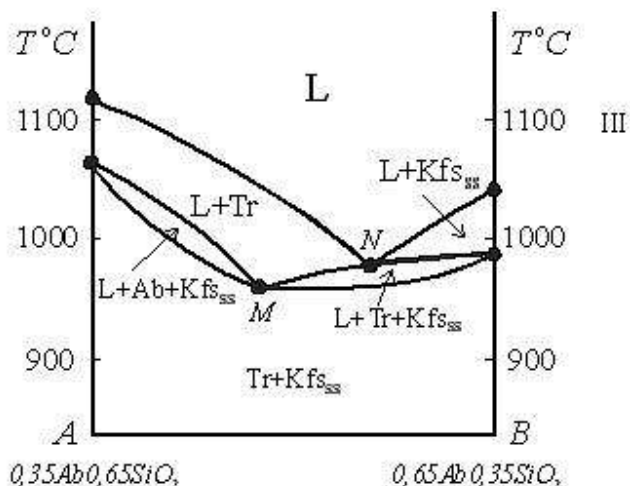
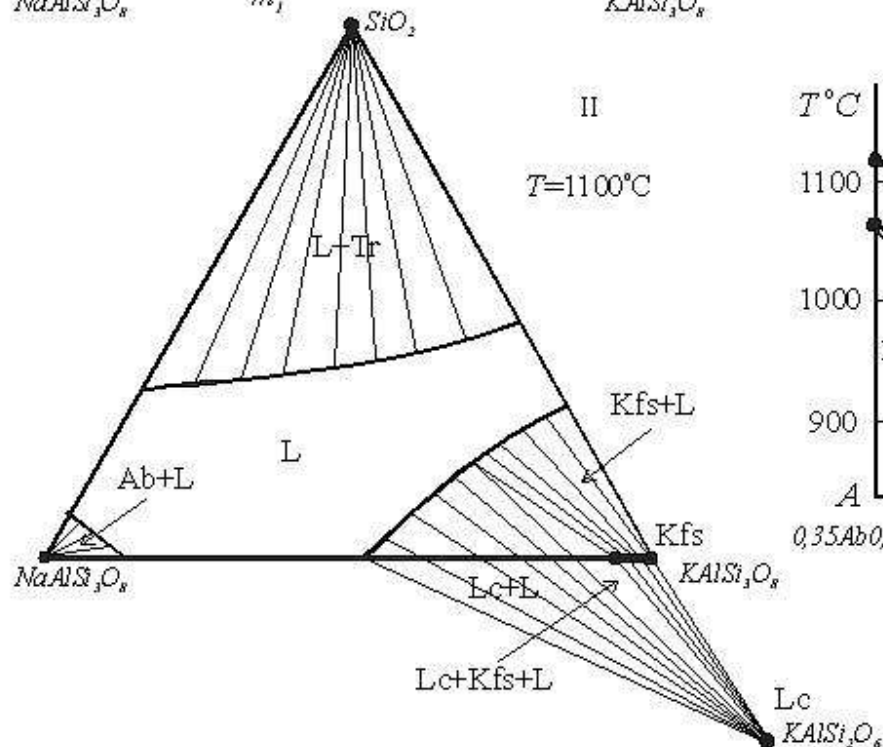


Рис.3.85-I Проекция на треугольник составов системы $KAlSi_3O_8-NaAlSi_3O_8-SiO_2$, где показаны поля ликвидусов $L+Crb$, $L+Tr$, $L+Ab$, $L+Ort$ и $L+Lc$ линия котектического минимума.

Выделены изотермы $T=1100^\circ C$ и внутреннее изоконцентрационное сечение $A-B$.

Рис.3.85-II Изотермическое ($T=1100$) сечение диаграммы $KAlSi_3O_8-NaAlSi_3O_8-SiO_2$

Рис.3.85-III Изоконцентрационное сечение AB ($0.65 Fsp, 0.35 Tr$) той же диаграммы.



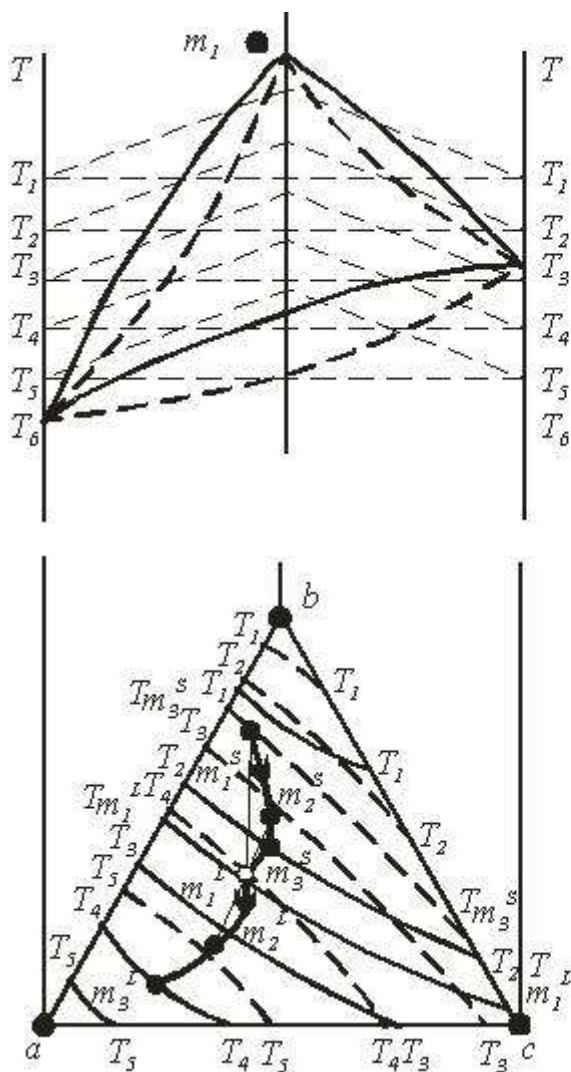


Рис.3.86 T - x диаграмма и ее проекция для трехкомпонентной системы с неограниченной растворимостью и монотонной поверхностью ликвидуса-солидуса. Сплошные линии на проекции - изотермы ликвидуса, штрих-пунктирные - изотермы солидуса. Жирные линии - $m_1^l - m_2^l - m_3^l$ - путь кристаллизации расплава m , а - $m_1^s - m_2^s - m_3^s$ - путь изменения состава твердого раствора ABC .

Посмотрим теперь **изотермическое и изоконцентрационное сечения** диаграммы. На рис. 3.85, I представлена исходная проекция T - x диаграммы системы, на которой нанесены поля ликвидусов фаз, изотерма полиморфного перехода ($Crb=Tr$), котектическая линия ($Q + Fsp$) с минимумом и, поскольку диаграмма псевдотройная, - поле кристаллизации лейцита ($L + Lc$). Обозначены изотермы, причем изотерма $T=1100^\circ C$, для которой будет построено изотермическое сечение, выделена особо. Нанесено также изоконцентрационное внутреннее сечение AB .

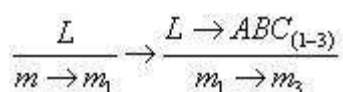
Изотермическое сечение ($T=1100^\circ C$) приведено на рис. 3.85, II. Построение его обычно: изотермы на рис. 3.85, I показывают состав расплава, равновесного с соответствующей фазой. Особенность диаграммы состоит в том, что Kfs и Ab - фазы переменного состава и изотерма $T=1100^\circ C$ пересекает перитектическую линию $L + Lc \rightarrow Kfs_{ss}$. Поэтому в правом углу диаграммы будет неинвариантный трехфазовый парагенезис $L + Lc + Kfs$, где L и Kfs имеют постоянный состав. Этот парагенезис разделяет три моновариантных равновесия: $L + Lc$, $L + Kfs_{ss}$ и $Kfs_{ss} + Lc$, где переменность состава отображена отрезком на стороне составов. Точка также в поле $L + Ab_{ss}$, последний также имеет переменный состав.

Изоконцентрационное сечение AB (постоянное содержание SiO_2) показано на рис. 3.85, III. Оно сравнительно простое. На нем представлены кривые ликвидусов $L + Tr$, $L + Kfs_{ss}$, проекция котектической линии с минимумом $L + Tr + Kfs_{ss}-Ab_{ss}$ и область субсолидуса $Tr-Fsp_{ss}$ (твёрдый раствор альбита и ортоклаза). Интерпретация этой диаграммы не вызовет затруднений, но для построения полной трехкомпонентной диаграммы плавкости этого

сечения недостаточно, поскольку на нем отсутствуют фазовые соотношения псевдотройной части диаграммы с лейцитом. Оставим построение внутреннего сечения этой части диаграммы и общую реконструкцию диаграммы по внутренним сечениям для самостоятельной топологической практики.

Рассмотрим диаграммы плавкости **трехкомпонентных систем** с неограниченной смесимостью всех компонентов в жидком и твердом состояниях. Ограничимся несколькими типовыми схемами, поскольку такие диаграммы достаточно редки среди обычных природных систем.

Простейшие соотношения в системах с неограниченной растворимостью осуществляются в том случае, если все краевые бинарные системы и, следовательно, трехкомпонентная система образуют твердый раствор I типа без экстремумов, с монотонным понижением температур ликвидуса и солидуса к одному из компонентов. Схема Т-х диаграммы такой системы и ее проекция на треугольник составов представлены на рис.3.86. Сплошными кривыми обозначены поверхность и изотермы (на проекции) ликвидуса, штрих-пунктиром - то же для солидуса. Для определения фазовых соотношений кроме Т-х координат ликвидуса и солидуса необходимо установить путь кристаллизации расплава данного состава. На рис. 3.86 для расплава состава m путь кристаллизации обозначен жирной линией m^L_1 - m^L_2 - m^L_3 . Проследим фазовые соотношения при кристаллизации расплава m . При понижении температуры и достижении поверхности ликвидуса (при температуре T^L_{m1}) из расплава начнет кристаллизоваться твердый раствор ABC. Система в двухфазовом состоянии дивариантна ($n_p = k + 1 - r = 3 + 1 - 2 = 2$), и для полного ее определения нужно знать состав твердой фазы, равновесной с расплавом m^L_1 , и температуру. Обозначим состав твердой фазы m^S_1 , который расположится на изотерме. Коннода m^L_1 - m^S_1 обозначит составы находящихся в равновесии расплавов. По мере дальнейшего понижения температуры состав расплава изменяется по пути кристаллизации m^L_1 - m^L_2 - m^L_3 , состав твердой фазы определим, проведя конноду от точки состава расплава (например, m^L_2) через фигуративную точку исходного состава $m=m^L_1$ до соответствующей изотермы солидуса, на пересечении с которой получим искомый состав расплава, например m^S_2 . Совокупность точек составов твердых растворов, равновесных с расплавом разного состава при различных температурах, образует линию изменения состава твердого раствора при кристаллизации (показана на рис.3.86 жирной линией). Кристаллизация расплава m закончится при температуре T_4 , когда состав последних капель расплава будет соответственно m^L_3 . Общая схема кристаллизации:



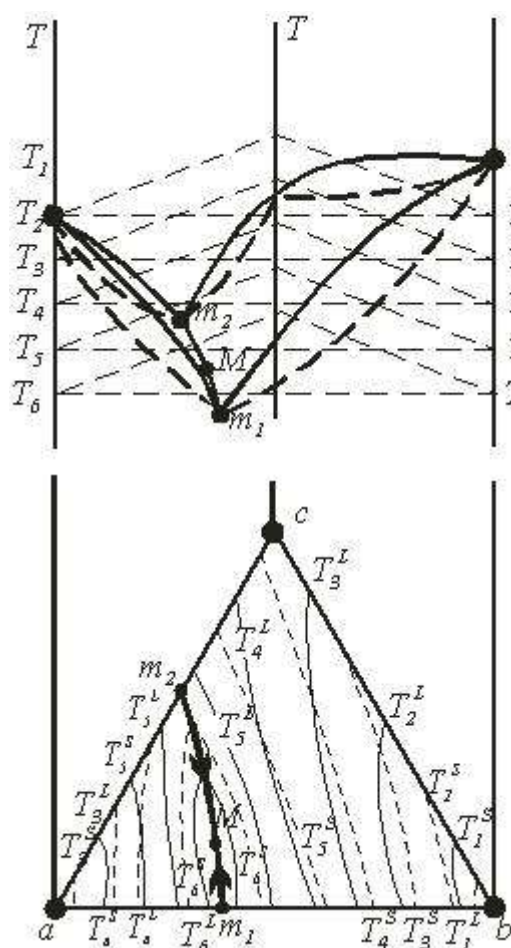


Рис.3.87 T - x диаграмма и ее проекция для трехкомпонентной диаграммы с неограниченной растворимостью с твердом и жидком состоянии. Две крайние бинарные системы ac и ab представляют твердые растворы III типа (с минимумом). Краевая бинарная система bc - монотонный твердый раствор I типа.

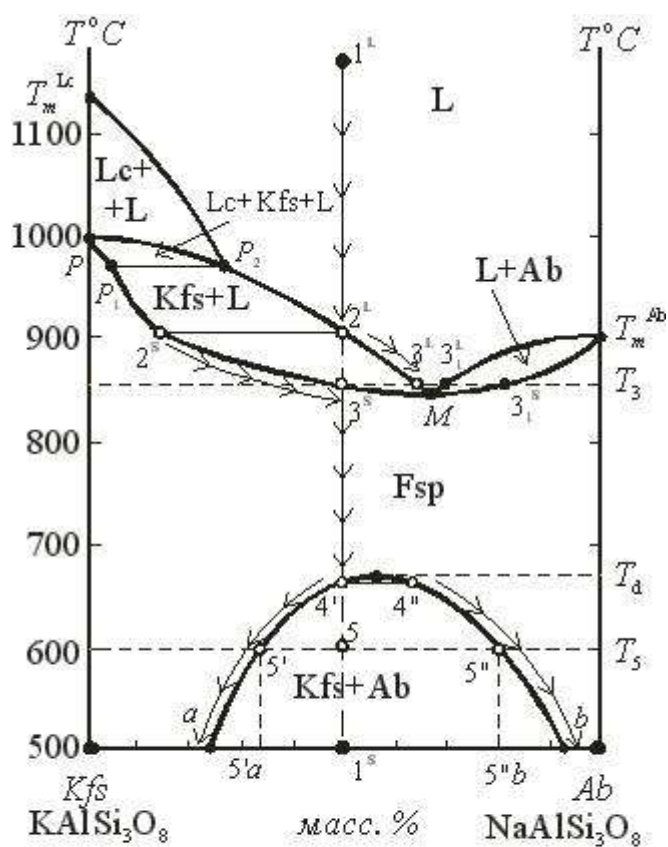


Рис.3.88 Диаграммы состояния псевдобинарной системы альбит-ортоклаз при $P=P_{\text{H}_2\text{O}}=1000$ бар по данным Н.Боуэна и О.Татла.

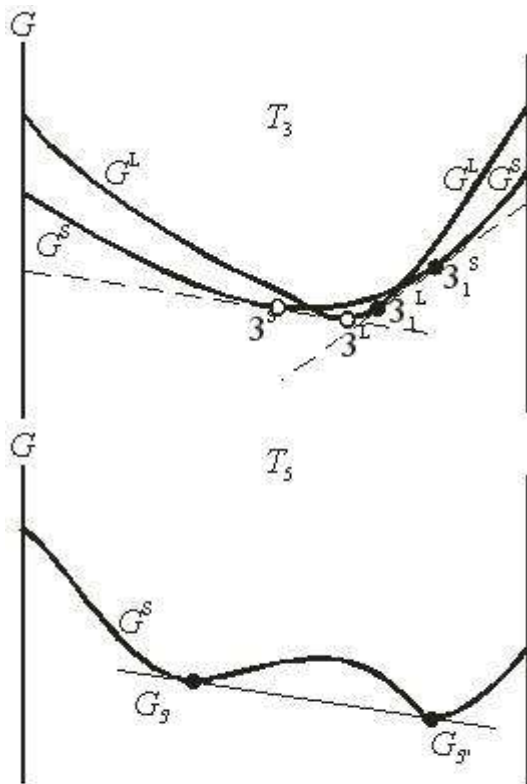


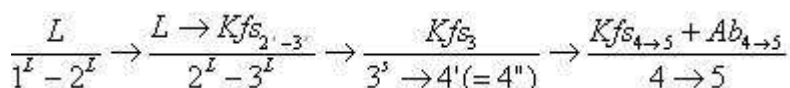
Рис.3.89 Два изотермических сечения G - T - x диаграммы, отвечающей T - x диаграмме рис.3.88.

В качестве еще одного примера диаграмм плавкости систем с неограниченной растворимостью в твердом состоянии на рис.3.87 приведены T - x диаграмма и ее проекция на треугольник составов для трехкомпонентной системы, в которой две крайовые бинарные системы представляют твердые растворы III типа (с минимумом), а третья - монотонный твердый раствор I типа. Особенность диаграммы состоит в существовании кривой минимумов температур плавления (m_1Mm_2), которая в этом примере имеет минимум для определенного трехкомпонентного состава (M), а в другом случае может монотонно спускаться от одной краевой системы к другой. Все составы, расположенные на кривой m_1Mm_2 (и не только они, а также чистые компоненты a , b , c), кристаллизуются и плавятся конгруэнтно. Определение фазовых соотношений при кристаллизации всех других исходных составов производится аналогично тому, как это было только что рассмотрено, поскольку диаграмма рис.3.87 как бы состоит из двух поверхностей плавления, монотонно спускающихся к кривой минимумов. Другие возможные типы диаграмм плавкости трехкомпонентных систем с неограниченной растворимостью в твердом состоянии с максимумами или с максимумами и минимумами оставим без рассмотрения.

Диаграммы плавкости систем с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Понижение температуры вызывает, как правило, уменьшение взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии и для диапазона температур, осуществляющегося в природных условиях, обычными являются фазовые соотношения с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. На диаграммах состояния таких систем, аналогично расслоению в жидком состоянии, но уже в области субсолидуса, обозначается область распада твердых растворов, которая ограничивается бинодальной кривой (в бинарных

системах) или поверхностью (в тройных системах) распада твердых растворов, которые носят также название области сольвуса, кривой и поверхности сольвуса. Причина распада твердых растворов так же, как и ликвации расплавов, с термодинамических позиций выражается в том, что для какого-то диапазона составов термодинамический потенциал раствора оказывается больше термодинамических потенциалов фаз, ограничивающих область распада. На рис.3.88 представлена Т-х диаграмма щелочных полевых шпатов (при $P_{H_2O}=1000$ бар), на которой показана область субсолидуса с кривой сольвуса (adb). Особенность фазовых превращений в системе (в отличие от рассмотренной выше диаграммы рис. 3.88) состоит в распаде гомогенного твердого раствора при температуре ниже T_d . Изотермы в точках пересечения кривой сольвуса показывают составы сосуществующих твердых растворов (например, для T_5 соответственно $5'_a$ и $5''_b$). Схема кристаллизации расплава, заданного фигуративной точкой $1^L=1^S$:



Составы сосуществующих твердых растворов, их количественные соотношения определяют обычным способом, используя свойства барицентрических координат.

Топология представленной на рис. 3.88 диаграммы так же, как и всех выше рассмотренных, определяется G-T-х соотношениями в системе. Не загромождая текст построением всех необходимых изотермических сечений G-х диаграмм приведем только два, отвечающих T_3 (в области субликвидуса) и T_5 в области субсолидуса (рис. 3.89). Нетрудно видеть, что кривая термодинамического потенциала в области пересечения сольвуса имеет такой же вид, как и для случая ликвации и отличается в этой области ($5'-5''$) положительными отклонениями от идеальной G-кривой (см. подробнее выше).

Отметим, что соотношения, представленные на рис. 3.88 распространены в природных гранитах фации небольших глубин. Поскольку для них характерна в субсолидусе область гомогенного полевого шпата (между точками М и d), эти граниты нередко называют гиперсольвусными.

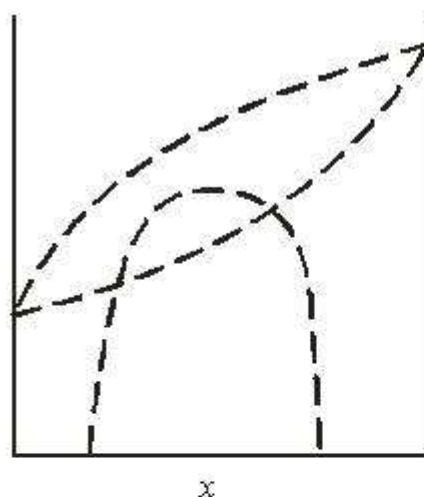
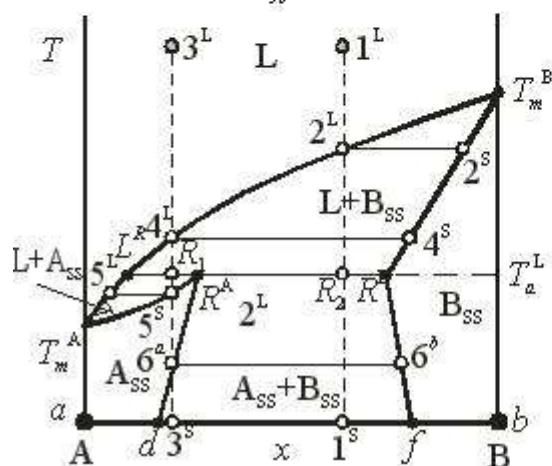


Рис.3.90 T - x диаграмма бинарной системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии и монотонной кривой ликвидуса. Диаграмма твердых растворов с инконгруэнтной реакцией (IV тип по Розебому).



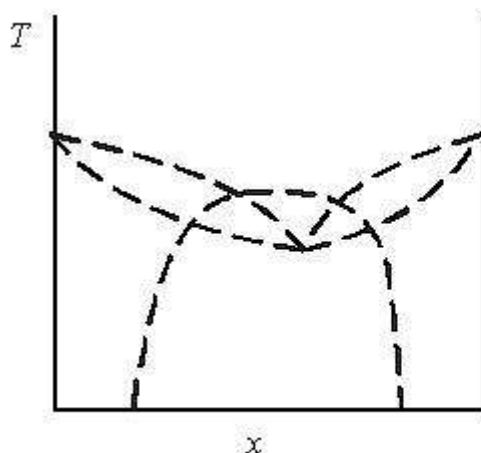
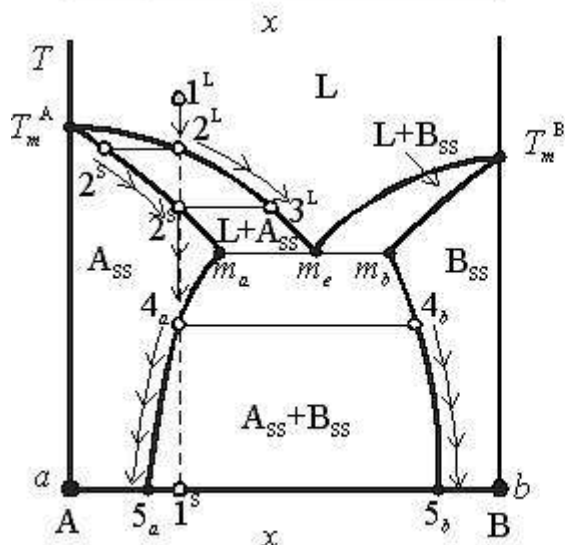


Рис.3.91 T - x диаграмма бинарной системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии и минимумом на кривой ликвидуса. V тип твердых растворов по Розебому - эвтектоидный.

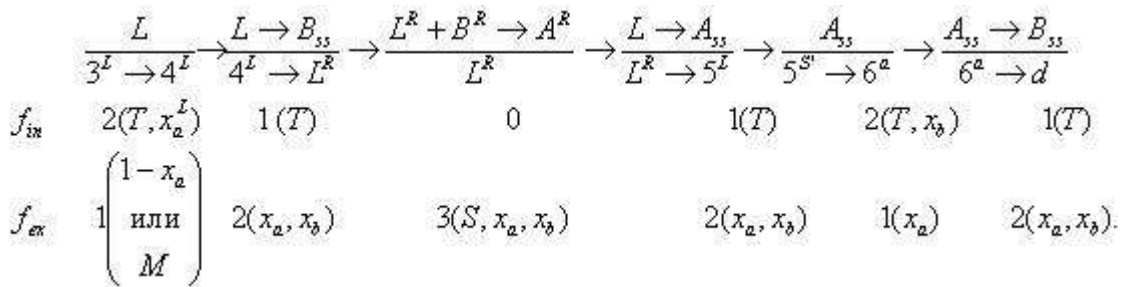


Значительно чаще в природных системах встречаются такие соотношения, когда ограниченная растворимость твердых растворов распространяется на всю область солидуса. Диаграммы состояния таких систем как бы получаются путем пересечения кривых (или поверхностей) сольвуса и солидуса. На рис.3.90 и 3.91 приведены схемы простейших типичных диаграмм состояния такого типа для бинарных систем (они известны как IV и V тип твердых растворов Розебома).

Наиболее сложной является диаграмма IV типа (см. рис.3.90), представляющая диаграмму плавкости с монотонной кривой ликвидуса и инконгруэнтной реакцией $L^R + B^R \rightarrow A^R$. Рассмотрим кристаллизацию и плавление двух фигуративных составов.

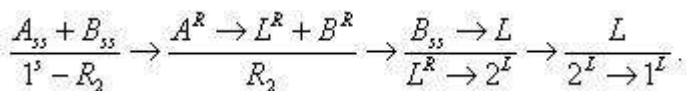
Кристаллизация расплава 3 ($3^L=3^S$) будет происходить по схеме: дивариантное ($n_p=k+1-g=2$) остывание расплава от точки 3^L до точки 4^L . Затем моновариантная кристаллизация $L \rightarrow B_{ss}$ от состава расплава 4^L и равновесного с ним состава твердой фазы 4^S до составов L^R и B^R . В этом состоянии начнется невариантная перитектическая реакция $R^L + R^B \rightarrow R^A$ с образованием фазы AR , состав которой располагается между L^R и B^R . Инконгруэнтная реакция будет продолжаться до исчезновения фазы B^R (поскольку фигуративный состав системы расположен между точками R^L и R^A). После окончания инконгруэнтной реакции в системе осуществляется моновариантная кристаллизация $L \rightarrow A_{ss}$, вплоть до точек $5^L=5^S$, в которой весь расплав будет раскристаллизован. Далее, при понижении температуры от точки 5^S до 6^a система в состоянии субсолидуса представлена одной фазой A_{ss} , и, когда фигуративный состав попадает на кривую сольвуса (точка 6^a), в системе происходит распад твердого раствора на две сосуществующие фазы A_{ss} (точка 6^a) и B_{ss} (точка 6^b).

Краткая схема кристаллизации может быть записана следующим образом (обозначены также факторы состояния):

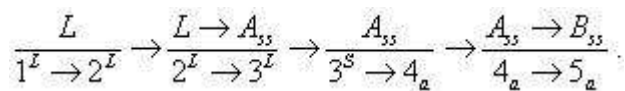


Заметим, что в рассмотренном процессе кристаллизации в отличие от простых эвтектических диаграмм фигуративный состав 3 несколько раз меняет фазовые состояния разной вариантности.

В качестве второго примера проследим изменение фазовых соотношений при плавлении фигуративного состава 1^S . В солидусе (точка 1^S) он сложен двумя фазами A_{ss} (d) и B_{ss} (f). Состояние системы моновариантно, и по мере повышения температуры, двухфазовое состояние системы будет сохраняться с небольшим изменением состава фаз вдоль кривых сольвуса до точки R_2 . В точке R_2 происходит невариантное инконгруэнтное плавление с исчезновением фазы А. Далее по мере нагревания происходит моновариантное плавление фазы В: $B_{ss} \rightarrow L$ вплоть до точки 2^L , в которой весь исходный состав будет представлен расплавом (последние релиты фазы B_{ss} обозначены, как и принято, точкой 2^S). Выше по температуре от точки 2^L до 1^L в системе существует один расплав. Схема плавления:



В качестве другого распространенного типа диаграмм с ограниченной растворимостью в твердом состоянии на рис.3.91 представлена схема диаграммы плавкости твердых растворов с минимумом на кривой ликвидуса ("эвтектоидного типа", **V тип Розебома**). Перекрывание кривых солидуса и сольвуса приводит в этом случае к тому, что в области исходных составов от m_a до m_b кристаллизация расплава заканчивается в точке m_e , как в эвтектической. Вне этой области составов происходит кристаллизация твердого раствора (A_{ss} или B_{ss}) с последующим распадом его (если проекция фигуративной точки состава попадает на сольвус) или без такового. Последовательность кристаллизации расплава, заданного фигуративной точкой 1, отражается следующей схемой:



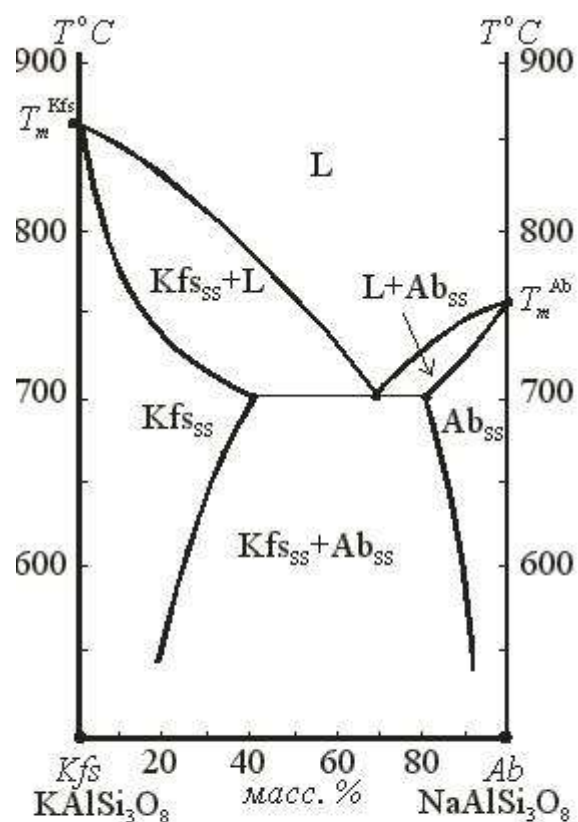


Рис.3.92 T - x диаграмма системы калиевый полевой шпат - альбит при $P=P_{\text{H}_2\text{O}}=5000$ бар. По уточненным данным С.Морзе (Минералы, 1974).

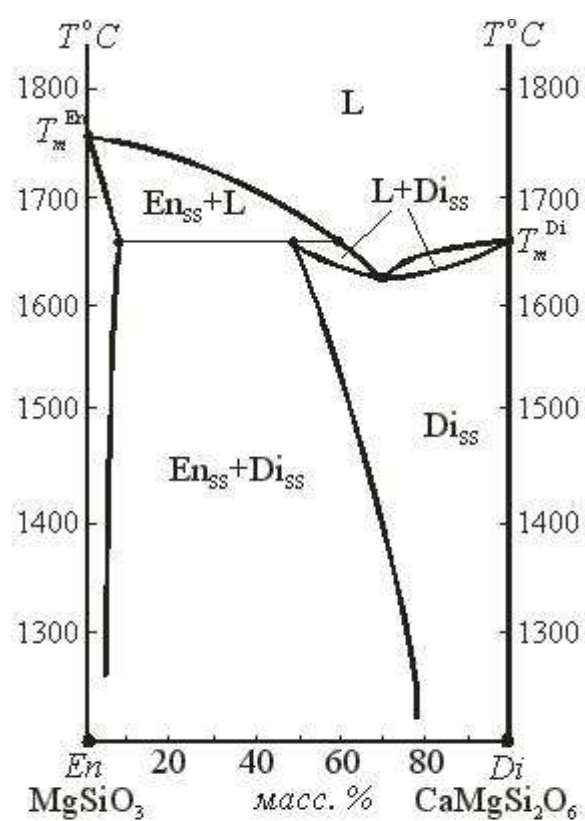
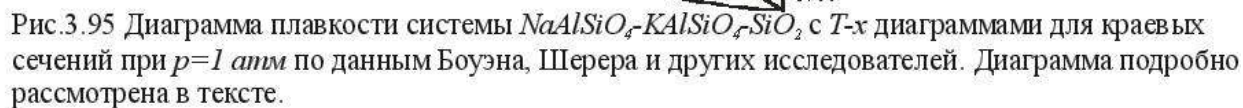


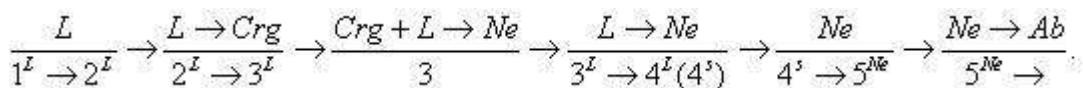
Рис.3.93 T - x диаграмма состояния системы энстатит (MgSiO_3) - диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) при $p=20$ кбар по данным И.Куширо.



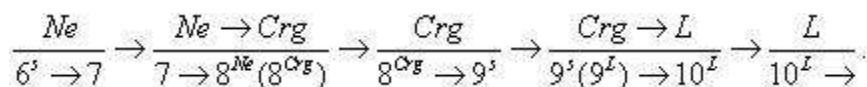
Этот тип диаграмм состояния, который наверное лучше называть эвтектоидным (чтобы не путать с чистой эвтектикой), широко распространен среди природных систем. Уместно напомнить диаграмму альбит-калиевый полевой шпат (рис. 3.88), где области ликвидуса и сольвуса разделены. При повышении давления паров воды температуры ликвидуса уменьшаются, и, при $P=P_{H_2O}=5000$ бар, диаграмма полевых шпатов имеет вид, подобный V типу твердых растворов Розебома (эвтектоидный тип). Соответствующая диаграмма приведена на рис. 3.92. Заметим, что при этих давлениях воды калиевый полевой шпат плавится конгруэнтно.

Рассмотренные диаграммы плавкости бинарных твердых растворов отражают упрощенные типические соотношения. В диаграммах состояния реальных систем они обычно встречаются в комбинации с другими разнообразными фазовыми переходами. В качестве примера на рис.3.93 представлена несколько упрощенная диаграмма бинарной системы энстатит ($MgSiO_3$) - диопсид ($CaMgSi_2O_6$) для давлений 20 кбар (по данным И.Куширо). Нетрудно видеть, что диаграмма состояния представляет собой комбинацию диаграмм твердых растворов IV и III типов. Заметим, что точка минимума на ликвидусе заметно смещена в сторону диопсида, и на диаграмме присутствуют два поля $L + Di_{ss}$, в которых диопсид различается содержанием энстатитовой молекулы. Состав минимума (m) в субсолидусе разлагается на $En + Di$ (показано пунктиром).

Другой пример (рис.3.94) характеризует диаграмму плавкости системы нефелин-альбит, относящуюся к V типу твердых растворов. Особенность этой системы состоит в том, что нефелин имеет более высокотемпературную полиморфную разновидность - карнегеит, также представляющий твердый раствор. Поэтому на диаграмме существует двухфазовая область перехода $Crg=Ne$, где Ne всегда богаче кремнеземом, чем Crg, и реакция $Crg=Ne$ в присутствии расплава протекает по типу перитектической реакции $L + Crg=Ne$. Общая схема кристаллизации расплава, состав которого обозначен фигуративной точкой 1, выглядит следующим образом:



В качестве примера, раскрывающего особенности рассматриваемой диаграммы, на рис. 3.94 показано плавление фигуративного состава 6^S . Схема изменения фазовых соотношений при нагревании выглядит так:



Подробное рассмотрение приведенных схем опущено, поскольку оно повторяло бы рассмотренные выше случаи.

Трехкомпонентные системы, содержащие различные твердые растворы, в том числе и с ограниченной растворимостью, весьма разнообразны, и диаграммы состояния их нередко весьма сложны, требуя детального кропотливого анализа. Здесь в качестве примера рассмотрим относительно простую трехкомпонентную систему с ограниченными твердыми растворами - систему нефелин ($NaAlSiO_4$) - кальсилит ($KAlSiO_4$) - кремнезем (SiO_2). На рис. 3.95 в центре диаграммы расположена Т-х проекция на треугольник составов диаграммы плавкости системы. На диаграмме, как и обычно, нанесены поля ликвидуса, котектические, перитектические линии и линии полиморфных переходов. Для фаз переменного состава $Crg-Ne$ (Na,K) $AlSiO_4$ и $Ks_{\alpha, \beta}$ (K,Na) $AlSiO_4$ показаны предельные

составы более высокотемпературных полиморфов. На диаграмме нанесена также коннода Ab-Kfs, стрелками показано положение минимума в поле твердых растворов щелочных полевых шпатов и пунктирными линиями нанесены изотермы, показывающие, как известно, составы расплавов при данной температуре.

Эта диаграмма имеет сложное строение в области субликвидуса и субсолидуса вследствие существования твердых растворов среди щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов и наличия перитектических и полиморфных переходов. Поэтому на всех сторонах треугольника построены бинарные Т-х диаграммы для соответствующих краевых систем.

Система кремнезем - кальсилит (Ks-KAlSiO_4) представляет бинарную диаграмму с двумя соединениями, одно из которых (лейцит) плавится конгруэнтно, другое (калиевый полевой шпат) инконгруэнтно ($\text{Kfs} \rightarrow \text{L} + \text{Lc}$). Краевые фазы (кремнезем и калиофелит) имеют полиморфные переходы SiO_2 : $\text{Crb}=\text{Tr}$, KAlSiO_4 : $\alpha = \beta$.

Система кремнезем - нефелин имеет соединение альбит, который плавится конгруэнтно в присутствии SiO_2 и обладает незначительной растворимостью нефелиновой молекулы. Часть системы Ab-Ne уже рассмотрена выше и отличается полиморфным переходом твердых растворов карнегеит-нефелин.

Наиболее необычной является система $\text{NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$ (ось Т на диаграмме направлена вниз), которая обладает полной растворимостью в субликвидусе, осложненной серией полиморфных переходов между минералами - твердыми растворами. При температуре $T=T_5$ осуществляется перитектическая реакция $\text{Ks}_\alpha + \text{L} \rightarrow \text{Ks}_\beta$, а при температуре T_4 эвтектическая кристаллизация $\text{L} \rightarrow \text{Crg} + \text{Ks}_\beta$ с последующим моновариантным переходом $\text{Crg} \rightarrow \text{Ne}$. Наконец в области субсолидуса при температуре ниже 1100°C располагается область распада полного твердого раствора на нефелин ($(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$) и кальсилит ($(\text{K,Na})\text{AlSiO}_4$).

Для точного анализа фазовых соотношений в трехкомпонентной системе с твердыми растворами нужны данные по зависимостям составов сосуществующих расплавов и твердых фаз для необходимого и достаточного набора температур и фигуративных составов. Это требует очень трудоемкой и кропотливой экспериментальной работы. Поэтому приходится ограничиваться схематическим определением фазовых соотношений при помощи краевых и других вспомогательных (чаще всего изотермических) сечений.

Особенности кристаллизации и плавления в верхней части диаграммы для составов, расположенных в треугольнике $\text{Ab} + \text{Kfs} + \text{SiO}_2$, рассмотрены выше. Поэтому сосредоточимся на нижней части диаграммы $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSiO}_4$.

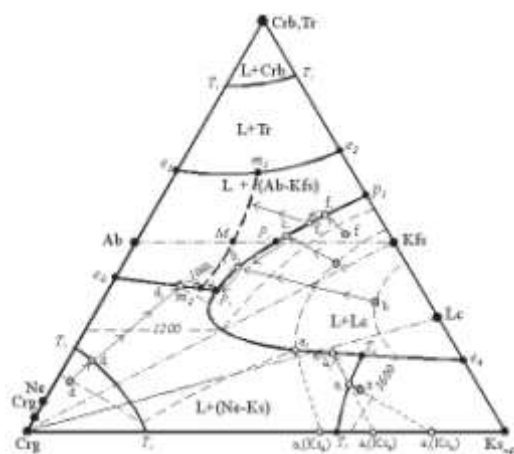


Рис.3.96 Т-х проекция диаграммы $\text{NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4\text{-SiO}_2$. Показаны поля ликвидусов различных фаз из которых Ab-Kfs , $\text{NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$ - твердые растворы разных типов (см.Рис.3.95). Обозначены некоторые изотермы (1600, 1400, 1200, 1060) для которых на Рис.3.97 построены изотермические сечения. Нанесены фигуративные точки составов a, b, c, d, f , и показаны пути их кристаллизации, исчерпывающие разнообразие изменений фазовых соотношений в части диаграммы Ab-Kfs-Ne-Ls .

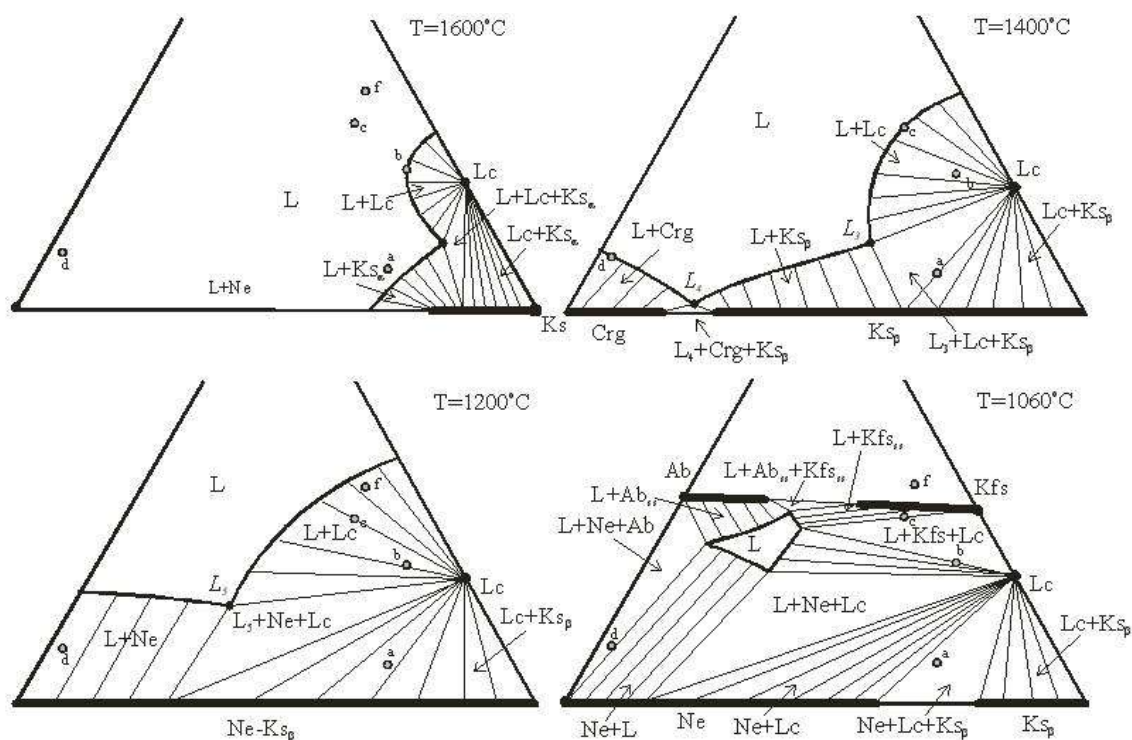


Рис.3.97 Изотермические сечения $T=1600, T=1400, T=1200, T=1060$ диаграммы $\text{NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4\text{-SiO}_2$.

Все разнообразие изменений фазовых соотношений ограничивается при кристаллизации или плавлении фигуративных составов, обозначенных точками a, b, c, d, f , которые нанесены на всех диаграммах: на рис. 3.95, где представлена полная Т-х проекция системы с краевыми бинарными диаграммами, на рис. 3.96, где изображена только Т-х проекция с некоторыми выделенными изотермами (1600, 1400, 1200 и 1060°C), и рис. 3.97, где для этих температур построены изотермические сечения.

Рассмотрим кратко порядок кристаллизации и плавления этих фигуративных составов, акцентируя внимание на особенностях, связанных с минералами переменного состава.

Состав а. Кристаллизация его начнется при температуре около 1550°C, поэтому на изотермическом сечении $T=1600^{\circ}\text{C}$ точка а располагается в поле расплава. При $T \approx 1550^{\circ}\text{C}$ из расплава начнет выделяться высокотемпературная α -фаза кальсилита. Состав ее можно приблизительно определить по краевой диаграмме (см. рис. 3.95) и на рис. 3.96 он обозначен точкой а (Ks_{α}). При кристаллизации состав сосуществующих расплава и фазы Ks_{α} частично изменяется, и, при достижении точки а происходит полиморфный переход перитектического типа $\text{Ks}_{\alpha} + \text{L} \rightarrow \text{Ks}_{\beta}$, где фазы Ks_{α} и Ks_{β} имеют разный состав (их можно определить по краевой диаграмме, состав Ks_{β} показан на рис. 3.96). Полиморфный переход протекает до исчезновения фазы Ks_{α} и далее из расплава будет кристаллизоваться фаза Ks_{β} до достижения в точке а₂ котектической линии, вдоль которой будет происходить котектическая кристаллизация $\text{L} \rightarrow \text{Lc} + \text{Ks}_{\beta}$. Состав кальсилита можно приблизительно определить по краевому сечению $\text{NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$ или построив соответствующие изотермические сечения. На рис. 3.96 показан состав а₃ (Ks_{β}) для изотермы 1400°C. Кристаллизация фигуративного состава а заканчивается на котектической кривой немного ниже температуры 1400°C. Об этом можно судить по температуре исчезновения расплава в краевой системе ($\text{L}_{\text{T4}} \rightarrow \text{Crg} + \text{Ks}_{\beta}$) и по положению точки а - практически на конноде Lc-Ks_{β} .

Точка b расположена в треугольнике составов $\text{Lc} + \text{Ne} + \text{Kfs}$, соответственно ее кристаллизация закончится в перитектической точке P₃. Последовательность кристаллизации: $\text{L} \rightarrow \text{Lc}$ (в поле $\text{L} + \text{Lc}$, от точки b до точки b₁). В точке b₁ начинается перитектическая моновариантная реакция $\text{L}_n + \text{Lc} \rightarrow \text{Kfs} + \text{L}_{n+1}$, которая закончится полной перитектической кристаллизацией $\text{L} + \text{Lc} \rightarrow \text{Kfs} + \text{Ne}$, вплоть до исчерпания расплава.

Точка c расположена в поле $\text{L} + \text{Lc}$ и в треугольнике составов $\text{Kfs} + \text{Ab} + \text{Ne}$, поэтому после кристаллизации лейцита $\text{L} \rightarrow \text{Lc}$, моновариантной перитектической реакции $\text{L}_n + \text{Lc} \rightarrow \text{Kfs} + \text{L}_{n+1}$ в невариантной перитектической точке P₃ реакция $\text{L}_{\text{P2}} + \text{Lc} \rightarrow \text{Kfs} + \text{Ne}$ будет протекать до полного исчезновения лейцита. После этого по линии P₃-m₂ происходит полная раскристаллизация расплава в виде смеси двух фаз твердых растворов щелочных полевых шпатов (Kfs-Ab) и нефелинов (Ne-Ks_{β}).

Точка d, расположенная в поле ликвидуса карнегеита, отличается полиморфным переходом $\text{Crg}=\text{Ne}$ (рассмотренном выше и изображенном в краевом сечении $\text{Crg,Ne} - \text{Crg,Tr}$), кристаллизацией нефелина переменного состава в поле $\text{L} \rightarrow \text{Ne}$ и котектической кристаллизацией двух твердых растворов - щелочных полевых шпатов (Ab-Kfs) и нефелинов ($(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$).

Наконец, кристаллизация фигуративного состава f лишь начинается в этой части системы. После выделения лейцита ($f-f_1$), полного перитектического растворения лейцита $\text{L}_n + \text{Lc} \rightarrow \text{Kfs} + \text{L}_{n+1}$ на пути $f_1 \rightarrow f_2$ (точка f₂ лежит на линии f₂-f-Kfs), кристаллизация завершается в кварц-полевошпатовой части системы.

Для полноты характеристики фазовых отношений на рис. 3.97 представлены изотермические разрезы диаграммы, построенные обычным способом: изотермы на рис. 3.95 показывают составы расплавов, равновесных с твердыми фазами соответствующих моновариантных полей ликвидуса ($n_{\text{T,p}} = k - r = 3 - 2 = 1$); пересечение с котектическими и перитектическими линиями образует невариантные фазовые ассоциации.

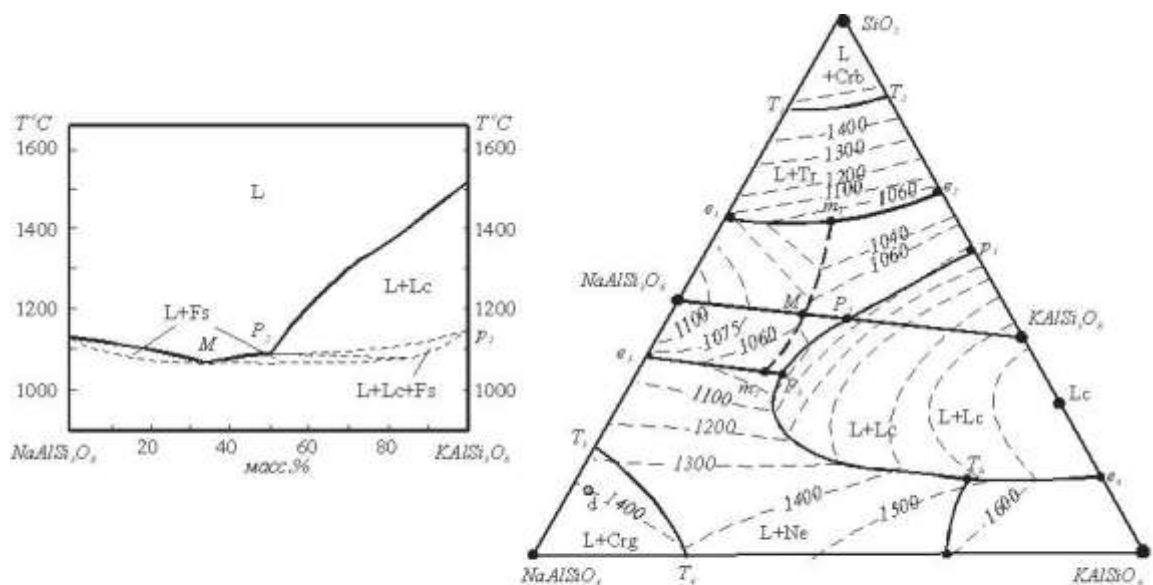


Рис 3.98 Исходная диаграмма системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$ (с экспериментальными точками) по данным Дж.Шраера. I-I - положение изоконцентрационного сечения I-I на диаграмме ($0,7\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $0,3\text{SiO}_2$ - $0,7\text{KAlSi}_3\text{O}_8$, $0,3\text{SiO}_2$). Изоконцентрационное сечение I-I ($0,7\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $0,3\text{SiO}_2$ - $0,7\text{KAlSi}_3\text{O}_8$, $0,3\text{SiO}_2$) диаграммы системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$. Масштаб сечения увеличен по оси составов в 2 раза. См. объяснения в тексте.

Как уже отмечалось, построение диаграмм плавкости тройных систем с минералами - твердыми растворами требует кропотливых и детальных исследований. В качестве примера на рис. 3.98 приведена диаграмма этой системы, изученной Дж.Шерером, на которой обозначено исходное множество изученных экспериментальных точек (см. Белянкин и др., 1964, по Schairer, 1950). Используя метод изоконцентрационных сечений число экспериментов можно было бы сократить без существенного ухудшения диаграммы, но с потерей некоторой информации по составу сосуществующих твердых растворов. Однако более подробное рассмотрение этих вопросов придется опустить, придерживаясь принятого объема книги.

Рассмотренная диаграмма имеет важнейшее петрологическое значение. Установлено, что при увеличении давления паров воды поле инконгруэнтного плавления калиевого полевого шпата сокращается, и при давлении более 2,7 кбар ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,7$ кбар), калиевый полевой шпат плавится конгруэнтно. В этом случае коннода Ab-Kfs становится термальным барьером, определяющим кварцосодержание и фельдшпатоидные парагенезисы системы, или, иначе говоря, разделяющим гранитоидные и щелочные породы (переход типа $f \rightarrow f_1 \rightarrow f_2 \rightarrow \text{Fsp} + \text{Q}$ с первоначальной кристаллизацией и последующим инконгруэнтным растворением Lc становится невозможным). Эта диаграмма раскрывает также условия образования "псевдолейцитовых пород" (в которых лейцит замещен агрегатом Ne + Kfs, что происходит при кристаллизации состава c) и другие особенности состава и структуры щелочных и переходных пород. Подробнее эти вопросы рассматриваются в курсах петрологии.

Влияние различных факторов на состояние диаграмм плавкости

Условия плавления и кристаллизации веществ зависят от многих причин. Кроме индивидуальных свойств веществ решающее значение имеют: а) кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах; б) давление; в) содержание летучих, и в первую

очередь воды, в расплавах и их активность (фугитивность) при вполне подвижном поведении во время процессов кристаллизации; г) химические потенциалы (активности) других вполне подвижных компонентов магмы. Все эти факторы отражаются на содержании и строении диаграмм плавкости, определяющих фазовые соотношения при кристаллизации расплавов. Кроме того, следует иметь в виду, что кристаллизация природных расплавов всегда протекает в условиях, лишь приближающихся к равновесным. Поэтому на состав и строение магматических пород существенное влияние оказывают: д) кинетические параметры, определяющие отклонения от равновесных соотношений, выражаемых рассматриваемыми диаграммами состояния. Обратимся к краткому обсуждению влияния отмеченных факторов.

Кислотно-основные взаимодействия компонентов в расплавах

Несмотря на большое разнообразие минеральных, структурных и текстурных типов изверженных горных пород, химический состав их достаточно однороден. Если не принимать во внимание редкие образования, такие как карбонатиты или некоторые рудные обособления, магматическое происхождение которых отдельными исследователями оспаривается, то все остальные изверженные горные породы практически сложены десятью - двенадцатью элементами, содержание которых в оксидах располагается в пределах SiO_2 31-76%, Al_2O_3 0,5-28%, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,8-16%, CaO 0,3-16%, MgO 0,3-46%, Na_2O 0,1-16%, K_2O 0,05-9%, TiO_2 0,1-5%, H_2O 0,1-6%. Остальные компоненты, из которых более существенны P_2O_5 , MnO , присутствуют обычно в количествах меньше одного процента. Таким образом, основа, базис расплава является кремнекислородным и алюмокремнекислородным, к которому в различных количествах добавляется небольшое число других петрогенных компонентов. Этим определяются свойства и особенности строения магматических расплавов.

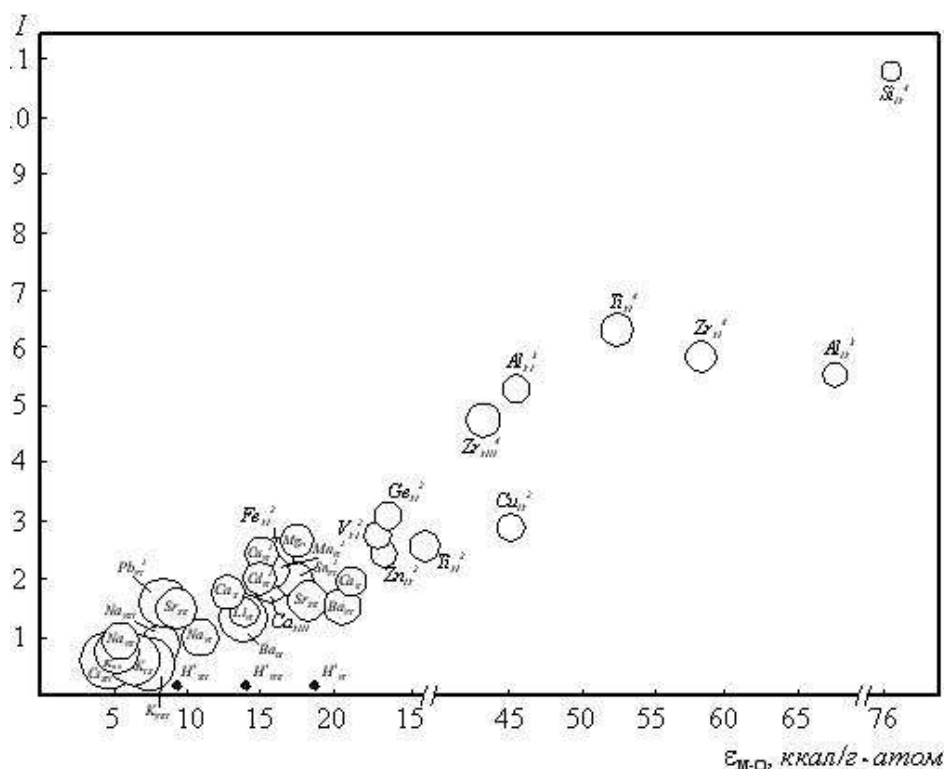


Рис.3.99. Ионные потенциалы (I) и энергия связи с кислородом ($\epsilon_{\text{Me-O}}$) некоторых главных петрогенных элементов. Римскими цифрами обозначено координационное число, арабскими - заряд иона, радиус круга, в котором заключен символ элемента, отражает радиус иона.

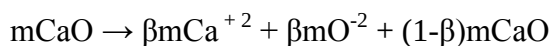
Вследствие существенно кислородной основы расплавов структурное положение, форма существования и кислотно-основные свойства компонентов в силикатных расплавах определяются главным образом характером и энергией связи их с кислородом. Количественную характеристику можно получить из величины энергии связи ϵ , которая представляет энергию диссоциации D , отнесенную к координационному числу N : $\epsilon = D / N$. Для качественной характеристики можно воспользоваться величиной ионного потенциала $I = z / r$, где z , r - заряд и радиус иона. На диаграмме (рис.3.99) сопоставлены энергии связи (ϵ_{M-O}) и ионные потенциалы некоторых важнейших петрогенных элементов и размером кружка показаны размеры иона.

Кислотными свойствами в расплавах обладают элементы, имеющие значительный ионный потенциал (6 и более) и высокую энергию связи с кислородом (более 50-60 ккал/г·атом на одну связь). Эти элементы, присоединяя кислород, образуют в расплаве различные комплексные анионы с существенной долей ковалентной связи и вследствие поляризации обладают высокой способностью к образованию полимерных анионных группировок. К таким элементам (см. рис. 3.99), относятся кремний, фосфор, бор, цирконий и некоторые другие. Диссоциация кислотных окислов в расплаве может быть представлена следующей схемой:



где m - число молей растворенного компонента, α - степень его диссоциации.

Основными свойствами в расплаве обладают элементы, имеющие малый ионный потенциал (менее 3) и невысокие энергии связи с кислородом (менее 30 ккал/г·атом). Основные компоненты образуют в расплаве свободные (или комплексные) катионы. К ним относятся щелочные металлы, кальций, магний и т.д. Диссоциация основного окисла может быть представлена схемой:



где m и β - также число молей и степень диссоциации.

Наконец, элементы, характеризующиеся промежуточными значениями ионных потенциалов (3-6) и энергией связи с кислородом (40-60 ккал/г·атом) имеют амфотерные свойства, проявляя себя как кислотные или основные компоненты в зависимости от общей кислотности расплава. К амфотерным компонентам относятся алюминий, трехвалентное железо, хром и др.

Кроме рассмотренных следует выделить еще одну группу компонентов расплава, к которой относятся кислород, сера, хлор, фтор и им подобные. Эти компоненты образуют анионы, отличающиеся высокой поляризуемостью, которая растет с увеличением радиуса и заряда иона, и присутствуют в расплаве в виде простых или комплексных анионных групп. Особое значение имеет растворенная форма воды, обсуждению которой мы уделим специальное внимание.

Кислотность - основность силикатных расплавов принято выражать через концентрацию или активность свободных анионов кислорода ($pO = \lg a_{O^{-2}}$), которая будет тем больше, чем выше основность расплава⁵. Тогда выражение зависимости активности

кислотных и основных компонентов расплава может быть найдено из уравнения изотермо-изобарического потенциала путем перекрестного дифференцирования соответствующих членов. В таком случае имеем

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_{O^{2-}}} = - \frac{\partial m_{O^{2-}}}{\partial m_i} \quad (3.27)$$

или, заменяя частные производные обыкновенными и конечными приращениями, а также раскрывая значение $d\mu$, получим

$$(3.28)$$

где $\Delta m_{O^{2-}}$ и Δm_i - изменение масс соответствующих компонентов, или, что то же, число молей компонентов, принимающих участие в реакции. Для кислотного компонента а в соответствии с приведенным уравнением диссоциации в расплаве имеем $\Delta m_i = m_a$ и $\Delta m_{O^{2-}} = - \alpha m_{O^{2-}}$. Для основного компонента b соответственно $\Delta m_i = m_b$ и $\Delta m_{O^{2-}} = - \beta m_{O^{2-}}$, где, напомним, α и β - степени диссоциации кислотного и основного компонентов.

В результате получим соотношения:

$$\frac{d \ln a_a}{d \ln a_{O^{2-}}} = -\alpha \quad \text{для кислотного компонента} \quad (3.29)$$

и

$$\frac{d \ln a_b}{d \ln a_{O^{2-}}} = \beta \quad \text{для основного компонента.} \quad (3.30)$$

Согласно уравнениям (3.29) и (3.30) увеличение основности расплава (увеличение) вызывает уменьшение активности кислотных компонентов и увеличение активности основных компонентов, причем это воздействие тем значительнее, чем сильнее (чем более диссоциирован) соответствующий кислотный или основной компонент. В свою очередь, как следует из уравнений Шредера $dT = RT d \ln a_i / \Delta S$ и Ван-Лаара $dT = RT d \ln(a_i^L / a_i^S) / \Delta S$ изменение активностей компонентов приведет к изменению температур их плавления и, следовательно, положения линий и полей ликвидуса в многокомпонентных расплавах. В этом и выражается внутреннее взаимное кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах.

Вскрывая более глубоко существо кислотно-основного взаимодействия компонентов

$$\frac{d \ln(\gamma_i \cdot C_i)}{d \ln a_{O^{2-}}} = \frac{d \ln \gamma_i + d \ln C_i}{d \ln a_{O^{2-}}} = \pm(\alpha, \beta)$$

уравнение (3.28) лучше представить в виде и, приняв концентрацию компонента C_i постоянной, получим зависимости коэффициентов активности от основности расплава:

$$\frac{d \ln \gamma_a}{d \ln a_{O^{2-}}} = -\alpha \quad \text{для кислотного компонента} \quad (3.31)$$

и

$$\frac{d \ln \gamma_b}{d \ln a_{O^{2-}}} = \beta \quad (3.32)$$

для основного компонента.

Кисотно-основное взаимодействие происходит вследствие отклонений поведения компонентов от идеального режима и, будучи выраженным через коэффициенты активности, предполагает сложную зависимость его от различных параметров системы. Выше уже упоминалось, что γ_i зависит от температуры, давления, состава расплава и форм нахождения частиц в расплаве. Исследования в этих направлениях составляют одну из серьезных задач современной физико-химии расплавов.

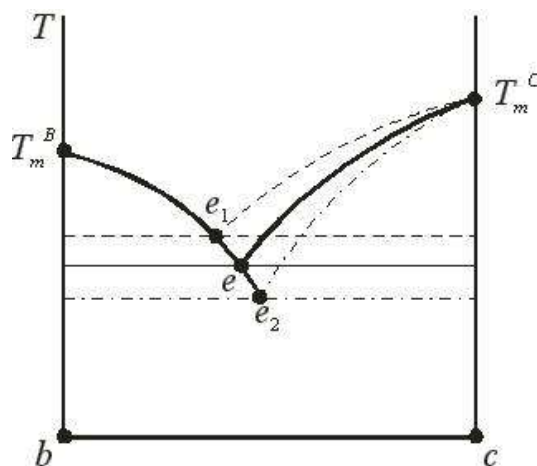


Рис.3.100. Изменение температуры плавления фазы C (ликвидуса) и эвтектических соотношений BC при кислотно-основном взаимодействии.

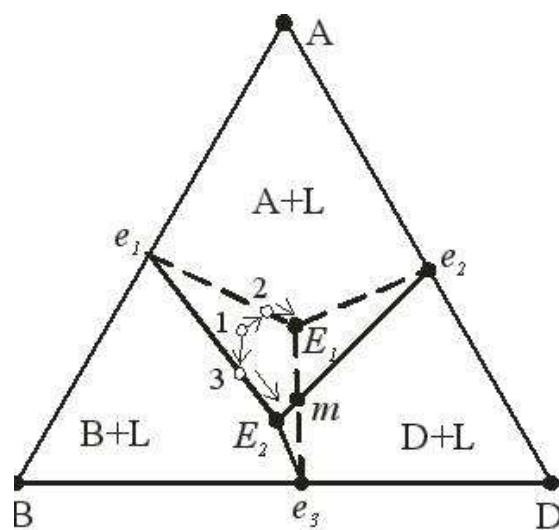


рис.3.101. Схема изменения положения котектических линий и эвтектической точки при кислотно-основном взаимодействии в трехкомпонентном расплаве

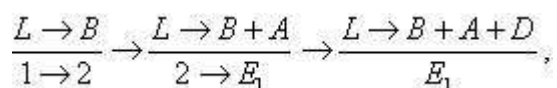
Рассмотрим графическое отражение кислотно-основного взаимодействия в строении диаграмм плавкости простейших бинарной и тройной систем. На рис. 3.100 приведена Т-х диаграмма плавкости бинарной двухфазовой системы, где представлены следующие соотношения. Точкой e обозначено положение эвтектики для условий, когда кислотно-основное взаимодействие в системе отсутствует. Точка e_1 и кривая ликвидуса $e_1T_m^C$ отражает случай, когда компонент b повышает активность компонента c . Напротив точка e_2 и ликвидус $e_2T_m^C$ фиксируют понижение активности компонента c под воздействием компонента b . Нетрудно видеть, что повышение активности компонента c вызывает повышение температуры ликвидуса $e_1T_m^C$, расширение области кристаллизации фазы C (заметим, что эффект этот увеличивается с добавлением компонента b), вызывает повышение температуры e_1 и сдвигает эвтектический состав в сторону, противоположную от состава C (т.е. уменьшает содержание c в эвтектике). Понижение активности c приводит к противоположным изменениям: понижению температуры $e_2T_m^C$, уменьшению поля кристаллизации фазы C , уменьшению Te_2 и увеличению содержания c в эвтектике e_2 . Для упрощения диаграммы обратное влияние компонента c на компонент b на диаграмме не показано.

Рассмотрим теперь кислотно-основное взаимодействие компонентов в трехкомпонентной системе. Поясним его следующим примером (рис.3.28). Пусть к бинарной системе, сложенной однокомпонентными фазами A и B и кристаллизующейся по схеме простой эвтектики, добавляется третья однокомпонентная фаза D , также образующая с ними эвтектические соотношения. При отсутствии кислотно-основного взаимодействия прибавление третьего компонента будет уменьшать мольные доли компонентов, находящихся в эвтектике, без изменения их соотношений и вызывать понижение температуры бинарной эвтектики. Совокупность бинарных эвтектик по мере возрастания

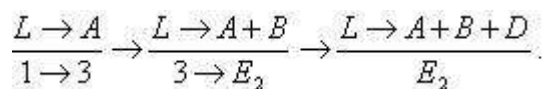
мольной доли третьего компонента образует, как известно, котектическую линию e_1E_1 , которая направлена на вершину третьего компонента, образующего фазу D 6.

Иные соотношения устанавливаются при кислотно-основном взаимодействии компонентов. Пусть в том же примере компонент В более основной, компонент А более кислотный и D самый кислотный компонент. В этом случае, согласно принципу кислотно-основного взаимодействия и в соответствии с общей термодинамической зависимостью добавление кислотного компонента D будет повышать активность и температуру плавления более кислотного компонента А, и напротив, понижать активность и температуру плавления более основного компонента В в трехкомпонентном расплаве. Это взаимодействие приведет к смещению котектической линии в направлении от вершины А, расширяя поле кристаллизации А, причем все большему по мере увеличения содержания D (до положения e_1E_2 , как показано на рис. 3.101). Аналогичным образом можно рассмотреть влияние основного компонента В на кристаллизацию компонента А и более кислотного компонента D, которое приведет к перемещению котектической линии в направлении вершины D (до положения e_2E_2 , как показано на рис. 3.101). В результате кислотно-основного взаимодействия всех компонентов произойдет существенное расширение поля кристаллизации среднего по основности компонента А, изменение котектических и эвтектических составов и для определенных составов (в многоугольнике $e_1E_1 e_2E_2 e_3m$) - изменение последовательности кристаллизации минералов. Для одного и того же исходного состава, обозначенного фигуративной точкой 1, схема кристаллизации:

а) при отсутствии кислотно-основного взаимодействия:



б) при кислотно-основном взаимодействии:



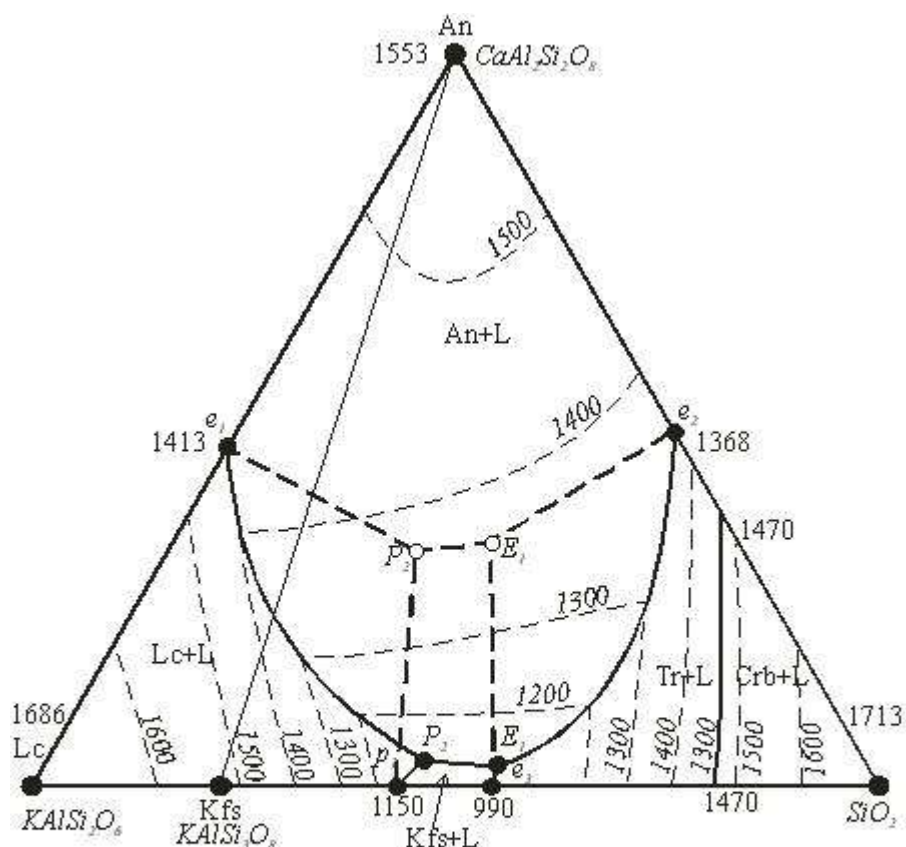


Рис.3.102. Диаграмма плавления системы лейцит ($KAlSi_3O_8$) - анортит ($CaAl_2Si_2O_8$) - кремнезем (SiO_2) при $p=1$ атм по данным Шредера и Боуэна. Пунктиром показано положение котектических, перетектических и эвтектических составов при отсутствии кислотно-основного взаимодействия компонентов.

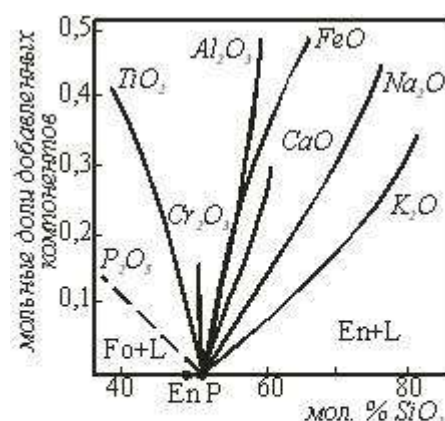


Рис.3.103. Изменение положения перитектических линий в зависимости от основности добавляемых оксидов по данным Х.Куширо.

Таким образом, в результате кислотно-основного взаимодействия компонентов происходит изменение температур плавления фаз, изменение полей и последовательности кристаллизации фаз, изменение эвтектических, котектических и перитектических составов. Естественно, что кислотно-основное взаимодействие существенно влияет на строение диаграмм плавления. Оно отражено и на рассмотренных выше диаграммах состояния систем. В качестве еще одного яркого примера на рис.3.102 приведена

проекция Т-х диаграммы системы лейцит-анортит-кремнезем. Резко выделяется гипертрофированное по размерам поле кристаллизации среднего по основности анортита. Для сравнения на диаграмме пунктиром показано, какое строение она могла бы иметь при отсутствии кислотно-основного взаимодействия компонентов.

Наглядный пример влияния "основности" добавляемых компонентов на положение котектических и перитектических линий можно видеть из экспериментальной диаграммы, приведенной на рис.3.103. На диаграмме, построенной на основании серии экспериментов, сопоставлено положение перитектических линий, образующихся при добавлении к перитектике форстерит + L=энстатит таких компонентов, как K₂O, Na₂O, CaO, FeO, Al₂O₃, TiO₂ и P₂O₅ (относительная мольная доля добавленных компонентов отложена по ординате, на абсциссе показаны мол. % SiO₂ и фигуративные точки (P) и энстатита). Нетрудно видеть, что по мере увеличения основности добавляемого оксида Al₂O₃ < FeO < CaO < Na₂O < K₂O перитектическая линия сдвигается в область более кремнеземистых составов и поле кристаллизации более основного минерала - форстерита расширяется. Напротив, при добавлении кислотных оксидов Cr₂O₃ < TiO₂ < P₂O₅ происходит расширение поля кристаллизации более кислотного минерала - энстатита и моновариантная линия (LFoEn) смещается в сторону менее кремнеземистых составов тем существенней, чем "кислотней" добавленный оксид. Отметим, что увеличение количества добавленного оксида усиливает кислотно-основное взаимодействие. При этом может измениться характер реакции, проходящей на моновариантной линии: если кривые, расположенные правее перитектической линии с FeO, остаются на всем протяжении перитектическими (Fo + L → En), то моновариантные линии с TiO₂ и тем более с P₂O₅ после пересечения соответствующих коннод становятся котектическими (подробное изложение схемы характера плавления было сделано выше).

Кислотно-основное взаимодействие в расплавах определяется, как было показано, видом и степенью диссоциации компонентов в расплаве. И если для простых оксидов эти соотношения выявляются сравнительно легко, то значительно сложнее ситуация возникает при растворении в расплавах многокомпонентных фаз, которые могут образовывать в расплаве разнообразные частицы - от квазимолекулярных и кластерных образований до оксидных растворов. Поэтому строение диаграмм плавления определяется структурой и свойствами расплавов в области ликвидуса и субликвидуса. Ниже кратко рассмотрены особенности строения расплавов.

Для понимания и предсказания эффекта кислотно-основного взаимодействия существенное значение имеет представление о кислотности или основности соответствующих соединений. Если для оксидов определение их относительной кислотной или основной силы вполне решаемая задача (по величине энергии связи с кислородом и по степени диссоциации оксида в расплаве), то для установления кислотности или основности минералов - молекул сложного состава приходится прибегать к косвенным оценкам 7. В качестве меры относительных кислотно-основных свойств минералов может быть предложен (Жариков 1967, 1982) условный потенциал ионизации (у). Условный потенциал ионизации представляет общую энергетическую характеристику минерала или соединения, вычисляемую как сумма средних потенциалов ионизации катионов (Y_к) до той валентности, в которой катионы существуют в соединениях, сложенная с суммой средних сродств к электрону анионов (E_а) причем общая сумма отнесена к одному иону

$$y = \frac{\sum n_k Y_k + \sum n_a E_a}{\sum n_k + \sum n_a} \text{ (ккал/г. атом)} \quad (3.33)$$

Условный потенциал ионизации представляет парциальную энергию, которую нужно затратить для ионизации нейтральных элементов и молекул, входящих в состав соединения или минерала, до ионов того вида и валентности, в которых они находятся в соединении или минерале. И поскольку, согласно обобщенной теории кислотности Льюиса, энергия связи с электроном отражает кислотные свойства элементов, то условный показатель ионизации также служит показателем кислотности: **чем больше величина условного потенциала ионизации, тем более "кислотным" является данный минерал или соединение.**

Поскольку для большинства комплексных кислородных анионов неорганических кислот величины сродства к электрону не определены, было показано, что вполне приемлемо рассчитать условные потенциалы ионизации силикатов, алюмосиликатов, боратов, фосфатов и подобных соединений так же, как и оксидов - при диссоциации до аниона кислорода ($E_{O^{-2}} = 43-45$, принято 44 ккал/г·атом). Тогда схема расчета, например:

$$\begin{aligned}
 & \text{для форстерита (Mg}_2\text{SiO}_4\text{)} \\
 Y_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} &= \frac{2Y_{\text{Mg}^{+2}} + Y_{\text{Si}^{+2}} + 4E_{O^{-2}}}{7} = \frac{2 \cdot 261,6 + 592 + 4 \cdot 44}{7} = 184,5 \text{ ккал/г·атом,} \\
 & \text{для ортоклаза (KAlSi}_3\text{O}_8\text{)} \\
 Y_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} &= \frac{Y_{\text{K}^{+1}} + Y_{\text{Al}^{+3}} + 3 \cdot Y_{\text{Si}^{+2}} + 8 \cdot E_{O^{-2}}}{13} = \frac{100,1 + 408,7 + 3 \cdot 592 + 8 \cdot 44}{13} = 202,8 \text{ ккал/г·атом,} \\
 & \text{и для кварца (SiO}_2\text{)} \\
 Y_{\text{SiO}_2} &= \frac{Y_{\text{Si}^{+2}} + 2 \cdot E_{O^{-2}}}{3} = \frac{592 + 2 \cdot 44}{3} = 226,7 \text{ ккал/г·атом.}
 \end{aligned}$$

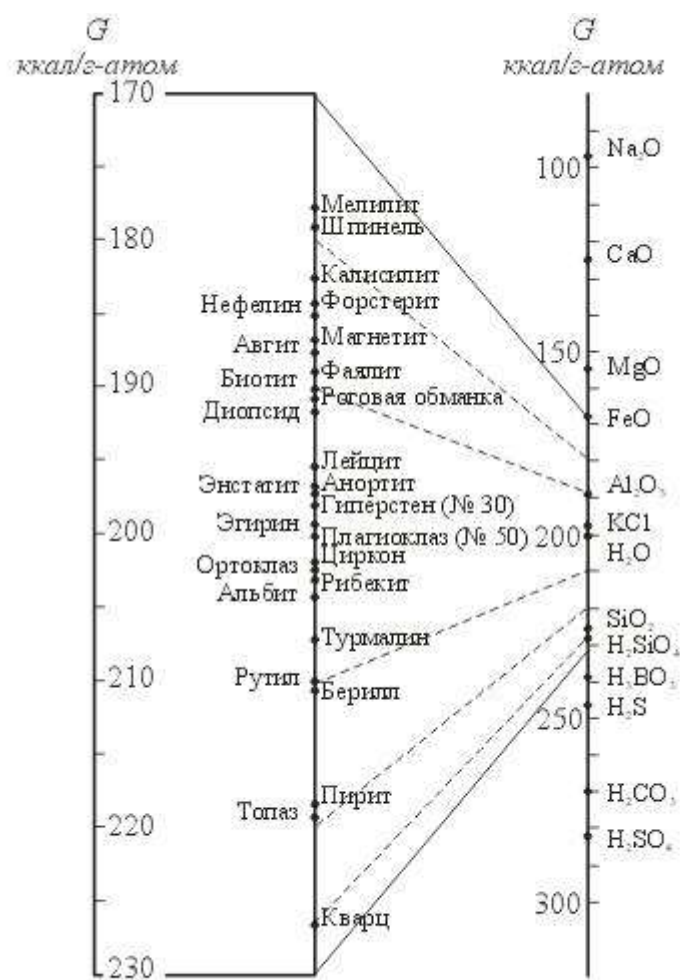


Рис.3.104. Условные потенциалы ионизации некоторых минералов и соединений.

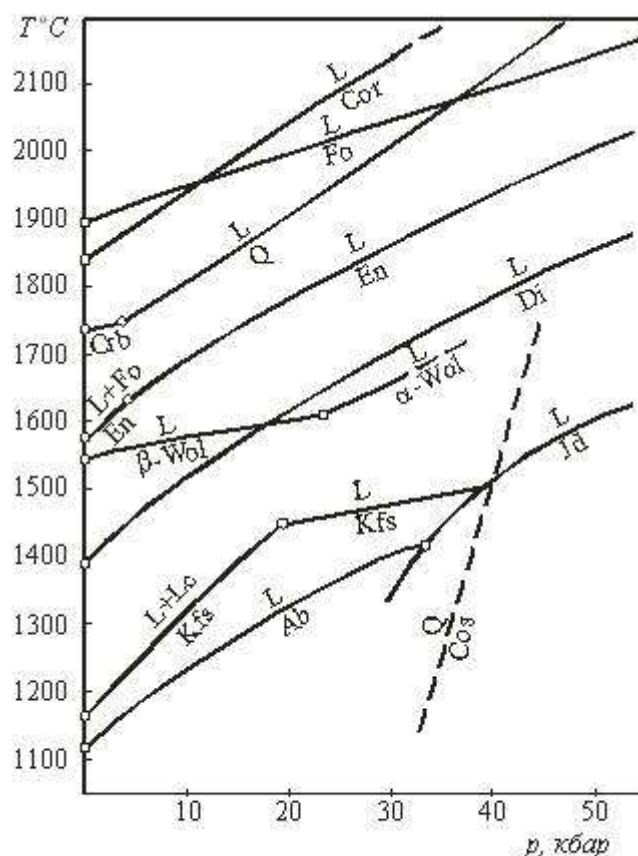


Рис. 3.105. Зависимость температуры плавления некоторых минералов от статического давления.

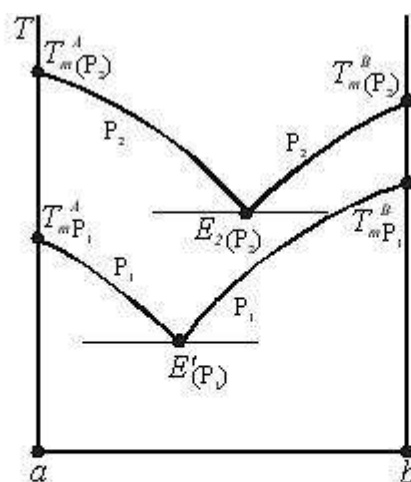


Рис.3.106. Влияние давления ($p_2 > p_1$) на температуры плавления фаз, их

ликвидусы и положение эвтектики при условии - $\left(\frac{dT}{dp}\right)^A > \left(\frac{dT}{dp}\right)^B$

На рис.3.104 показана относительная кислотность некоторых породообразующих минералов, выраженная в величинах их условных потенциалов ионизации (y). Здесь же, для сравнения величин, приведены условные потенциалы ионизации известных оксидов солей и кислот. Графики наглядны и не требуют дополнительных пояснений.

Влияние давления

Влияние давления на условия плавления и кристаллизации минералов определяется общей термодинамической зависимостью, выражаемой уравнением Клаузиуса-Клайперона (2.178):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{V^L - V^S}{S^L - S^S}$$

где V^L - объем компонента в расплаве, V^S - объем в твердой фазе, S^L , H^L и S^S , H^S - энтропия и энтальпия в жидкой и твердой фазах. И числитель, и знаменатель в условиях несверхбольших давлений всегда положительны, соответственно повышение давления вызывает повышение температуры плавления минералов. Величина dT / dp имеет различное значение для разных минералов в пределах (обычно от 0, 0036 до 0, 030 град/атм). Для некоторых минералов dT / dp существенно изменяется с давлением. На рис.3.105 показаны Т-р зависимости плавления некоторых минералов.

Различная зависимость температуры плавления от давления приводит также к существенному **изменению котектических и эвтектических соотношений в расплавах**: пусть, например, в бинарной системе (a,b) с эвтектикой $(dT / dp)^A > (dT / dp)^B$, тогда при возрастании давления температура плавления А и температура ликвидуса L + А будут повышаться более существенно, чем для фазы В. Вследствие этого, как показано на рис.3.106, эвтектическая точка сдвигается в направлении фазы В с меньшим dT / dp . Температура эвтектики также повышается. Нетрудно вывести общее правило: при повышении давления эвтектические и котектические составы обогащаются фазами с меньшими dT / dp . В качестве примера ниже приведена диаграмма системы диопсид-анортит (см. рис. 3.113), где показана эвтектика при $p=1$ бар с содержанием 42 вес.% анортита и 56 вес.% диопсида, и эвтектика при $p=20$ кбар (по данным Х. Иодера и Ф. Бойда), содержащая уже 68 вес. анортита и 32 вес.% диопсида). Число подобных примеров легко умножить, поскольку изменение положения эвтектических и котектических состояний при возрастании (или уменьшении) давления - общая закономерность строения диаграмм плавокости (при понижении давления эвтектические и котектические составы обогащаются компонентами с большими dT / dp). Отмеченная зависимость имеет существенное значение для характеристики давлений и соответственно глубин кристаллизации магм.

G-потенциал любой фазы зависит, как видно, от температуры, давления и активности соответствующих компонентов:

$$dG = -S^A dT + V^A dp + \sum_a^i \mu_i dm_a \quad (2.32)$$

При этом важно заметить, что от давления G-потенциал зависит непосредственно через величины объемов фаз и косвенно через энтропии, поскольку температура плавления (или кристаллизации) фаз зависит от давления, а энтропия, в свою очередь - функция температуры. Различная зависимость этих термодинамических характеристик от давления, присущая разным минералам, приводит в ряде случаев к изменению характера плавления минералов - инконгруэнтного на конгруэнтное и наоборот. Можно привести несколько примеров среди распространенных порообразующих минералов. Энстатит в сухих системах, по данным Ф. Бойда и Дж. Ингланда, при давлении свыше 3, 7 кбар плавится уже конгруэнтно. Калиевый полевой шпат при высоких давлениях (около 20

кбар) также характеризуется конгруэнтным плавлением. Напротив, плагиоклазы при высоких давлениях обладают инконгруэнтным плавлением: по данным Ф. Бойда, анортит плавится инконгруэнтно ($An \rightarrow L + Cor$), начиная с давлений около 12 кбар. Плагиоклазы промежуточного состава, соответственно, при больших давлениях, вплоть до давления 33 кбар, при котором инконгруэнтно плавится альбит (по реакции альбит $\rightarrow$ расплав + жадеит).

Возрастание давления приводит к существенному увеличению взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Многие минералы, которые при малых давлениях рассматриваются как минералы постоянного состава, при высоких и особенно при сверхвысоких давлениях оказываются минералами - твердыми растворами. Особенно показательны в этом отношении пироксены. В то время, как при малых давлениях энстатит, например, практически не содержит глинозема, при давлениях 20 кбар содержание Al_2O_3 в нем может достигать 14-19 вес.%). Экспериментальные исследования по кристаллизации базальтов, проведенные нами при 35 и 45 кбарах (Жариков и др. 1974, 1975) показали, что базальтовый расплав в этих условиях кристаллизуется в единственную фазу, представленную пироксеном очень сложного состава, и лишь при остывании, в субсолидусе, превращается в эклогитовый парагенезис пироксен + гранат.

При сверхвысоких давлениях, отвечающих условиям верхней мантии (40-60 км - 450-600 км, где $p=15-20 - 120-200$ кбар) и переходной зоны (450-600 км, где $p=120-200 - 280-370$ кбар), характерны переходы от обычных для исходной мантии фаз (оливины, клинопироксены, ортопироксены, гранаты) в их полиморфные модификации большей плотности, обозначаемые как фазы высоких давлений.

Отмеченные особенности влияния давления на состав и условия плавления минералов, несомненно, имеют первостепенное значение для понимания условий образования магматических пород.

Влияние давления в изотермических условиях может быть рассмотрено путем построения p - x диаграмм, имеющих топологическую структуру, подобную T - x диаграммам. Покажем это на примере бинарной системы с фазами постоянного состава. Уравнение поверхности термодинамического потенциала в p - x параметрах имеет вид:

$$dG = Vdp + \mu_a dx_a + \mu_b dx_b \quad (3.34)$$

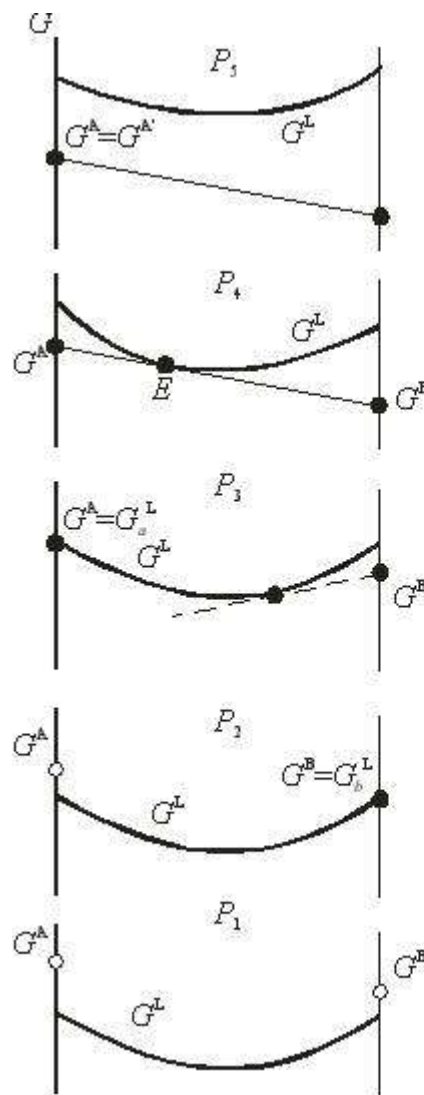


Рис.3.107. G - x диаграмма (изобарические сечения G - p - x диаграммы) и p - x диаграмма для системы с бинарной эвтектикой фаз постоянного состава $p_1 < p_2 < p_3 < p_4 < p_5$, $T = \text{const.}$

Пусть при каких-то малых p во всем диапазоне составов устойчив расплав. В таком случае (рис.3.107) при давлении p_1 термодинамический потенциал расплава G^L имеет меньшее значение, чем сумма термодинамических потенциалов фаз А и В во всем интервале составов. При повышении давления термодинамический потенциал всех фаз возрастает, причем для расплава существеннее, поскольку объем компонентов в расплаве, как правило, больше, чем в твердом состоянии (положительный объемный эффект плавления силикатов обычно составляет около 6%). При повышении давления до p_2 в результате окажется, что $G_b^L = G^B$ и из расплава начнет кристаллизоваться твердая фаза В. По мере дальнейшего повышения давления, например, при p_3 и $G_a^L = G^A$, из расплава соответствующего состава начнет кристаллизоваться фаза А. Для любого p субликвидуса легко определить состав сосуществующего расплава, проведя из G^A или G^B (как это сделано на рис.3.107 для p_3) касательную к кривой G^L . Точка касания, спроектированная на ось составов, обозначит состав сосуществующего расплава. Продолжив касательную до пересечения с осями ординат, получим значение химических потенциалов компонентов. В условиях равновесия двух фаз всегда $\mu_b^B = \mu_b^L$ и $d\mu_b^B = d\mu_b^L$. Тогда, подставляя значение $d\mu$ в зависимости от p и x ($T = \text{const}$), получим уравнения ликвидуса в координатах p - x :

$$\frac{d \ln a_b^L}{dp} = \frac{V_b^L - V^B}{RT} \quad (3.35)$$

или

$$d \ln x_b^L = -\frac{V_b^L - V^B}{RT} dp - d \ln \gamma_b^L \quad (3.36)$$

и для идеальных условий

$$d \ln x_b^L = -\frac{V_b^L - V^B}{RT} dp \quad (3.37)$$

которые однотипны с рассмотренным выше уравнением Шредера, но показывают зависимость состава расплава от давления: увеличение давления вызывает уменьшение мольной доли компонента в расплаве (для всех компонентов, у которых $V^L > V^B$).

Вследствие этого при увеличении давления при каком-то p (например p_4 на рис.3.107) кривые ликвидуса фаз А и В сойдутся в одной точке (ϵ) и в системе осуществится инвариантное состояние ($n_T = k + 1 - r = 2 + 1 - 3 = 0$), в котором происходит одновременная кристаллизация двух фаз (А и В) из расплава определенного состава (L_ϵ). На G-х диаграмме этим соотношениям отвечает единственная касательная $G^A-\epsilon-G^B$, соединяющая составы сосуществующих фаз А- L_ϵ -В. Это состояние характеризуется максимально возможным давлением, при котором существует расплав в системе. Оно однотипно по топологии диаграмм с эвтектическим состоянием, хотя и противоположно по значению интенсивного параметра. Поэтому можно не вводить специальный термин, обозначив его как эвтектику по давлению, в отличие от собственно эвтектики, представляющей эвтектику по температуре. Целесообразно обобщить понятие об эвтектике как состоянии системы, в котором число фаз на единицу больше числа компонентов и которое характеризуется для системы данного состава минимальной температурой плавления (при постоянном давлении) или максимальным давлением (при постоянной температуре), при которых существует расплав. На рис.3.107 эвтектике по давлению отвечает сечение p_4 G-х и p-х диаграмм.

По исчерпанию расплава система оказывается сложенной двумя твердыми фазами и может претерпевать моновариантные изменения вплоть до какого-то давления, например p_5 , при котором оказывается возможной твердофазовая реакция, например, полиморфного перехода А в фазу высокого давления А' (см. рис.3.107). Перенеся все сосуществующие составы и инвариантные конноды на диаграмму с координатами p - x , получим соответствующую диаграмму состояния конденсированной бинарной системы (p - x диаграмма на рис.3.107). Топологически эта диаграмма аналогична T - x диаграмме с простой эвтектикой, хотя и обратна по зависимостям, и анализ ее не требует каких-либо дополнительных данных. Отметим, что эвтектика по давлению зависит от температуры, так же как и эвтектика по температуре зависит от давления (что было показано выше). Иначе говоря, эвтектические составы в данной системе есть функция температуры и давления.

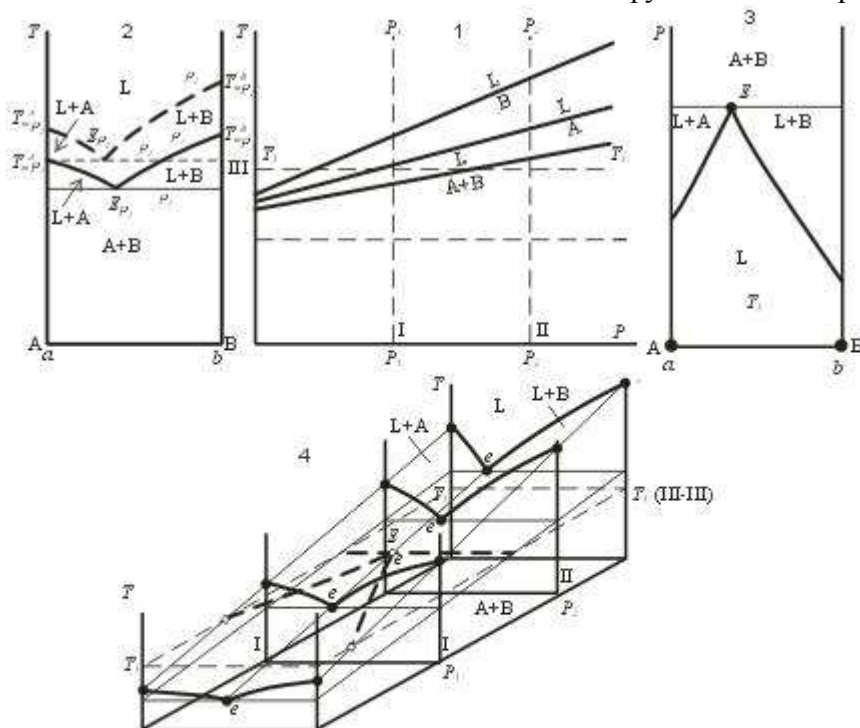


Рис.3.108. T - p диаграмма бинарной системы с эвтектикой (1) на которой показаны зависимости от давления температур плавления фаз А, В и эвтектики А+В+L. На диаграмме показано два изобарических сечения (I-I), (II-II) и одно изотермическое. Для изобарического сечения (I-I) левее центральной диаграммы построена T - x диаграмма (2), для изотермического сечения III-III приведена p - x диаграмма (3). Наконец на рис. (4) представлена пространственная T - p - x диаграмма, где выведены сечения I-I, II-II и III-III

На рис.3.108 представлены диаграммы, характеризующие отмеченные зависимости координат эвтектик от температуры и давления. На T - p диаграмме (рис.3.108, 1) показаны моновариантные (в зависимости от давления) линии плавления фаз А, В и эвтектики А + В + L. Из диаграммы видно, что все линии имеют положительный наклон (т.е. температура плавления увеличивается с повышением давления), причем $(dT / dp)^A > (dT / dp)^B$. На диаграмме обозначены три сечения, два изобарических (P_1 и P_2) и одно (T_1) - изотермическое. Изобарические сечения - T - x диаграммы плавления показаны на рис.3.108 (2). На рис.3.108, 3 представлена только что рассмотренная диаграмма плавления. И на рис.3.108, 4 изображена пространственная T - p - x диаграмма плавления бинарной системы А-В, где особо выделены T - x (I-I, II-II) и p - x (III-III) сечения. На диаграмме обозначены инвариантные поля L + А, L + В и А + В, эвтектики по температуре (точки е) и эвтектика по давлению (точка ε в сечении III-III). Пространственная диаграмма (см. рис. 3.108, 4) построена в соответствии с T - p зависимостями (см. рис.3.108 (1), поэтому по мере увеличения p эвтектическая точка смещается в направлении состава А.

Влияние вполне подвижных компонентов

Магматические расплавы существуют в условиях вполне подвижного поведения ряда компонентов, таких, как летучие, нередко K_2O и Na_2O . Химические потенциалы вполне подвижных компонентов представляют независимые параметры магматических систем и оказывают влияние на кристаллизацию магматических расплавов. Путем перекрестного дифференцирования соответствующих членов уравнения изобаро-изоэнтروпического потенциала систем с вполне подвижными компонентами (2.49) или непосредственно из уравнения смещенного равновесия (2.177), получим зависимость температуры плавления какой-либо фазы от величины химического потенциала вполне подвижного компонента:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_j}\right)_S = -\left(\frac{\partial m_j}{\partial S}\right)_\mu$$

откуда, переходя к обычным производным и конечным приращениям (все другие параметры постоянны), имеем искомое соотношение:

$$\frac{dT}{d\mu_j} = -\frac{m_j^L - m_j^S}{S^L - S^S} \quad (3.38)$$

Уравнение (3.38) показывает, что увеличение химического потенциала вполне подвижного компонента j будет повышать температуры плавления для тех минералов, содержание вполне подвижных компонентов в которых выше, чем в расплаве: $dT / d\mu_j > 0$, если $\mu_j^S > \mu_j^L$ и наоборот, будет понижать температуры плавления тех минералов, содержание в которых вполне подвижных компонентов меньше, чем в расплаве $dT / d\mu_j < 0$ если $\mu_j^S < \mu_j^L$. Это правило следует из уравнения (3.38), поскольку энтропия жидкой фазы S^L всегда больше энтропии твердой фазы S^S и знаменатель всегда положителен.

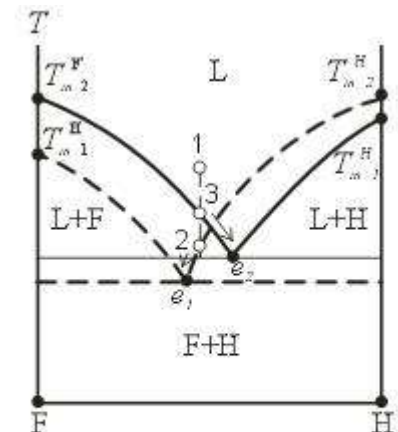


Рис.3.109. Изменение положения линий ликвидусов и эвтектики вследствие влияния химического потенциала вполне подвижного компонента.

Проиллюстрируем выявленные соотношения на схеме бинарной системы. Пусть в системе с двумя инертными компонентами а и b стабильны две твердые фазы F и N, содержащие вполне подвижный компонент j , причем содержание j в фазе F больше, чем в расплаве, а в фазе H меньше, чем в расплаве $m_j^F > m_j^L > m_j^H$. Обе фазы образуют простую эвтектику (e_1), как это показано пунктиром на рис.3.108. При увеличении химического потенциала вполне подвижного компонента j температура плавления минерала F будет повышаться, поскольку минерал F содержит больше j , чем расплав, а температура плавления минерала H будет понижаться, поскольку минерал H содержит меньше компонента j , чем расплав. В результате какому-то значению μ_j будет отвечать положение кривых плавления $T_m^F \rightarrow e_2 \rightarrow T_m^H$, показанных сплошной линией на рис.3.108. Увеличение μ_j привело к расширению поля кристаллизации F, уменьшению поля кристаллизации H и смещению эвтектического состава в направлении минерала, содержащего меньше j , чем расплав. Соответственно в определенной части диаграммы изменилась последовательность кристаллизации. Например, для состава, обозначенного точкой 1:

а) первоначальная схема кристаллизации (пунктирные линии ликвидуса):

$$\frac{L}{1 \rightarrow 2} \rightarrow \frac{L \rightarrow H}{2 \rightarrow e_1} \rightarrow \frac{L \rightarrow H + F}{e_1},$$

б) в условиях повышенного μ_j (сплошные линии ликвидуса):

$$\frac{L}{1 \rightarrow 3} \rightarrow \frac{L \rightarrow F}{3 \rightarrow e_2} \rightarrow \frac{L \rightarrow F + H}{e_2}.$$

Таким образом, увеличение μ_j способствует более раннему выделению богатых j минералов и вызывает уменьшение их содержания в эвтектических составах. Так, при вполне подвижном поведении K_2O и Na_2O при кристаллизации гранитоидов увеличение μ_{K_2O} приводит к расширению полей кристаллизации и более раннему выделению калиевых полевых шпатов, и к уменьшению содержания калиевого полевого шпата в эвтектике. Щелочные граниты, формирующиеся в условиях повышенного μ_{K_2O} , содержат в эвтектических составах больше кварца, чем обычные их разновидности (хотя с первого взгляда это, вроде бы, парадоксально, но тем не менее это так). Изменение последовательности кристаллизации минералов гранитоидов в зависимости от μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} имеет важнейшее значение для понимания генезиса гранитоидов, для выделения классов или ассоциаций магматических пород, для выявления критериев щелочности магматических пород. В дальнейшем мы рассмотрим эти соотношения подробно.

Из сказанного очевидно и решение обратной задачи - определение режима μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} по составу эвтектических выплавов, по сосуществующим составам минералов - индикаторов щелочности.

Влияние летучих компонентов и некоторые сведения о строении магматических расплавов

Рассмотрим сначала влияние летучих вполне подвижных компонентов. Термодинамические соотношения в этом случае предпочтительнее представить в виде следующего уравнения, непосредственно выводимого из уравнения смещенного равновесия (2.177):

$$-\Delta S dT + \Delta V dp + \sum_j^k \Delta m_j d\mu_j = 0 \quad (2.177)$$

откуда, решая относительно dT ,

$$dT = \frac{V^L - V^S}{S^L - S^S} dp - \sum_j^k \frac{m_j^L - m_j^S}{S^L - S^S} d\mu_j = \frac{V^L - V^S}{S^L - S^S} dp - RT \sum_j^k \frac{m_j^L - m_j^S}{S^L - S^S} d \ln a_j, \quad (3.39)$$

где V^L , S^L - экстенсивные характеристики расплава, а V^S , S^S - экстенсивные характеристики твердых фаз, в частности: m_j^L - содержание летучего в расплаве, m_j^S - содержание j в твердой фазе.

Как было показано выше, $a_j = \gamma_j \phi_j x_j p_j$ и для идеальных газовых смесей $\ln a_j = \ln p_j$. Тогда $d \ln p_j = dp_j / p$ и уравнение (3.39) может быть преобразовано в обычно употребляемое для одного летучего выражение:

$$dT = \frac{V^L - V^S}{S^L - S^S} dp - \frac{(V_j^L x_j^L - V_j^S x_j^S)}{S^L - S^S} dp_j, \quad (3.40)$$

где при соответствующем выборе единиц $x_j^L V_j^L = m_j^L$, $x_j^S V_j^S = m_j^S$.

Уравнения 3.39 и 3.40 наглядно показывают зависимость температуры плавления какой-либо фазы от давления, создаваемого летучими компонентами или газовой фазой на расплав, от активности и растворимости данного летучего компонента. В том случае, если летучий компонент не растворяется в расплаве ($m_j^L = 0$) и не входит в состав минерала ($m_j^S = 0$), влияние давления газовой фазы полностью эквивалентно рассмотренному влиянию общего давления, поскольку второй член правой части уравнения равен нулю. Этот случай показывает предельное возрастание температуры плавления при повышении давления, осуществляемое в сухой системе.

В условиях, когда летучие компоненты растворяются в расплаве, изменение температуры плавления будет определяться растворимостью летучих в расплаве. Если эта растворимость значительна, как, например, для воды, то влияние эффективного

химического потенциала летучих (члены $-RT \sum_j \frac{m_j^L - m_j^S}{S^L - S^S}$; $d \ln a$ в формуле 3.39) велико, и температуры плавления минералов будут существенно понижаться по мере увеличения давления паров летучих по сравнению с сухой системой. Кривая плавления в этом случае имеет отрицательный наклон $dT / dp_{H_2O} < 0$, поскольку $m_{H_2O}^L \gg m_{H_2O}^S$ (а для безводных минералов $m_{H_2O}^S = 0$) и величина члена эффективного химического потенциала намного больше первого члена уравнения ($dT = (\Delta V / \Delta S) dp$) 8.

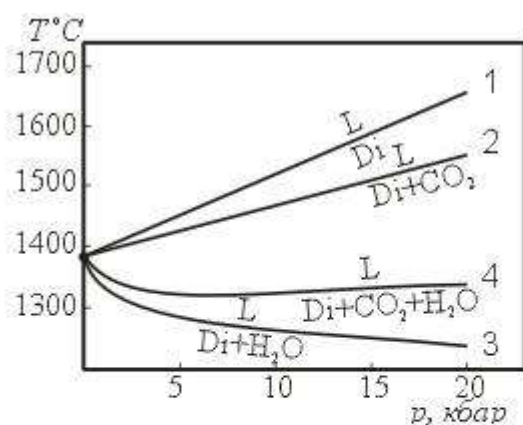


Рис.3.110. Зависимость температуры плавления диопсида от общего давления (1), от давления CO_2 (2), от давления воды (3) по данным Бойда, Иодера и Эглера, и от давления смешанного флюида $0,5H_2O + 0,5CO_2$, рассчитанный нами для идеальной смеси H_2O-CO_2 .

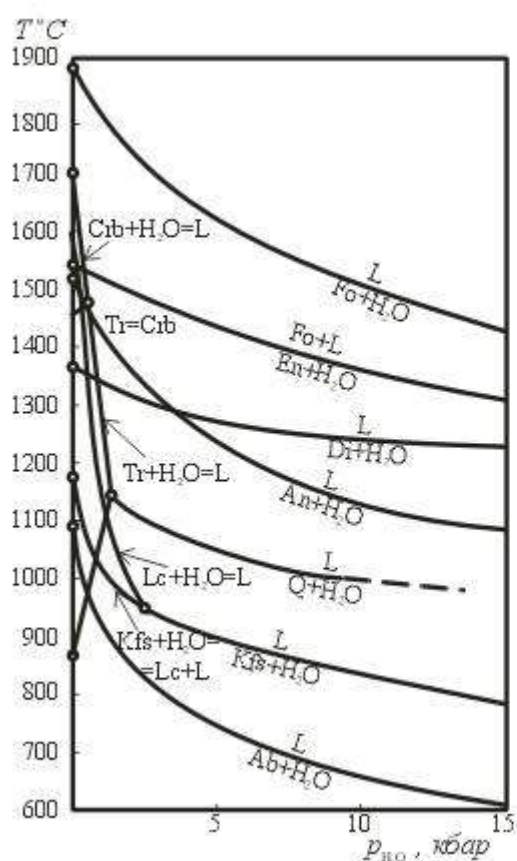


Рис.3.111. Зависимость T плавления минералов от давления паров воды. Условные обозначения: *Fo* - форстерит, *En* - энстатит, *Di* - диопсид, *Al* - анортит, *Lc* - лейцит, *Kfs* - калиевый полевой шпат, *Q* - кварц, *Crb* - кристобалит, *Tr* - тридимит, *L* - расплав. Обратим внимание, что от 1 бар до 2,7 кбар калиевый полевой шпат плавится incongruently $KfsL + Lc$.

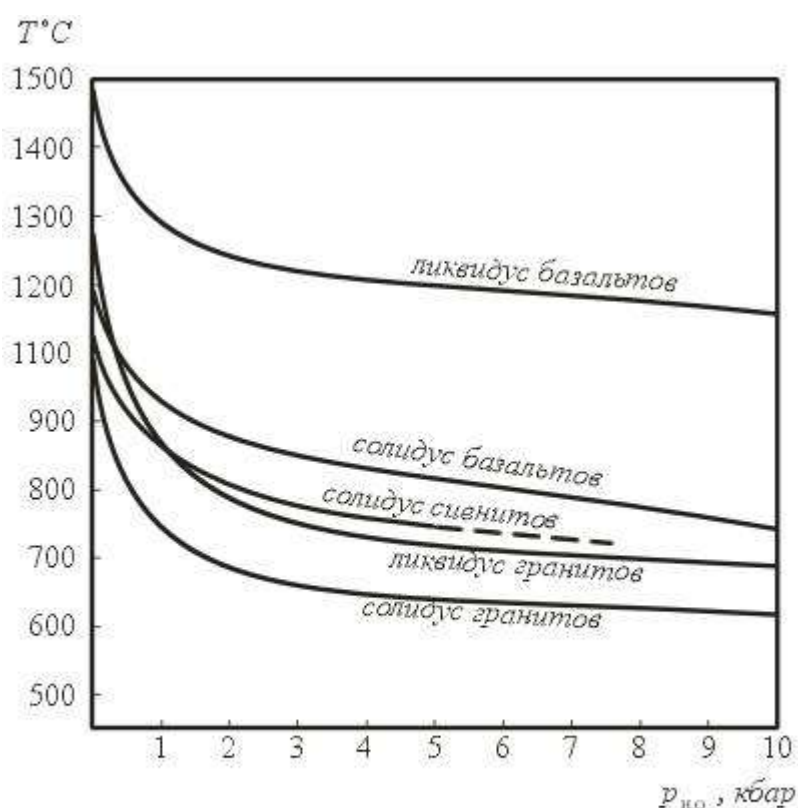


Рис.3.112. Зависимость температур солидусов базальтов, гранитов, сиенитов и нефелиновых сиенитов от давления паров воды. Усредненные данные.

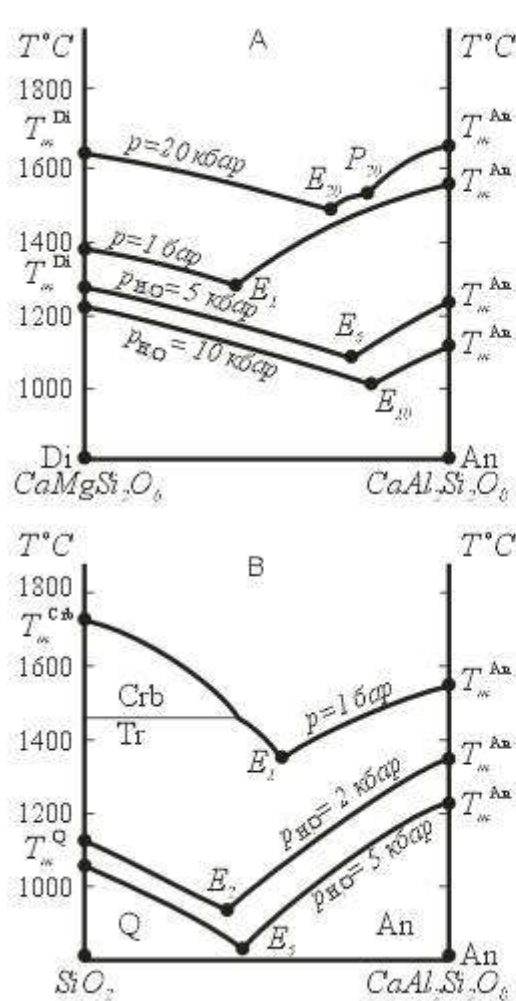


Рис.3.113. Изменение эвтектических и перитектических соотношений. А, В - изменение эвтектических составов под влиянием паров воды в системе диопсид-анортит (А) и в системе кремнезем-анортит. Рис. 2 С - переход от перитектической к эвтектической кристаллизации калиевого полевого шпата вследствие возрастания давления паров воды.

Если растворимость летучего в расплаве мала, как, например, для углекислоты, то температура плавления минерала будет ниже, чем для случая повышения общего давления, но изменение температуры плавления по мере возрастания давления может оставаться положительным. В качестве примера рассмотренных соотношений на рис.3.110 приведены, по данным Бойда, Ингланда, Иодера и Эглера температурные зависимости плавления диопсида в условиях: 1) общего давления, 2) давления CO₂, 3) давления H₂O и 4) рассчитанная нами кривая плавления диопсида в присутствии идеальной смеси 0,5H₂O + 0,5CO₂. Последняя кривая представляет типичную зависимость температуры плавления от давления в пределах земной коры и верхней мантии Земли, поскольку магматические расплавы кристаллизуются, как правило, в присутствии сложного по составу флюида, одной из главных составных частей которого являются H₂O и CO₂. Эта кривая отличается существованием минимума температуры плавления, положение которого зависит от соотношения H₂O и CO₂ во флюиде: чем меньше доля H₂O, тем при меньших давлениях располагается точка минимума.

В настоящее время получено значительное количество данных по зависимости температур плавления минералов от давления воды. Для некоторых породообразующих минералов они приведены на рис. 3.111. Нетрудно видеть существенное влияние эффективного химического потенциала воды на понижение температуры плавления породообразующих минералов. Это находит отражение в заметном понижении температур ликвидуса и солидуса изверженных пород по мере увеличения давления воды.

На рис. 3.112 показаны по усредненным экспериментальным данным многих исследователей координаты солидусов гранитов, сиенитов, базальтов и ликвидусы гранитов и базальтов.

Важно обратить внимание на то, что dT / dp_{H_2O} различно для разных минералов, как это видно из рис.3.111, и подтверждается другими данными и, следовательно, изменение давления воды вызывает изменение положения ликвидуса, эвтектических, котектических и перитектических соотношений. Общая зависимость в этом случае сходна (и обратна) влиянию "сухого" давления: понижение температуры ликвидуса и обогащение эвтектики (котектики) происходит для той фазы, у которой $dT / dp_{H_2O} < 0$ более значительно.

Обсуждавшаяся выше зависимость термодинамического потенциала от давления в равной (и даже в большей) мере относится и к системам под давлением летучих компонентов. Поэтому, в зависимости от давления, может происходить изменение характера плавления с инконгруэнтного на конгруэнтное, и наоборот.

Для иллюстрации этих соотношений на рис.3.113 приведены три диаграммы. На диаграмме А показано влияние "сухого" p и давления паров воды на положение эвтектической точки и характера плавления в системе диопсид-анортит (по данным Х. Иодера). Повышение p_{H_2O} существенно сдвигает эвтектику в область меньших температур и анортитовых составов ($T=1020^\circ\text{C}$, состав 22% Di, 78% An при $p_{H_2O}=10$ кбар). В "сухой" системе под влиянием давления происходит не только перемещение эвтектики в область более анортитовых составов, но и изменение характера плавления анортита на инконгруэнтное ($An \rightarrow L + Cor$). на диаграмме В показано изменение положения эвтектики в системе кремнезем-анортит (по данным Д. Стьюарда и др. Минералы, 1974). Смена равновесия $T + An$ на $Di + An$ при давлении $p_{H_2O}=2$ кбар приводит к перемещению эвтектики на позицию 38% An , 62% Q. и $T_{e2} = 940^\circ\text{C}$. Возрастание p_{H_2O} до 5 кбар перемещает эвтектическую точку в направлении анортита и не столь значительно. Диаграмма С показывает влияние p_{H_2O} на систему кремнезем-калиевый полевой шпат. При повышении p_{H_2O} происходит уменьшение температуры перитектической точки $Kfs \rightarrow L + Lc$ и перемещение ее по направлению к составу $KAlSi_3O_8$. При давлении $p_{H_2O}=2,7$ кбар и $T=950^\circ\text{C}$ (см. рис.3.111) перитектическая реакция в системе исчезает и далее при повышении p_{H_2O} Kfs плавится конгруэнтно. На состав эвтектики $Kfs + Q$ давление воды практически не влияет, происходит только понижение T_E при возрастании p_{H_2O} .

Интересно отметить, что влияние p_{H_2O} оказывается более существенным и значительным, чем влияние общего нейтрального давления. Так, повышение p_{H_2O} вызывает изменение характера плавления калиевого полевого шпата: при $p_{H_2O} = 2,6$ кбар калиевый полевой шпат плавится конгруэнтно (тогда как в сухой системе эта смена происходит только при давлениях 20 кбар). На рис.3.113 сопоставлены влияние общего давления и давления воды на положение эвтектической точки в системе диопсид-анортит. Нетрудно видеть, что увеличение p_{H_2O} вызывает перемещение эвтектической точки в сторону анортита (в этом случае эвтектика и котектика смещаются в сторону минерала с большим - dT / dp_{H_2O}), причем при $p_{H_2O} = 5$ кбар это смещение уже значительнее , чем при влиянии общего давления 20 кбар.

Присутствие воды и других летучих оказывает существенное влияние на фазовые равновесия, свойства и эволюцию магматических систем, это, по существу, новый тип систем с летучими компонентами, и в дальнейшем они будут рассмотрены более подробно с характеристикой равновесий в газовой или флюидной фазе.

Здесь кратко обсудим связь растворимости летучих со структурой силикатных расплавов. Существуют различные представления о структуре магматических расплавов. Несколько упрощая и обобщая разнообразные данные можно выделить три типа структурных моделей расплавов: а) оксидная, б) кластерная (или сиботаксическая) и в) квазикристаллическая (квазихимическая). Для кремнекислородных расплавов, каковыми являются магматические расплавы, в зависимости от содержания кремнезема, а точнее, от соотношения R/Si (где R -основной компонент, Si -кремнезем). Кремнекислородные частицы расплава могут быть в той или иной степени полимеризованы. С этих позиций можно выделить мономерные и полимерные состояния, которые в свою очередь разделяются на одномерные ("цепи"), двумерные ("поверхности") и трехмерные ("каркасы").

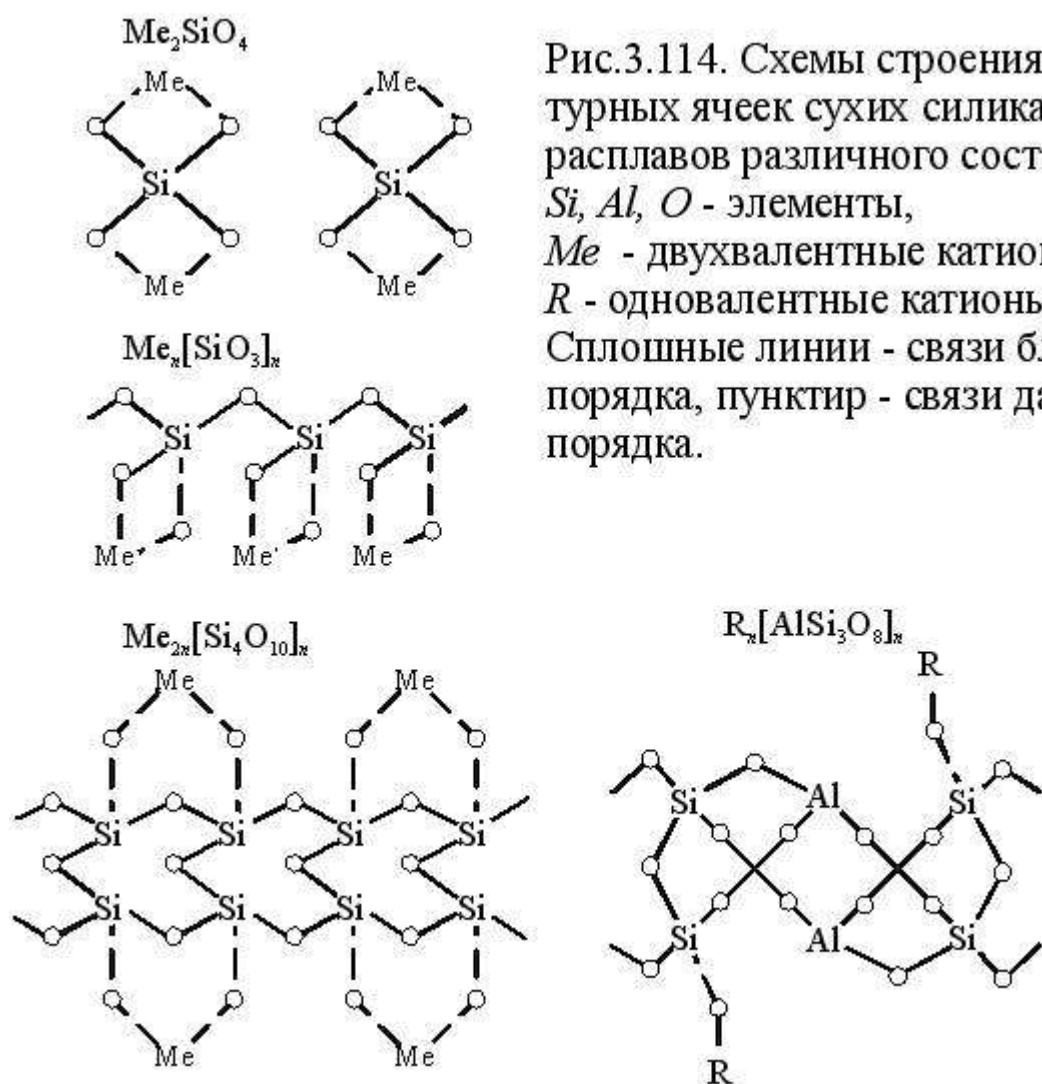
Отметим еще два важных обстоятельства. Первое - силикатные расплавы имеют ионное строение, т.е. слагающие расплав частицы в существенной мере диссоциированы. И второе - можно предполагать, что в зависимости от температуры и состава структура расплавов может измениться, переходя (при повышении температуры) от квазикристаллической к кластерной и оксидной. Эти соображения подкреплены данными по электропроводности и спектроскопии расплавов, результатами определения коэффициентов диффузии различных компонентов в расплавах разного состава.

В соответствии с наименованиями осуществляется та или иная форма преобразования кристаллических фаз при плавлении.

Квазикристаллическая (квазихимическая) модель 9 предполагает плавление кристаллической фазы с сохранением ее структуры в расплаве. Эта структура устанавливается рентгеновским анализом, фиксируя неравномерное "разбухание" межатомных расстояний и частичную диссоциацию молекул. Например, для альбита реакцию плавления можно записать:



твердое расплав расплав



Кластерная (или сиботаксическая) модель характеризуется более существенной дезинтеграцией кристаллических фаз при плавлении. При этом различают кластер или сиботаксис элементов, находящихся в ближнем порядке ("ближняя структура"), которые образуют "квазикристаллическую" структуру, отличающуюся только увеличенными межионными расстояниями. В зависимости от состава расплава кластеры представлены различными полимерами (одно-, дву- или трехмерными), иногда мономерами кислотных компонентов. В "дальнем порядке" находятся относительно свободные основные компоненты. В зависимости от силы взаимодействия (сродство к кислороду) здесь возникают, существуют, распадаются более крупные сиботоксические группировки элементов. Строение сиботаксисов определяется, как отмечалось, энергией связи с кислородом: чем она меньше, тем менее связаны с ближней структурой основные компоненты дальней структуры. Так, щелочные металлы (энергия связи которых порядка 4-8 ккал/г.атом катиона) практически полностью находятся в виде диссоциированных оксидов в свободном объеме расплавов; щелочноземельные элементы (с энергией связи 14-18 ккал/г.атом катиона) в значительной мере участвуют в образовании крупных сиботаксических групп. На рис.3.114 представлены схемы строения сиботаксических структурных ячеек сухих силикатных расплавов состава $MeSiO_4$, $MeSiO_3$, $Me_{2n}[Si_4O_{10}]_n$ и $R_n[AlSi_3O_8]_n$, отражающих различную степень полимеризации ближней структуры от мономеров, через различные полимеры, до каркасных алюмокремнекислородных кластеров (Me - двухвалентные катионы типа Mg , Ca ; R - одновалентный катион типа K , Na).

Высшую степень дезинтеграции кристаллических фаз при плавлении описывает оксидная модель. Согласно этой модели кристаллическая фаза распадается на оксиды, которые в расплаве диссоциированы в зависимости от "кисотно-основной силы" соответствующего оксида. Например, плавление энстатита можно записать следующим образом:

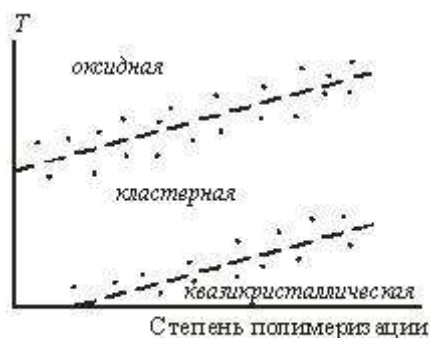
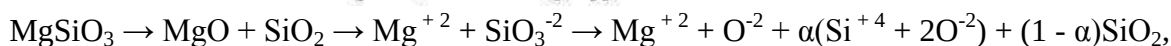
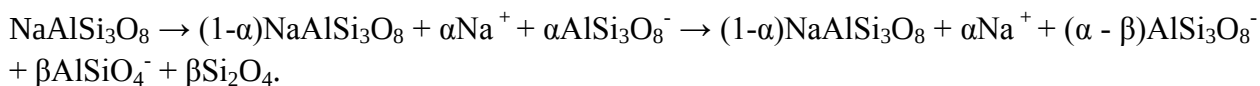


Рис. 115. Зависимость степени полимеризации от температуры.



где принято, что MgO диссоциирует полностью, а степень диссоциации SiO₂ равна α.

Как уже отмечалось, имеются основания предполагать, что отмеченные выше структуры силикатных расплавов являются мобильными и могут постепенно переходить одна в другую в зависимости от температуры и степени полимеризации (кремнекислотности) расплавов. Эти соотношения схематически представлены на рис.3.115: повышение температуры способствует дезинтеграции расплава, сменяя квазикристаллическую и кластерную структуру оксидной; увеличение степени полимеризации расплавов (содержания кремнезема в них) препятствует этому, поддерживая более сложную структуры расплава. Переходы между различными структурами постепенные, что условно выделено обозначением пограничных областей. Еще более сложные соотношения могут возникать в расплавах многоминеральных пород, в силу различной "кислотности" слагающих ее минералов. Например, в расплаве оливин + плагиоклаз при определенной температуре оливин может быть дезинтегрирован до оксидной формы, тогда как плагиоклазовая составляющая будет сохранять кластерную структуру. Кроме того, в расплавленном состоянии могут осуществляться структурные преобразования, подобные изменению конгруэнтного плавления на инконгруэнтное и наоборот. Например, есть некоторые основания (спектроскопические данные) предполагать, что дезинтеграция альбита при плавлении происходит существенней, чем в приведенной выше реакции:



Силикатные расплавы характеризуются существенной **растворимостью воды** при повышенных давлениях. Растворимость воды в расплавах зависит от температуры, давления и состава расплава. Экспериментальные данные по растворимости воды в расплаве находятся в соответствии с общей термодинамической зависимостью

$$d \ln N_{\text{H}_2\text{O}}^L = -\frac{(S^g - S^L)}{RT} dT + \frac{(V^g - V^L)}{RT} dp + G^{\text{ex}} \quad (3.41)$$

где N - содержание воды в расплаве в мольных или весовых единицах, соответственно в мольных или объемных единицах S^g, V^g - энтропия и объем воды в газовом состоянии, S^L, V^L - энтропия и объем воды в расплаве. $dG^{ex} = -d \ln \gamma_{H_2O}^L$ - отклонение поведения воды от идеального, которое обычно невелико и им в первом приближении можно пренебречь.

Как было показано выше, растворимость компонента в сосуществующем растворе (расплаве) более строго определяется условием Ван-дер-Ваальса:

$$d \ln N_{H_2O}^L = - \frac{\left[S^g - S^L - (N_{H_2O}^g - N_{H_2O}^L) \frac{\partial S}{\partial N_{H_2O}} \right]}{(N_{H_2O}^g - N_{H_2O}^L)RT} dT + \frac{\left[V^g - V^L - (N_{H_2O}^g - N_{H_2O}^L) \frac{\partial V}{\partial N_{H_2O}} \right]}{(N_{H_2O}^g - N_{H_2O}^L)RT} dp, \quad (3.42)$$

которое при $\frac{\partial S}{\partial N_{H_2O}} \cong 0, \frac{\partial V}{\partial N_{H_2O}} \cong 0$ легко

приводится к (3.41), а в случае значимости этих величин преобразуется к виду с линейной зависимостью S и V от N_{H_2O} .

Согласно условиям (3.41) и (3.42) растворимость воды уменьшается с увеличением температуры (так как $S_{H_2O}^g > S_{H_2O}^L$) и возрастает с увеличением давления p_{H_2O} (поскольку $V_{H_2O}^g > V_{H_2O}^L$). Это справедливо для области обычных магматических температур и не сверхвысоких давлений (для расплавов одного и того же фазового состава). В качестве примера на рис.3.116 приведена диаграмма зависимости растворимости от давления и температуры для расплавов альбитового,

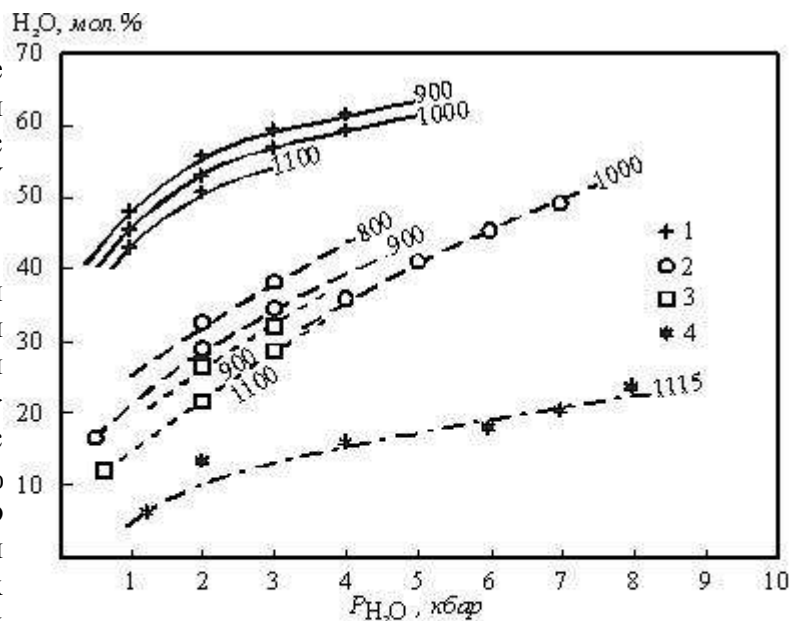


Рис.3.116. Диаграмма зависимости растворимости воды от давления паров воды для расплавов различного состава. Зависимость от температуры отражена изотермами. Растворимость выражена в мольных процентах. Условные обозначения: 1. Расплав альбитового состава, 2. Расплав гранитного состава, 3. Расплав базальтового состава, 4. Расплав кремнезема. Подробные объяснения в тексте.

гранитного и базальтового состава, а также для расплава кремнезема. Диаграмма в координатах N (мольные проценты H_2O) - p_{H_2O} , влияние температуры показано изотермами. Диаграмма построена по экспериментальным данным Р. Горансона, Н. Хитарова, А. Кадика, О. Татла, В. Бернема, Дж. Кеннеди и др. Растворимость выражена в мольных процентах от одного моля вода + альбит, вода + гранит и т.д., на которые пересчитаны экспериментальные данные.

Кроме очевидной зависимости растворимости воды от давления и температуры, диаграмма 3.116 отчетливо выражает также явную зависимость растворимости воды от состава расплава. Это обусловлено разной структурной позицией воды в расплавах различного состава.

Растворение воды в силикатном расплаве сопровождается ее диссоциацией. Возможны и осуществляются различные схемы диссоциации:

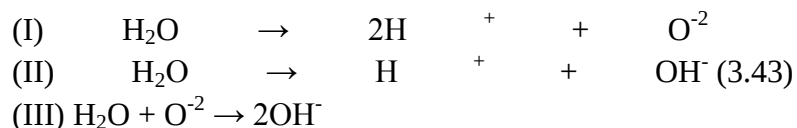
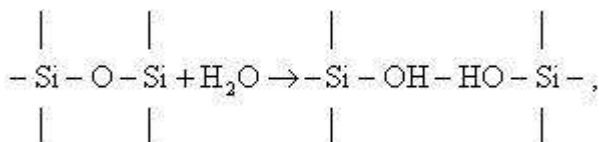


Схема диссоциации зависит от состава расплава. Растворение в расплаве воды с диссоциацией нередко называют "химическим" растворением воды.

В расплав кремнезема молекула воды входит, разрушая связи кремнекислородного каркаса, таким образом, что связь Si-O-Si преобразуется в две связи Si-OH по схеме



которая показана на рис.3.117, А. Это вызывает деполимеризацию и уменьшение кислотности расплава.

Высокая прочность связей Si-O (см рис. 3.99) обуславливает весьма ограниченную растворимость воды в расплаве кремнезема.

В расплавах, содержащих кроме кремнекислородных тетраэдров различные катионные группы (например, Me - двухвалентные катионы), вода занимает иное структурное положение. Молекулы воды разрывают связи Me-O, заменяя ее связями Me-OH

и Si-OH. На рис. 3.116, В это показано в левой части структурной схемы на примере расплава ортопироксена. Прочность связи Me-O значительно меньше кремнекислородной связи (см. рис. 3.99), поэтому растворимость воды в основных расплавах существенно выше, чем в расплавах кремнезема. Тем более, что при дальнейшем повышении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ происходит полный отрыв Me от кремнекислородной цепочки с образованием свободных групп Me(OH)₂ в различной степени диссоциированных. Такая ситуация показана в

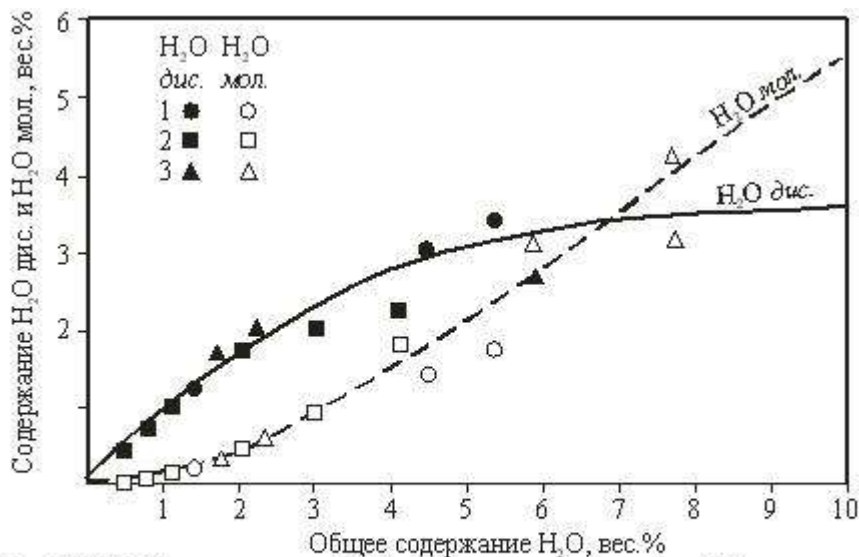
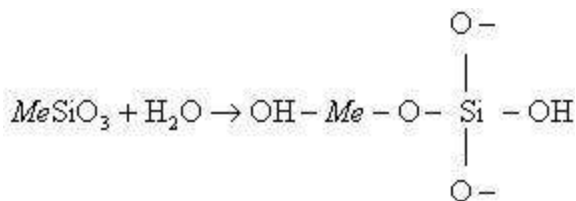
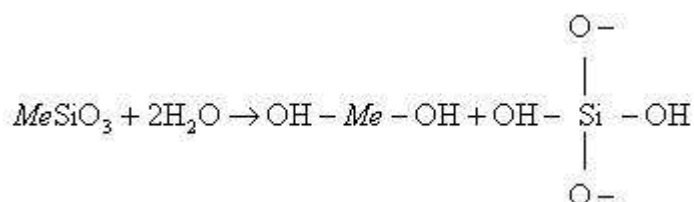


Рис. 3.118. Соотношение H_2O диссоциированной и H_2O молекулярной в зависимости от общего содержания воды по данным Бартоломью и др. (1), Столяра (2) и Эпельбаума (3).

правой части рис. 3.117, В. Отмеченные соотношения можно записать в виде схематических структурных реакций:



и при больших давлениях воды



Особенно существенно для петрогенетических целей поведение воды в алюмосиликатных расплавах, где катионы представлены щелочными металлами (R). Растворяясь в таких расплавах молекула воды, диссоциируя, отщепляет ион водорода, который вытесняет щелочной металл в связи R-O, занимая его положение в "дальней" структуре. Щелочной металл оказывается ассоциированным с гидроксильной группой и располагается в свободном объеме расплава. Это показано на рис.3.117, С и может быть представлено схемой: $[-O-R] + [H^+ + OH^-] \rightarrow [-O-H] + [R^+ + OH^-]$, или, конкретно, на примере альбита: $[Na - AlSi_3O_8] + [H^+ + OH^-] \rightarrow [H - AlSi_3O_8] + [Na^+ + OH^-]$.

Как показывают приведенные нами расчеты (они частично отражены на рис.3.99), замещение катионов щелочных металлов ионами водорода оказывается наиболее энергетически благоприятным из всех возможных реакций растворения воды в силикатном расплаве. Оказывается, что связи Н-О порядка 10-19 ккал/г-атом (в зависимости от координационного числа, см. рис.3.99) существенно выше, чем связи К-О, Na-O, равные 4-8 ккал/ г-атом или того же порядка, как связи Li-O, Ca-O, Mg-O, Fe-O, равные 13-19 ккал/ г-атом, и существенно ниже, чем энергия связей Al-O, Si-O, Zr-O, (45-90 ккал/ г-атом). Поэтому наиболее благоприятными (экзотермическое растворение) для замещения водородом оказываются связи щелочной металл - кислород, благоприятными - связи Ca-O, Mg-O, Fe-O и т.д., и менее благоприятными (эндотермическое растворение) - связи катионов с высоким ионным потенциалом: Si-O, Zr-O, Ti-O, Al-O.

В соответствии с изложенным находятся экспериментальные данные о зависимости растворимости воды от состава расплава, особенно от содержания щелочей, от электропроводности и других физических свойств расплава. Это подтверждают малые мольные объемы воды в расплавах, экзотермические реакции растворения, данные инфракрасной спектроскопии и протонного ядерного магнитного резонанса расплавных стекол. Соответствующие материалы читатель найдет в специальной литературе.

Кроме диссоциированной воды в силикатных расплавах присутствует и молекулярная вода, особенно при высоких давлениях воды ("физическое" растворение воды). Формы нахождения молекулярной воды недостаточно исследованы. Молекулярная вода может образовывать гидратные оболочки ионов или входит в состав водных комплексов, но, в основном, она присутствует в виде изолированных или непрерывных молекулярных

групп, вызывающих микрорасслоение расплава. В условиях высоких давлений водная фаза в отношении главных характеристик (плотность, растворимость, диссоциация и т.д.) ведет себя как жидкость и, находясь в равновесии с расплавом, растворяет часть его компонентов. При этом водный раствор остается молекулярной жидкостью и обладает меньшим поверхностным натяжением по сравнению с ионным расплавом (Есин, Гельд, 1966). Для удержания водного раствора в расплаве требуется повышенное давление p_{H_2O} . Понижение внешнего давления, например, при подъеме магм и повышение внутреннего давления, например при кристаллизации расплава, вызывает отделение водных растворов от расплава. Водные растворы обладают высокой подвижностью в расплавах, обуславливая многие важные особенности водных силикатных расплавов, в том числе вполне подвижное поведение воды и щелочей. Подчеркивая это, Д.С. Коржинский назвал эти магматические растворы "трансмагматическими". Вполне подвижное поведение щелочей имеет очень важное значение для гранитоидных расплавов, обуславливая разнообразие парагенетических типов гранитоидов и различную последовательность кристаллизации минералов в них. В дальнейшем мы рассмотрим это подробно.

Относительное количество диссоциированной и молекулярной воды в расплавах зависит от давления воды, повышение p_{H_2O} вызывает увеличение относительной доли молекулярной воды. Абсолютные количества оценить можно лишь приблизительно в связи с многоминеральностью магматических расплавов и различными формами растворения. Например, для лейкократового гранитоидного расплава количество химически растворенной воды с замещением всех R^+ на H^+ отвечает растворимости 3,8-4,2 вес.% H_2O . Общая растворимость H_2O в лейкократовом расплаве на ликвидусе при 2,0 кбар порядка 6,0-6,4. Это значит, что 1,8-2,6 вес. % воды приходится на молекулярную воду и другие формы химического растворения (замещение Al-O, Si-O и т.д.). При 3 кбар общая растворимость на ликвидусе порядка 7,2-7,5 и на молекулярную воду (и другие формы химического растворения) приходится уже 3,3-3,7 вес.% H_2O . Неоднократно производились попытки определить соотношения диссоциированной и молекулярной воды по ИК-спектрам закаленных силикатных стекол. Результаты некоторых опытов приведены на рис.3.118. Эти данные тоже ориентировочны (при заполнении стекол вероятен переход H_2O дисс $\rightarrow$ H_2O мол), но подтверждают общую тенденцию увеличения молекулярной H_2O при увеличении p_{H_2O} и общего содержания воды.

Обратим внимание на следующее. Краевые зависимости температуры плавления минералов и горных пород от давления паров воды имеют характерный вид: сначала следует резкое понижение температуры плавления, затем, при $p_{H_2O}=2-3$ кбар, кривая выполаживается и далее продолжается в область высоких p_{H_2O} (до 10-12 кбар) с небольшим отрицательным наклоном. Такое поведение кривых плавления, несомненно, связано с характером растворения воды: химическое растворение, нарушающее квазикристаллическое строение расплавов и изменение их структуры приводит к существенному понижению температуры кристаллизации минералов и их плавления. При высоких p_{H_2O} роль химического растворения уменьшается, соответственно выполаживается кривая плавления. Молекулярная вода существенно влияет на физические свойства расплавов (вязкость и т.д.), мало влияет на температуры плавления минералов и горных пород.

Влияние на кристаллизацию расплавов окислительно-восстановительных условий.

Принципиальная зависимость температур плавления минералов от химического потенциала электрона (редокс-потенциала) или от химического потенциала кислорода может быть выражена следующими соотношениями (вывод см. в [гл. 2](#)):

$$\frac{dT}{d\mu_e} = \frac{dT}{dE} = -\frac{(n_e^L - n_e^S)}{(S^L - S^S)} F \quad (3.44)$$

$$\text{и}$$

$$\frac{dT}{d\mu_0} = -\frac{(m_0^L - m_0^S)}{(S^L - S^S)} \quad (3.45)$$

где n_e^L , n_e^S - количества электронов в расплаве и в твердой фазе; F - заряд электрона (число Фарадея); E - восстановительный (редокс) потенциал; m_0^L , m_0^S - содержание кислорода в расплаве и в твердой фазе; S^L , S^S - энтропия расплава и твердой фазы. Эти уравнения, полученные путем перекрестного дифференцирования соответствующего уравнения изобаро-изоэнтальпического потенциала, показывают, что повышение редокс-потенциала будет повышать температуры плавления тех минералов, которые представляют более восстановленные формы, чем расплав, и, наоборот, понижать температуры плавления минералов, содержащих больше окисленных форм компонентов, чем расплав. Повышение окислительного потенциала или химического потенциала кислорода будет вызывать противоположное действие.

В результате изменение окислительно-восстановительных условий приведет к изменению температур плавления, полей и последовательности кристаллизации минералов для расплавов, содержащих элементы переменной валентности в жидкой и твердой фазах. В природных расплавах главным таким элементом является железо, и окислительно-восстановительный режим оказывается особенно существенным для основных и других богатых железом магм.

Рассмотренные зависимости справедливы для вполне подвижного поведения кислорода, или (что то же) независимых, извне заданных, окислительно-восстановительных условий. Отметим, что порядок кристаллизации на диаграммах плавкости для систем, содержащих компоненты переменной валентности и вполне подвижный кислород, отличается от всех рассмотренных выше примеров. Главные отличия состоят в том, что состав системы оказывается непостоянным: при вполне подвижном поведении кислорода и заданном извне его химическом потенциале в процессе кристаллизации происходит изменение содержания кислорода в системе и смещение положения фигуративной точки исходного состава. Кроме того, для определения путей кристаллизации на диаграмме необходимо обозначить изопотенциальные линии, фиксирующие изменение состава системы при постоянстве химического потенциала кислорода.

В качестве примера рассмотрим схему кристаллизации в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, представленную на рис.3.119, где показаны поля

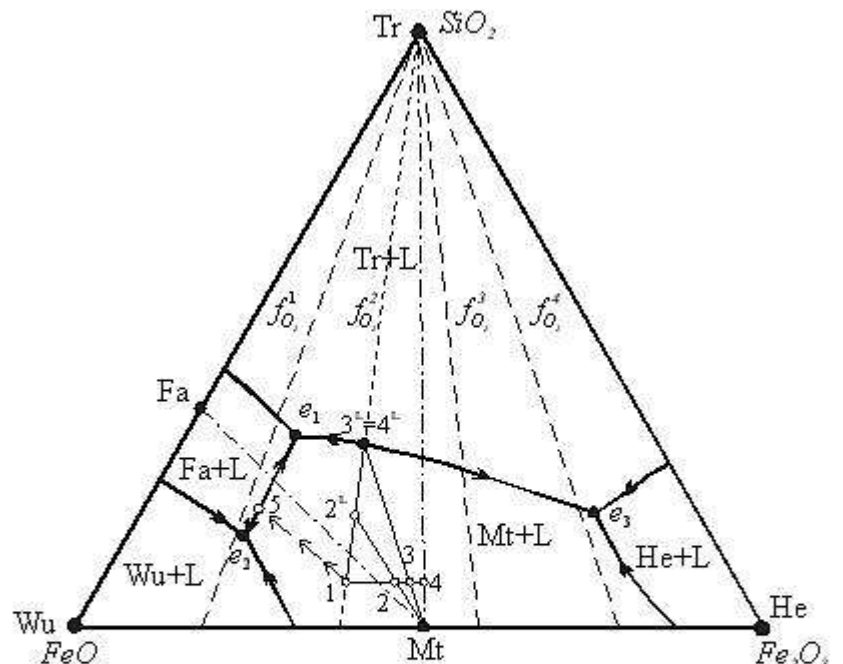
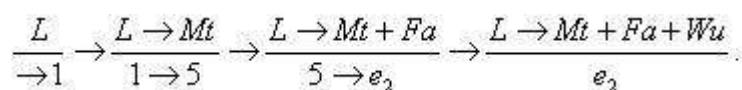


Рис. 3.119. Схематизированная диаграмма плавкости системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и последовательность кристаллизации исходного состава 1 в условиях постоянства. Показана ранняя кристаллизация исходного состава 1 в закрытой системе при постоянстве содержания кислорода (стрелки -пунктир). Объяснения в тексте.

кристаллизации тридимита (Tr), фаялита (Fa), вюстита (Wu), магнетита (Mt), гематита (He). Область расслоения в системе для упрощения опущена. Пунктиром нанесены линии постоянной фугитивности кислорода ($f_{O_2} = f_{O_2}^1, f_{O_2}^2, f_{O_2}^3, f_{O_2}^4$). Рассмотрим особенности кристаллизации в этой системе в условиях, когда кислород является вполне подвижным компонентом и фугитивность его поддерживается постоянной в течение всего периода кристаллизации. Пусть исходный состав в момент начала кристаллизации обозначится точкой 1 и фугитивность кислорода равна $f_{O_2}^2$. При температуре, отвечающей точке 1, из расплава начнет кристаллизоваться магнетит. Состав расплава должен изменяться по линии постоянной фугитивности кислорода ($1^L \rightarrow 2^L \rightarrow 3^L$), а общий состав системы будет обогащаться привнесенным в систему кислородом, поскольку выделившийся магнетит содержит кислорода больше, чем исходный расплав 1 при данной летучести кислорода ($f_{O_2}^2$). Отношение Si/Fe в системе остается постоянным, и линия изменения общего состава системы расположится параллельно стороне FeO-Fe₂O₃ (линия $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$). Для какого-либо промежуточного состояния, например обозначенного точкой 2: 2^L - состав расплава, 2 - общий состав системы, Fe₃O₄ - состав кристаллизующейся фазы, - все точки по правилу слагаемости составов расположены на одной прямой. При достижении расплавом котектической кривой (точка 3^L) из расплава вместе с магнетитом начнет кристаллизоваться тридимит. Состав расплава будет оставаться постоянным, поскольку он удерживается в точке 3^L постоянной фугитивностью кислорода, а общий состав системы будет обогащаться привнесенным кислородом, который необходим для образования магнетита, изменяясь по линии $3 \rightarrow 4$.

Кристаллизация закончится исчерпанием расплава, состав которого будет оставаться неизменным при совместной кристаллизации Tr + Mt ($3^L = 4^L$). Общий состав закристаллизовавшейся системы будет отвечать точке 4, лежащей на конноде SiO₂-Fe₃O₄. Обычным сопоставлением отрезков можно определить количество фаз для любого промежуточного состояния системы. Нетрудно также убедиться, что рассмотренная кристаллизация в системе FeO-Fe₂O₃-SiO₂ при вполне подвижном поведении кислорода представляла, по существу, кристаллизацию в бинарной системе Si-Fe при данной постоянной фугитивности кислорода.

Для сравнения на рис. 3.119 показана пунктирными стрелками кристаллизация исходного состава 1 в закрытой системе FeO-Fe₂O₃-SiO₂, при постоянном содержании кислорода. Кристаллизация проходит по принципу простой эвтектики:



Сравнив эвтектические составы, легко убедиться, что при $f_{O_2} = \text{const}$ эвтектический состав (3^L) двухфазовый и существенно обогащен кремнеземом. При постоянном содержании кремнезема эвтектический состав (e_2) трехфазовый, содержит заметно меньше кремнезема и обогащен FeO.

Различный режим кислорода имеет существенное значение для понимания генезиса базальтовых серий. Например, Е. Осборн на основании анализа системы FeO-Fe₂O₃-SiO₂ выделяет две серии: а) толеитовую, образующуюся при постоянном содержании кислорода, обогащенную железом при небольшом увеличении содержания кремнезема и б) известково-щелочную, формирующуюся при независимом f_{O_2} (обычно $f_{O_2} = \text{const}$), характеризующуюся значительным возрастанием содержания кремнезема. Существуют и другие более сложные интерпретации, но важное петрологическое значение режима кислорода признается всеми исследователями.

Обратим внимание на то, что отмеченные особенности изменения характера кристаллизации справедливы и для любого другого случая вполне подвижного режима какого-либо компонента. Например, для анализа фазовых соотношений в системе $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-SiO}_2$, при вполне подвижном поведении K_2O , необходимо знать положение на диаграмме изопотенциальных линий $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$, которые будут определять положение фигуративных точек расплава, кристаллизующегося при каком-то $\mu_{\text{K}_2\text{O}} = \text{const}$. Состав системы в отношении содержания K_2O будет изменяться в зависимости от $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ и соотношения масс инертных компонентов.

Влияние кинетических и динамических факторов.

Рассмотренные выше диаграммы состояния и вытекающие из них в процессе кристаллизации соотношения фаз основывались на соблюдении условий равновесия. Оно осуществляется всякий раз, когда "кинетические скорости"- такие, как скорость кристаллизации, скорость реакций взаимодействия твердых фаз и расплава, скорость перемещения компонентов в расплаве и т. д. - намного выше, чем скорости изменения факторов минералообразования: температуры (или энтропии), давления, химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Однако в природной (и экспериментальной) обстановке равновесная кристаллизация расплавов проявляется скорее как общая главная тенденция процесса, в ходе которого в той или иной степени, но почти всегда, наблюдаются отклонения от состояния равновесия, обусловленные различными кинетическими и динамическими причинами.

Подробный анализ этих причин выходит за рамки настоящей работы, а для сложных систем он все равно будет носить самый общий качественный характер. Поэтому ограничимся кратким схематическим обсуждением обычных форм проявления кинетических и динамических факторов.

Характерным признаком неравновесной кристаллизации являются зональные кристаллы (очень типичны для плагиоклазов вулканических и субвулканических пород). На рис.3.120 представлена схема кристаллизации зонального плагиоклаза. Из расплава состава m^L первыми начинают кристаллизоваться плагиоклазы состава 1^S (75% анортитовой молекулы). В условиях равновесной кристаллизации эти кристаллы, реагируя с расплавом, непрерывно изменяют свой состав до состава m^S , когда весь расплав будет исчерпан. При неравновесной кристаллизации - вследствие быстрого понижения температуры или малой скорости взаимодействия - выделившиеся кристаллы не успевают прореагировать с расплавом и на них нарастают грани иного состава, с меньшим содержанием анортита 2^S , 3^S , 4^S и т.д., вплоть до исчерпания расплава. В таком случае остаточный расплав и внешние зоны кристалла будут иметь менее анортитовый состав, чем равновесный кристалл (m^S). Зональность может быть непрерывной и дискретной (см. рис. 3.120), что также обусловлено кинетикой процесса. Присутствие зональных кристаллов с небольшим числом зон резко различного состава свидетельствует о существенных изменениях физико-химических условий кристаллизации.

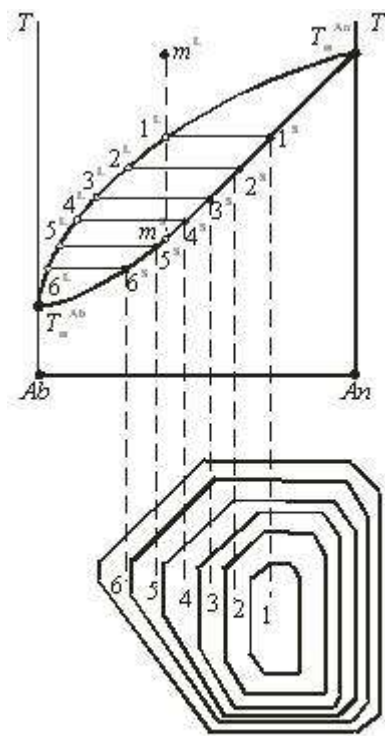


Рис.3.120. Схема образования зонального кристалла плагиоклаза в результате неравновесной кристаллизации расплава.

Другим характерным признаком неравновесной кристаллизации служат реакционные каймы минералов. Такой пример рассмотрен на рис.3.121, где представлена часть диаграммы форстерит (Mg_2SiO_4) - кристобалит (SiO_2). Перитектическая реакция, происходящая в системе (при T_p), вследствие изоляции от расплава ранее выделившихся кристаллов Fo каймами En, или вследствие быстрого понижения температуры, протекает не до конца, и из расплава на пути PE начинает кристаллизоваться En, и затем в эвтектике En + Crb. В результате возникает в целом неравновесная минеральная ассоциация с характерными реакционными соотношениями минералов. В многокомпонентных природных магматических системах такие соотношения проявляются многообразнее, чем рассмотренный простенькой случай, но в принципе они подобны.

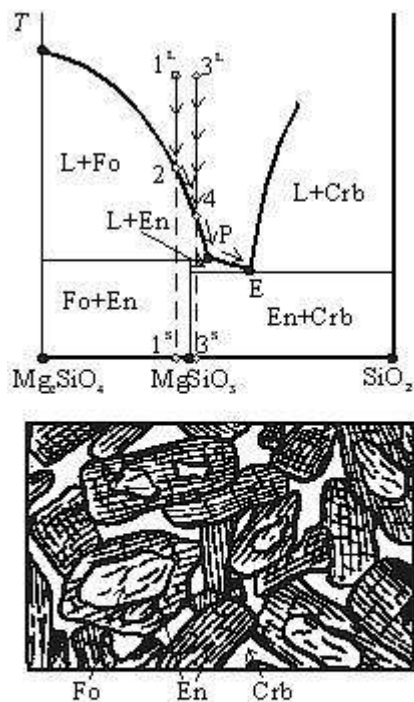


Рис.3.121. Образование реакционных кайм при неравновесной кристаллизации расплава (на примере системы форстерит (Mg_2SiO_4) - кристобалит (SiO_2)).

В связи с обычным проявлением неравновесной кристаллизации изверженных горных пород, влияющий на минеральный состав, целесообразно уточнить понятие парагенезиса минералов применительно к магматическим горным породам. В общем определении парагенезис минералов - это совокупность совместно сосуществующих, находящихся в равновесии минералов. Тогда, применительно к магматическим

образованиям **парагенезис** - это совокупность совместно кристаллизующихся **минералов** (т.е. находящихся в эвтектических, котектических и перитектических соотношениях) и его следует отличать от минерального состава или минеральной ассоциации изверженной породы.

Среди особенностей изверженных пород, обусловленных неравновесным течением процессов, следует указать также на широкое распространение стекловатых разностей среди вулканических пород. Быстрое понижение температуры, сопровождающее излияние расплавов или внедрение их небольших масс в непрогретые вмещающие породы, приводит к тому, что в расплаве не успевают возникнуть и вырасти кристаллы, и расплав застывает в виде стекла. Образование стекол, представляющих твердые переохлажденные метастабильные жидкообразные (по структуре) состояния, - характерная особенность силикатных расплавов. Превращение метастабильного стекла в кристаллический агрегат - расстеклование (девитрификация) - происходит в природной обстановке в разнообразных условиях, отличающихся, как правило, от условий нормальной кристаллизации расплавов, поэтому продукты кристаллизации стекол многообразны по структуре и составу.

Кроме рассмотренных и других кинетических факторов, влияющих на состав и строение изверженных горных пород, в их образовании существенное, а иногда и определяющее значение имеют динамические процессы, приводящие к разделению и обособлению жидких и кристаллизующихся расплавов. Эти процессы называются **процессами дифференциации**. Причины, вызывающие магматическую дифференциацию, разнообразны. Магматические массы существуют и кристаллизуются в поле градиентов температур (T), давления (p), и потенциала гравитационного поля (ϕ). Эти факторы воздействуют как на гомогенные, так и, особенно, на гетерогенные расплавы, вызывая разделение компонентов и фаз расплава в соответствии с их термодинамическими и физическими свойствами. Процессы разделения усугубляются естественной и вынужденной конвекцией в расплавах, возникающей как вследствие существования в поле градиентов T , p и ϕ , так и под воздействием дополнительных наложенных сил.

Процессы магматической дифференциации можно подразделить следующим образом.

I.	Дифференциация	в	гомогенном	расплаве:
а)				термодиффузионная,
б)				бародиффузионная,
в)	гравитационная.			
II.	Дифференциация	в	гетерогенном	расплаве:
а)				ликвационная,
б)	кристаллизационная (фракционная кристаллизация),			
III.	Конвективная	или	динамическая	дифференциация:
а)				собственная,
б)				вынужденная,
в)	флюидная.			

Охарактеризуем кратко выделенные типы магматической дифференциации. Крупные магматические массы, или камеры, располагаются в поле градиентов температуры, давления и сил гравитации таким образом, что внутренние части магматических масс будут находиться при более высокой температуре, а более глубокие части - под большим давлением, при более высокой температуре и под большим влиянием силы тяжести.

Поэтому, в соответствии с термодинамическими свойствами компонентов расплава будет происходить их перераспределение в пределах однородного (гомогенного) расплава. Благодаря градиенту температуры будет происходить термодиффузия компонентов (эффект Сорэ), приводящая к тому, что более нагретые части расплава будут обогащаться компонентами, имеющими большие энтропии и энтальпии. Вследствие градиента давления возникнет бародиффузия компонентов, которая вызовет обогащение глубоких частей магматического тела компонентами, имеющими меньшие парциальные (удельные) объемы. Наконец, наличие градиента гравитационного поля приведет к обогащению более глубоких частей магматического тела компонентами, имеющими большие массы (удельные веса или плотности). Разделению компонентов в поле градиентов T , p и ϕ будет в определенной мере препятствовать обычная концентрационная или, как ее нередко называют, химическая диффузия (хемодиффузия), порожденная разностью концентраций компонентов, возникающей при разделении их в градиентном поле.

В результате по прошествии значительного времени в пределах магматического тела установится стационарное распределение с разделением компонентов, т.е. произойдет дифференциация первично однородного расплава.

Оценить количественно охарактеризованные процессы пока еще трудно: отсутствуют экспериментальные определения необходимых кинетических характеристик (коэффициенты термодиффузии, бародиффузии и т.д.). Однако, общую тенденцию можно выявить, исходя из термодинамических характеристик компонентов расплава, учтя при этом известные трудности в выборе независимых компонентов расплава (оксиды, или кластеры, или молекулы) вследствие особенностей его внутреннего строения (см. выше), изменяющегося в зависимости от температуры и некоторых других факторов. В табл. 3.1 приведены характеристики некоторых компонентов расплава, представленных как в виде оксидов, так и в форме минеральных молекул. Эти характеристики показывают, что такие компоненты, как FeO , MgO , CaO будут накапливаться в более прогретых и глубоких частях магматических тел. Для других компонентов влияние T и p неоднозначно: например, для K_2O , Na_2O - благоприятны условия более высоких температур и меньших давлений, для SiO_2 и Al_2O_3 наоборот - более высоких давлений и меньших температур. Если принимать за исходные компоненты минеральные молекулы, то несомненна тенденция обогащения более прогретых и глубинных частей магматических тел железомagneзиальными минералами. Однако в целом влияние термодиффузионного, бародиффузионного и гравитационного разделения компонентов в гомогенном расплаве, по-видимому, невелико, так как эти процессы протекают медленно (коэффициенты термо- и бародиффузии ориентировочно на полтора - два порядка меньше, чем коэффициенты обычной диффузии), и для их осуществления необходимы большие магматические массы, сохраняющиеся в жидком состоянии десятки миллионов лет.

Значительно более существенны и петрологически весьма значимы процессы дифференциации в гетерогенных расплавах. Заметные различия в плотностях и удельных объемах жидких и твердых фаз различного состава обуславливают возможности эффективной ликвационной и кристаллизационной дифференциации. Рассмотрим эти явления на двух примерах.

Таблица 3.1. Некоторые характеристики компонентов расплава											
Компоненты расплаве	в	$S^L_{1000^\circ C}$	V^L	M	d	Компоненты расплаве	в	$S^L_{1000^\circ C}$	V^L	M	d

H ₂ O	13,0	28,2	18,0	0,62	SiO ₂	17,3	13,2	30,0	2,27
K ₂ O	58,1	45,0	94,2	2,09	NaAlSi ₃ O ₈	19,6	14,0	32,8	2,33
Na ₂ O	49,2	30,0	61,9	2,04	KAlSi ₃ O ₈	20,1	15,2	34,8	2,29
CaO	33,5	19,0	56,1	2,97	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	20,3	14,0	34,8	2,49
MgO	28,4	12,5	40,3	3,22	CaMgSi ₂ O ₆	20,5	12,2	36,1	2,95
FeO	37,5	13,1	71,8	5,4	MgSiO ₃	20,7	11,7	33,5	2,87
Al ₂ O ₃	21,1	9,5	33,9	3,58	MgSiO ₄	23,2	11,7	35,2	2,89
SiO ₂	17,3	13,2	30,0	2,27	Fe ₂ SiO ₄	27,4	13,8	50,9	3,66
TiO ₂	18,2	10,8	39,9	3,83	Fe ₃ O ₄	31,1	12,3	57,9	4,68

ПРИМЕЧАНИЯ:

1. Данные по энтропии ($S^L_{1000} \text{ } ^\circ\text{C}$ для 1000°C в жидком состоянии), мольному объему (V^L), молекулярным весам (М) приведены в сопоставимых величинах - на один атом кислорода.
2. Плотности и, следовательно, мольные объемы для характеристики состояния в расплаве и изменены на 10% (объемный эффект плавления силикатных расплавов) по сравнению с твердым состоянием.
3. Данные и для жидкой воды, растворенной в расплаве по экспериментальным результатам В.Бернема при $p=1000$ атм, а d вычислено из V^L и М.
4. Данные по K₂O и Na₂O ориентировочные.

Пример ликвационной дифференциации. В системе FeS-FeO-SiO₂ (по данным Я.И. Ольшевского) существует большая область несмесимости в жидком состоянии, в которую попадают фигуративные составы основных пород с повышенным содержанием сульфидов. В магмах таких составов будет происходить ликвация с обособлением сульфидного и силикатного расплавов. Можно попытаться оценить эффективность ликвационной дифференциации сульфидного и силикатного расплавов. Скорость движения капли расплава в поле гравитации выражается формулой Стокса в виде $v = \frac{2}{9} \frac{g(r^2)(d_1 - d_2)}{\eta}$, где g - ускорение силы тяжести = 981 см/сек^2 , r - радиус частицы, d_1 - плотность сульфидного расплава, d_2 - плотность силикатного расплава, η - вязкость силикатного расплава. Для рассмотренного примера плотность сульфидного расплава может быть оценена в $3,6\text{--}4,0 \text{ г/см}^3$, примем $3,9 \text{ г/см}^3$, плотность силикатного расплава $2,9\text{--}3,3 \text{ г/см}^3$, примем $3,2 \text{ г/см}^3$, вязкость силикатного расплава соответствующего состава для температуры 1200°C составит порядка $3000\text{--}4500$ Пуаз, примем ее равной 4000 Пуаз. Тогда для капель сульфидного расплава радиусом в 1 мм скорость погружения составит $38,1 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$ или 130 м/год . Для капель размером в 2 мм скорость составит уже $15,2 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$ или 520 м/год и т.д. Поскольку время остывания жидких интрузивных масс исчисляется (в зависимости от размера, температуры и теплопроводности магмы и вмещающих пород) величинами порядка $n \cdot 10^4$ - $n \cdot 10^6$ лет, очевидно, что этого времени вполне достаточно для эффективного и масштабного проявления ликвационной дифференциации сульфидного и силикатного расплавов.

Заметим, что петрогенетическое значение существенной пространственной ликвационной дифференциации силикатных и алюмосиликатных расплавов без участия "рудных" расплавов по-видимому невелико, хотя эта проблема не исследована достаточно глубоко. Дело в том, что в тех силикатных системах, для которых достоверно установлена ликвация, расслоение происходит в области существенно кремнеземистых составов расплавов, вязкость которых очень велика. В то же время разница в плотностях ликватов, напротив, невелика. Например, в краевой системе $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ расслоение происходит на почти чистый расплав кремнезема (95 вес. % SiO_2 , $d=2,2$, $\eta=2,9 \cdot 10^6$ Пуаз при $T=1750^\circ\text{C}$) и расплав с содержанием около 60% фаялита и 40% кремнезема ($d=2,7$). Скорость опускания капель кварц-фаялитового расплава размером в 1 мм составит всего $36,3 \cdot 10^{-8}$ см/с или 0,11 м/год. Добавление в систему щелочей, заметно уменьшающих вязкость силикатных расплавов, приводит, как показали экспериментальные исследования, к исчезновению явлений ликвации в силикатных расплавах. Однако отсутствие достаточного количества данных по водным силикатным расплавам оставляет пока проблему ликвационной дифференциации открытой.

Кристаллизационная дифференциация или, как это явление было обозначено Н.Боуэном - фракционная кристаллизация представляет разделение выделившихся кристаллов в расплава в поле силы тяжести (или градиента давления) вследствие различия в плотностях (или удельных объемах) кристаллов и расплава. Рассмотрим это на примере системы диопсид-анортит-кремнезем, которая может представлять упрощенную модель основных и средних изверженных пород. Фигуративная точка модельного состава (10% SiO_2 + 40% анортита + 50% диопсида), в какой-то мере отвечающая среднему типу пород, расположится в поле диопсида, и при достижении температуры ликвидуса из расплава начнется выделение диопсида. Плотность кристаллов диопсида ($d_2=3,27$) заметно выше, чем плотность расплава ($d_1=2,65$) и кристаллы диопсида будут погружаться на дно магматической камеры. По уравнению Стокса можно оценить скорость погружения. При вязкости расплава порядка 5000 Пуаз (что приблизительно отвечает принятому составу при $T=1300^\circ\text{C}$) для частиц радиусом в 1 мм скорость составляет $26,5 \cdot 10^{-5}$ см/с и 84,0 м/год. При достижении расплавом котектической линии из расплава вместе с диопсидом будет выделяться анортит, который также будет погружаться в нижние горизонты магматической камеры. Скорость погружения при кристаллизации по котектической кривой будет меньше вследствие большей вязкости расплава из-за меньшей температуры и изменения его состава. Она составит для диопсида порядка 47,0 м/год, для плагиоклаза, имеющего меньшую плотность около 12,0 м/год. Осаждение кристаллов диопсида и в меньшей степени плагиоклаза (и всплывание менее плотного расплава) приведет к тому, что придонные части магматической камеры будут сложены существенно пироксеном с некоторым количеством плагиоклаза, выше будут плагиоклаз-пироксеновые породы, еще выше в них появится кварц и исчезнет пироксен, и, наконец, в кровле - кварц-плагиоклазовые породы с значительным содержанием кварца.

Кристаллизационная дифференциация весьма эффективно проявляется при кристаллизации основных магм. В кислых магмах, характеризующихся очень большой вязкостью, условия для кристаллизационной дифференциации неблагоприятны.

На ликвационную и кристаллизационную дифференциацию накладываются в ряде случаев, несомненно усиливая ее, явления разделения расплавов в процессе или вследствие их движения. Эти явления, обозначенные выше как **конвективная**, или **динамическая дифференциация**, исследованы пока недостаточно и можно лишь упомянуть о некоторых главных тенденциях. Существенное значение в геологических условиях, по-видимому, имеет вынужденная конвекция, когда под влиянием тектонических усилий происходит отжимание ("фильтр-прессинг") остаточного или

отликировавшего расплава. Несомненно, что перемещение расплава, находящегося в процессе ликвационной или кристаллизационной дифференциации также будет способствовать еще большему разделению вещества, в связи с заметно различными физическими и динамическими свойствами дифференциатов. Вместе с тем следует иметь в виду, что собственная конвекция в магматической камере, возникающая главным образом вследствие градиента температур, в определенных условиях может препятствовать дифференциации, вызывая перемешивание расплавов и кристаллических фаз. Наконец, следует указать на влияние потоков летучих компонентов (сквозьмагматических растворов), выделяемых магмой и проходящих через кристаллизующиеся расплавы из более глубоких частей магматического очага. Структурная гетерогенность жидких, а тем более фазовая гетерогенность кристаллизующихся расплавов приводит к неравномерному распределению фильтрующихся через магму потоков летучих компонентов, которые существенно влияют и на физические свойства и на состав расплавов, усиливая магматическую дифференциацию. Для количественной оценки влияния этих факторов, равно как и вообще явлений дифференциации в насыщенных летучими расплавах, понадобится немало специальных физико-химических исследований. При рассмотрении в одной из следующих глав систем с летучими компонентами еще вернемся к обсуждению этих вопросов.

Т-р и р-х диаграммы для области субсолидуса

Многие из рассмотренных топологических разновидностей диаграмм могут характеризовать соотношения между твердыми фазами в области субсолидуса. Однако среди прочих для области субсолидуса особенно характерны два типа диаграмм: а) Т-х и р-х диаграммы с соединениями постоянного состава между которыми осуществляются реакции, и б) Т-х и р-х диаграммы с минералами - твердыми растворами неэквивалентного состава. Такого типа диаграммы не встречались выше, поэтому кратко охарактеризуем их.

На рис.3.122 представлена Т-х диаграмма системы $\text{CaO} - \text{CaSiO}_3$ при вполне подвижном режиме CO_2 и давлении $\text{CO}_2=300$ атм. В системе, в выбранном диапазоне условий существует шесть фаз: кальцит (Cal - CaCO_3), волластонит (Wol - CaSiO_3), спуррит (Spr - $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_8\text{CO}_3$), тиллеит (Til - $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$), ларнит (La - Ca_2SiO_4) и ранкинит (Ran - $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), причем последние четыре фазы устойчивы только в

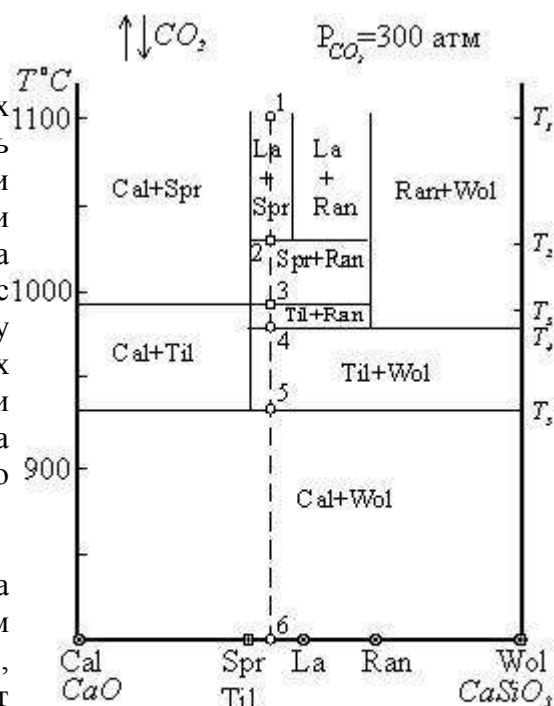
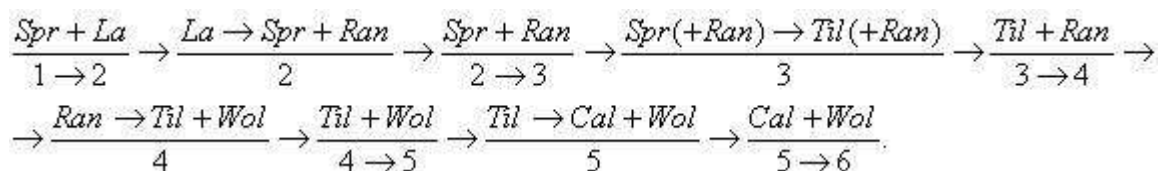


Рис. 3.122. Т-х диаграмма системы $\text{CaO} - \text{CaSiO}_3$ при $P_{\text{CO}_2} = 300$ атм (по экспериментальным данным В.А. Жарикова и К.И. Шмуловича).

верхней части температурного диапазона диаграммы. Вертикальные линии на диаграмме представляют проекции фигуративных составов фаз, горизонтальные - конноды невариантных ассоциаций. Охарактеризуем последовательность фазовых превращений для фигуративного состава, обозначенного точкой 1. При температуре T_1 (1100°C) этот состав представлен парагенезисом фаз La + Spr (количества которых легко определить, пользуясь свойствами барицентрических координат). Система моновариантна $n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 2 = 1$ и парагенезис La + Spr устойчив при понижении температуры до T_2 . При температуре T_2 , отражающей нижний температурный предел устойчивости ларнита,

происходит реакция разложения ларнита на спуррит и ранкинит: $La + (CO_2) \rightarrow Spr + Ran$. Реакция (при $p_{CO_2} = \text{const}$) невариантна ($n_p = k + 1 - r = 2 + 1 - 3 = 0$) и температура остается постоянной до полного исчезновения ларнита. В интервале T_2 - T_3 моновариантно состояние системы с парагенезисом $Spr + Ran$. При температуре T_3 происходит невариантная реакция замещения спуррита тиллеитом $Spr + (CO_2) \rightarrow Til$, которые в отношении инертных компонентов изохимичны, и ранкинит при этом присутствует как индифферентная (т.е. не принимающая участия в реакции) фаза. В интервале T_3 - T_4 - моновариантное изменение температуры, совместимое с парагенезисом $Til + Ran$. При T_4 - невариантная реакция разложения ранкинита: $Ran + (CO_2) \rightarrow Til + Wol$. При T_5 - невариантная реакция разложения тиллеита: $Til + (CO_2) \rightarrow Cal + Wol$. Иначе говоря, T_4 и T_5 представляют нижние пределы стабильности ранкинита и тиллеита соответственно (при данном $p_{CO_2} = 300$ атм). Все рассмотренные невариантные реакции - это реакции карбонатизации (поглощения CO_2), которые, как известно, являются экзотермическими и протекают по мере понижения температуры и уменьшения теплосодержания системы. Общая последовательность фазовых превращений в рассмотренном диапазоне температур может быть представлена схемой:



На рис.3.123 приведена p-x диаграмма той же системы CaO - $CaSiO_3$, представляющая изотермическое ($T=950^\circ C$) сечение общей диаграммы состояния при вполне подвижном режиме CO_2 . Нетрудно убедиться, что эта диаграмма топологически совершенно подобна только что рассмотренной T-x диаграмме. Физический смысл фазовых превращений, отражаемый диаграммой, состоит в том, что, по мере увеличения p_{CO_2} , происходит реакция карбонатизации (поглощение CO_2) кальциевых силикатов: $La + (CO_2) \rightarrow Spr + Ran$, $Spr + (CO_2) \rightarrow Til$; $Ran + (CO_2) \rightarrow Til + Wol$; $Til + (CO_2) \rightarrow Wol + Cal$. Общая схема фазовых превращений для состава, заданного фигуративной точкой 1:

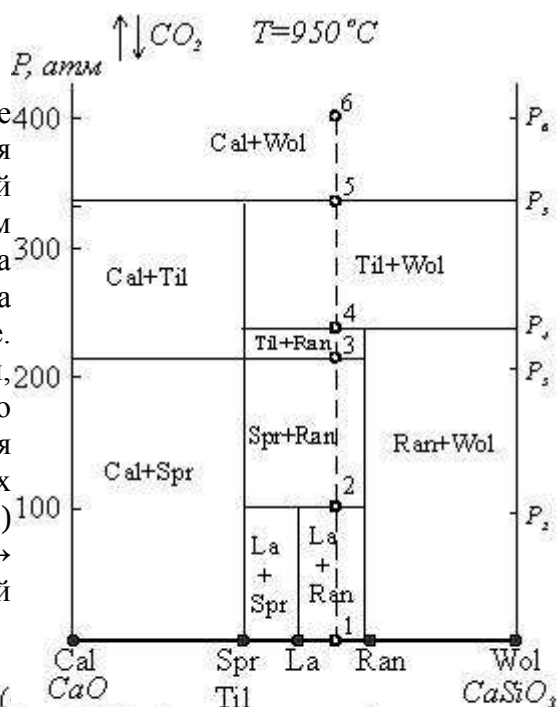
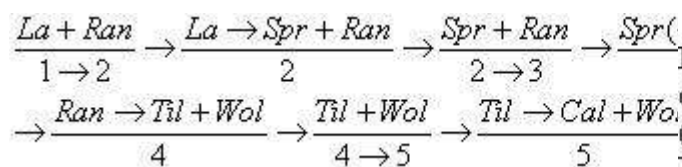
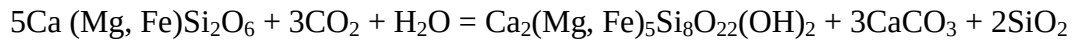


Рис. 3.123. P-x диаграмма (изотермическое сечение $T=950^\circ C$) системы CaO - $CaSiO_3$ (по экспериментальным данным В.А. Жарикова и К.И. Шмуловича).

Рассмотрим теперь второй тип диаграмм с минералами - твердыми растворами неэквивалентного состава, реакция взаимодействия между которыми сопровождается возникновением дополнительных фаз. Для метаморфических пород обычной является реакция замещения пироксена амфиболом, протекающая при понижении температуры. Эта реакция может быть представлена уравнением:



Px

Amf

Cal

Q

которое показывает, что при инертном поведении (Mg,Fe)O, CaO, SiO₂ и вполне подвижном режиме H₂O и CO₂ замещение пироксена амфиболом сопровождается образованием двух минералов постоянного состава - кварца и кальцита.

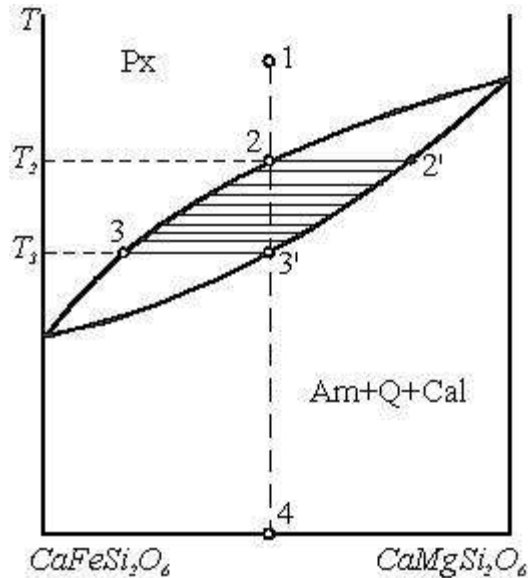


Рис.3.124 Схематическая Т-х диаграмма (при $p=\text{const}$) псевдобинарной системы $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в области субсолидуса.

Схематическую Т-х диаграмму системы проще всего представить в виде сечения по пироксеновому составу в координатах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Такое сечение, называемое псевдобинарным из-за присутствия дополнительных фаз, представлено на диаграмме (рис.3.124). Диаграмма топологически весьма сходна с рассмотренной выше диаграммой плавок бинарных твердых растворов I типа, отличие состоит в упомянутом образовании дополнительных фаз при фазовом переходе $\text{Px} \rightarrow \text{Am} + \text{Q} + \text{Cal}$. Общая схема фазовых соотношений для фигуративного состава, заданного точкой 1:

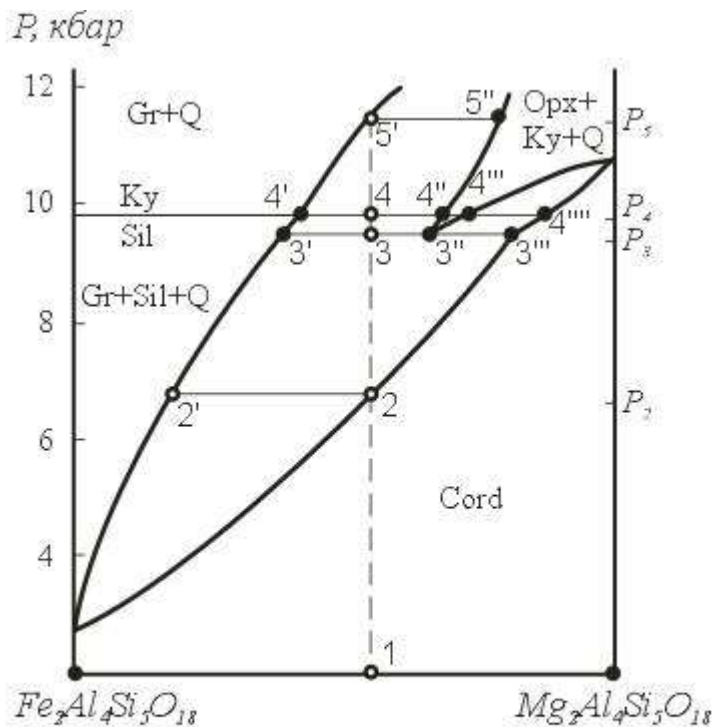
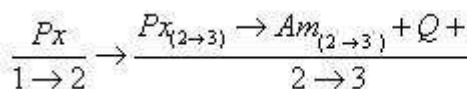
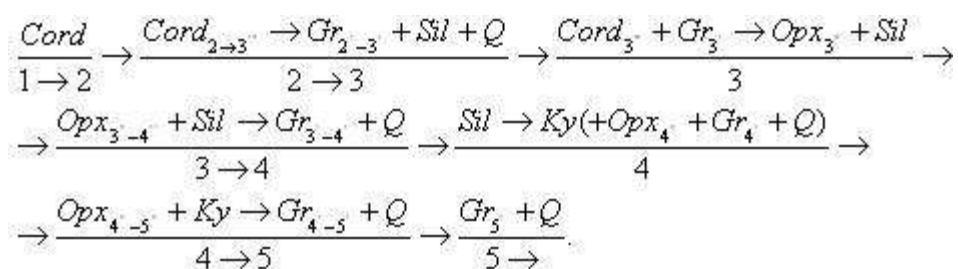


Рис.3.125. Схематическая р-х диаграмма (при $T=800^\circ\text{C}$) псевдобинарной системы $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ для области субсолидуса (по данным А.А.Маракушева).

Обратим внимание, что в интервале T_2 - T_3 пироксен, как более высокотемпературный минерал сосуществует с амфиболом, более низкотемпературным минералом, но при этом они имеют различный состав. Состав сосуществующих Px и Am однозначно зависит от температуры и может служить для решения обратной задачи - для целей геотермометрии, для определения температур образования по составам сосуществующих минералов.

Сходное строение и назначение имеют р-х диаграммы рассматриваемого типа: с минералами - твердыми растворами неэквивалентного состава. В качестве примера на рис.3.125 приведена схематическая р-х диаграмма псевдобинарной системы $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, определяющая фазовые соотношения кордиерита в области субсолидуса при высоких температурах ($T=800^\circ\text{C}$). Особенность представленной диаграммы состоит в том, что вследствие увеличения изоморфной емкости минералов, в данном случае ортопироксена, по мере увеличения давления при $p = p_3 = 9,5$ кбар происходит изменение фазовых соотношений в системе. До p_3 разложение кордиерита с увеличением давления происходит по реакции $\text{Cord} \rightarrow \text{Gr} + \text{Sil} + \text{Q}$. Выше давления p_3 магнезиальные кордиериты (составы правее точки $3'''$) замещаются при увеличении давления глиноземистым пироксеном и силлиманитом (или кианитом), а в более железистой части (левее точки $3''$) происходит иная реакция: $\text{Opx} \rightarrow \text{Gr} + \text{Sil}(\text{Ky}) + \text{Q}$. Другая особенность диаграммы заключается в полиморфном переходе силлиманит=кианит, осуществляющемся при этой температуре (800°C) при давлении 9,8 кбар. Схема изменения фазовых соотношений при увеличении давления для фигуративного состава заданного точкой 1, может быть представлена в следующем виде:



В диапазоне p_2 - p_3 кордиерит сосуществует в равновесии с гранатом, причем кордиерит всегда более магнезиальный, чем гранат, и составы сосуществующих Cord и Gr моновариантно изменяются в зависимости от давления, являясь, таким образом, геобарометром. При p_3 происходит невариантная реакция образования глиноземистого пироксена (состав его в кордиеритовом сечении проектируется в точку 3") и силлиманита за счет граната (состава 3') и кордиерита (состава 3"). Реакция при заданном составе (точка 1) протекает до полного исчезновения кордиерита. В интервале давлений p_3 - p_5 сосуществуют в равновесии гранат и ортопироксен, и их составы, также находящиеся в моновариантной зависимости от давления, могут служить индикатором давления. При p_4 происходит полиморфный переход силлиманит - кианит. Составы этих фаз не попадают на кордиеритовое сечение, но поскольку они образуются в результате реакций кордиерит-гранатовая реакция, граница соответствующего перехода показана на диаграмме. Полиморфный переход $\text{Sil} \rightarrow \text{Ky}$ при $T = \text{const}$ невариантный, так как происходит как бы в однокомпонентной системе Al_2SiO_5 , все остальные фазы присутствуют как индифферентные. В интервале давлений выше p_3 в зависимости от исходного состава системы возможны, как уже отмечалось, два вида реакций. При выбранном составе 1 происходит реакция $\text{Opx} + \text{Ky}(\text{Sil}) \rightarrow \text{Gr} + Q$. Если же задается исходный состав более магнезиальный, чем состав точки 3", то вплоть до чисто магнезиального состава будет протекать моновариантная реакция $\text{Cord} \rightarrow \text{Opx} + \text{Ky}(\text{Sil}) + Q$. При давлении около 11 кбар поле кордиерита выклинивается.

Самой важной особенностью рассмотренного типа диаграмм является ясный графический образ однозначной зависимости составов сосуществующих, находящихся в равновесии фаз, от интенсивных факторов минералообразования - температуры, давления. Эта зависимость широко используется в петрологии для решения обратной задачи - выявления значений факторов минералообразования по составам сосуществующих фаз. Проблема использования составов сосуществующих фаз (или фазового соответствия) для целей геотермометрии, геобарометрии и вообще для определения интенсивных факторов минералообразования представляет в настоящее время одно из наиболее бурно развивающихся направлений физико-химической петрологии. В последних разделах этой главы мы рассмотрим эти вопросы более подробно.

4. ДИАГРАММЫ ЗАВИСИМОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ (ПАРАГЕНЕЗИСОВ) ОТ ИНТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ.

Типы диаграмм

Независимыми интенсивными параметрами природных и экспериментальных термодинамических систем являются температура, давление, химические потенциалы или активности вполне подвижных компонентов. Нетрудно видеть, что в системе с вполне подвижными компонентами, где $n = k_i + k_m + 2 - r$, число независимых интенсивных параметров равно $k_m + 2$ и, предоставив каждому из них независимую координатную ось в $k_m + 2$ -мерном пространстве, можно построить соответствующую диаграмму состояния системы. Однако наши зрительные возможности ограничены тремя измерениями, причем

и трехмерные графические соотношения, изображенные на плоскости, недостаточно наглядны. Поэтому анализ зависимости фазовых равновесий и парагенезисов от $k_m + 2$ интенсивных параметров состоит в последовательном графическом анализе зависимостей от каждых двух из $k_m + 2$ параметров (при постоянстве всех других) с целью выявления главных, определяющих, факторов и соотношений. Во многих случаях эти главные определяющие параметры непосредственно видны или заданы физико-химическими условиями существования систем.

В соответствии с выбранными двумя независимыми интенсивными параметрами различаются типы рассматриваемых диаграмм. Наиболее часто используются: а) Т-р, т.е. диаграммы зависимости фазовых равновесий (парагенезисов) от температуры и давления; б) $\mu_j - \mu_k$ диаграммы зависимости фазовых равновесий (парагенезисов) от химических потенциалов вполне подвижных компонентов; в) $\lg a_j - \lg a_k$ или $a_j - a_k$ диаграммы зависимости фазовых равновесий (парагенезисов) от активностей вполне подвижных компонентов; г) Eh-pH диаграммы зависимости фазовых равновесий от окислительно-восстановительного потенциала и активности ионов водорода; д) $p_j - p_k$ или $f_j - f_k$ диаграммы зависимости фазовых равновесий от парциальных давлений или фугитивностей летучих вполне подвижных компонентов. Реже употребляются диаграммы: е) Т- μ_j ; ж) р- μ_j , з) $\mu_j - \mu_j^0 = RT \ln a_j - \mu_k - \mu_k^0 = RT \ln a_k$ (или выраженные в десятичных логарифмах $\mu_j - \mu_j^0 = 2.3 RT \lg a_k$ и т.д.) Нетрудно видеть, что возможны все сочетания по два из $k_m + 2$ независимых параметров, причем для вполне подвижных компонентов в качестве независимого параметра может выступать его потенциал или его активность, летучесть или его концентрация, парциальное давление и т.д. Все диаграммы в координатах интенсивных параметров топологически совершенно аналогичны, и обсуждаемые ниже особенности их строения как в общем виде, так и на частных примерах применимы ко всем типам диаграмм.

Диаграммы с одной нонвариантной точкой (однопучковые диаграммы)

Теоретическое обоснование

Подойдем к рассмотрению вопроса в самом общем виде. Пусть мы имеем однофазовое состояние k-компонентной системы. Тогда уравнение Гиббса-Дюгема:

$$-SdT + Vdp - \sum_a^k m_a d\mu_a = 0$$

выражает взаимосвязь интенсивных параметров, обуславливающую существование данной фазы в системе. Геометрическим образом, характеризующим условия существования данной фазы, будет какой-то гиперобъем в пространстве размерностью $k + 1$ с координатными осями $k + 1$ интенсивного параметра. (Напомним, что уравнение Гиббса-Дюгема показывает, что для однофазовой системы, заданной $k + 2$ независимыми параметрами, один параметр является экстенсивным.)

Для совокупности из r фаз, заданных соответственно r экстенсивными параметрами, будем иметь r уравнений Гиббса-Дюгема, и общее число независимых интенсивных параметров в равновесной системе определится как $f_{in} = k + 2 - r = n$, что и выражается правилом фаз Гиббса. Пусть для определенности экстенсивным параметром для каждой фазы будет масса инертного компонента, т.е. $r = k_i$. Тогда

$$n = f_{in} = k + 2 - r = k_i + k_m + 2 - k_i = k_m + 2.$$

Сопоставляя r уравнений Гиббса-Дюгема для совокупности из r фаз, получим соотношение между интенсивными параметрами такой системы:

$$-SdT + Vdp - \sum_j^k m_j d\mu_j = 0 \quad (3.46)$$

где k_i - число инертных компонентов от a до i , а $k - k_i = k_m$ - число вполне подвижных компонентов от j до k . Геометрическим образом такой совокупности из $r=k_i$ фаз будет гиперобъем в пространстве размерностью $k_m + 2$ с координатными осями $k_m + 2$ интенсивных параметров.

Пусть исходная совокупность из r фаз (обозначим ее как состояние A) в результате изменения интенсивных параметров переходит в другое r фазовое состояние (обозначим его как B). Тогда аналитически этот фазовый переход можно описать, сравнивая (вычитая) уравнения Гиббса-Дюгема для состояний A и B :

$$-S^B dT + V^B dp - \sum_j^k m_j^B d\mu_j = 0$$

-

$$-S^A dT + V^A dp - \sum_j^k m_j^A d\mu_j = 0$$

=

или

$$-\Delta S dT + \Delta V dp - \sum_j^k \Delta m d\mu_j = 0$$

Геометрически этому фазовому переходу будет отвечать пересечение гиперобъемов A и B с образованием геометрического элемента размерностью на единицу меньше $n=(k_m + 2)-1$ с фазовым составом на единицу больше, в нашем случае $k_i + 1$. Нетрудно видеть, что уравнение (3.46), которое является аналитическим выражением для геометрического элемента размерностью $n=(k_m + 2)-1$ с числом фаз $k_i + 1$ представляют уже известное уравнение смещенного равновесия.

Уравнение смещенного равновесия, как отмечалось, показывает, какова должна быть связь между изменениями интенсивных параметров и приращениями экстенсивных параметров для того, чтобы $k_i + 1$ фазовое состояние оставалось в равновесии. Решив (проинтегрировав) уравнение смещенного равновесия, получим уравнение фигуры соответствующего геометрического элемента в пространстве $k_m + 2$ измерений.

Продолжая рассуждения, легко представить, что два различных состояния с числом фаз $k_i + 1$ будут ограничены геометрическим элементом размерностью $(k_m + 2) - 2$ и числом фаз $k_i + 2$, который аналитически описывается уравнением смещенного равновесия с числом членов $(k_m + 2) - 1$. Далее, два различных состояния с числом фаз $k_i + 2$ будут ограничены элементом размерностью $(k_m + 2) - 3$ и числом фаз $k_i + 3$, описываемым уравнением смещенного равновесия с числом членов $(k_m + 2) - 2$ и т.д., вплоть до состояния, когда $p = f_{in} = 0$, $r = k + 2$ и геометрически оно выражается безразмерной точкой, получаемой пересечением линий с числом фаз $k + 1$, описываемых уравнениями смещенного равновесия с двумя членами. Состояние системы с $p = 0$ называется нонвариантным. В зависимости от числа независимых параметров p геометрической размерности соответствующих элементов различают состояния системы: с $p = 1$ - моновариантные, с $p = 2$ - дивариантные, с $p = 3$ - трехвариантные и т.д.

Нетрудно видеть, что интересующие нас диаграммы с $f_{in} = 2$ представляют частный случай, когда из $k_m + 2$ независимых интенсивных параметров, которыми характеризуются системы с вполне подвижными компонентами, k_m параметров являются постоянными или, точнее (см. выше) произвольными, но определенными, индифферентными по отношению к фазовым состояниям системы, то исследуется зависимость от двух интенсивных параметров, которые можно обозначить как виртуальные интенсивные параметры. Диаграмма состояния такой системы выгодно изобразится на плоскости.

Топология диаграмм

Рассмотрим топологию диаграмм в координатах двух интенсивных параметров. Правило фаз записывается как $p = k_i + 2 - r$, где k_i - число инертных компонентов (помня об этом, индекс i можно для простоты опустить), 2 - два любых независимых интенсивных параметра, r - как обычно, число фаз. Тогда при $p = 0$ число фаз максимально $r_0 = k + 2$, и число таких нонвариантных состояний (точек) - h - на диаграмме определится как число сочетаний 10 из общего числа фаз системы r_s по числу фаз r_0 , стабильных в данном равновесии, т.е. $h = C_{r_s}^{r_0} = C_{k+2}^{k+2} = 1$. При $p = 1$ число фаз $r_1 = k + 1$, и число моновариантных состояний (линий) - 1 - на диаграмме определится как число сочетаний из общего числа фаз r_s по числу фаз r_1 , устойчивых в моновариантном равновесии:

$$l = C_{r_s}^{r_1} = C_{k+2}^{k+1} = \frac{(k+2)!}{(k+1)![(k+2)-(k+1)]} = \frac{(k+2)!}{(k+1)! \cdot 1!}$$

Поскольку в каждом моновариантном равновесии участвует на одну фазу меньше, чем в нонвариантном, то число моновариантных линий равно числу фаз в нонвариантной точке. Принято их обозначать по фазе, не принимающей участие в реакции, заключая соответствующий индекс в скобку. При $p = 2$ число фаз $r_2 = k$, и число дивариантных равновесий, занимающих соответствующие поля диаграммы, - t - определится также числом сочетаний (т.е. возможных комбинаций) из r_s по r_2 :

$$t = C_{r_s}^{r_2} = C_{k+2}^k = \frac{(k+2)!}{k![(k+2)-k]} = \frac{(k+2)!}{k!2!}$$

Дивариантные равновесия обозначают обычно по присутствующим фазам индексами фаз без скобок.

Таким образом, интересующая нас диаграмма зависимости фазовых равновесий (парагенезисов) от двух интенсивных параметров с общим числом фаз $r=k+2$ будет состоять из одной невариантной точки, $l = C_{k+1}^{k+2}$ моновариантных линий, которые проходят через эту точку и разграничивают $t = C_k^{k+2}$ дивариантных равновесия диаграммы. Из приведенных соотношений видно, что число моновариантных линий и дивариантных полей зависит от числа компонентов системы (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Число фаз и равновесий на диаграмме с одной невариантной точкой			
Число компонентов	Число фаз в невариантной точке $r=k+2$	Число моновариантных линий $l = C_{k+1}^{k+2}$	Число дивариантных полей $t = C_k^{k+2}$
$k=1$	3	3	3
$k=2$	4	4	6
$k=3$	5	5	10
$k=4$	6	6	15

Можно доказать теорему о том, что для построения диаграммы с одной невариантной точкой, или, как ее еще называют, однопучковой диаграммы, необходимо и достаточно знать уравнения двух моновариантных линий и термодинамические характеристики участвующих в соответствующих моновариантных равновесиях фаз. Суть доказательства (см. Скрейнемакерс, 1944, Жариков, 1961), подробности которого мы опускаем, сводится к следующему. Пусть, например, имеются два моновариантных равновесия, обозначенные по отсутствующим фазам r_1 и r_2 . Тогда уравнения соответствующих моновариантных реакций можно записать

$$\left. \begin{aligned} (r_1)r_2 + r_3 + \dots + r_{r-1} + r_r + \theta_1 + \varepsilon_1 &= 0 \\ (r_2)r_1 + r_3 + \dots + r_{r-1} + r_r + \theta_2 + \varepsilon_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.47)$$

где $\theta_1, \theta_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ - тепловые, или объемные, или химические эффекты реакции. В уравнениях (3.47) участвуют все r фаз системы, и поскольку термодинамические характеристики их известны, равно как и эффекты реакций (естественно, по всей области изменения координатных интенсивных параметров), то соответствующие уравнения (3.47) и уравнения смещенного равновесия могут быть легко интегрированы и их совместное решение даст координаты невариантной точки.

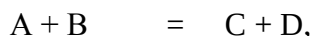
Следует иметь в виду, что не всегда нужно или возможно построить полную количественную диаграмму состояния системы. Иногда оказывается целесообразно ограничиться строгой, но качественной схемой диаграммы. На таких схемах, как увидим ниже, положение невариантной точки является произвольным, а моновариантные линии проведены строго в соответствии с эффектами реакций, определяющими тангенсы углов наклонов линий.

В основе построения всех диаграмм в координатах интенсивных параметров лежит фундаментальное отправное положение, очевидность которого не вызывает сомнений.

Это положение можно называть основной леммой. **Основная (первая) лемма** гласит: каждое дивариантное равновесие устойчиво (стабильно) только по одну сторону от ограничивающей его моновариантной линии. Легко убедиться, что если это не так, то никакой моновариантной линии не существует.

Из основной леммы вытекает несколько топологических правил диаграмм. Эти правила в честь исследователя, подробно рассмотревшего топологию диаграмм состояния с одной нонвариантной точкой, принято сейчас называть **правилами Скрейнемакера** (Скрейнемакерс, 1944). Среди правил Скрейнемакера главными являются четыре.

1. Моновариантная линия в нонвариантной точке делится на стабильный и метастабильный лучи.
2. Угол между стабильными лучами, ограничивающими какое-либо дивариантное равновесие, не может быть больше 180° .
3. Поле, простирающееся над стабильным или метастабильным лучом без какой-либо фазы (F), обязательно содержит эту фазу.
4. Если в каком-либо моновариантном равновесии, отвечающем моновариантной линии (F), имеет место реакция $A + B = C + D$, то метастабильные лучи $(A)^{mst}$, $(B)^{mst}$, $(C)^{mst}$, $(D)^{mst}$ располагаются по ту же сторону от рассматриваемой линии, что и соответствующие фазы в уравнении реакции, а стабильные занимают противоположное положение, т.е. если



(F)

то



(F)

или



(F)

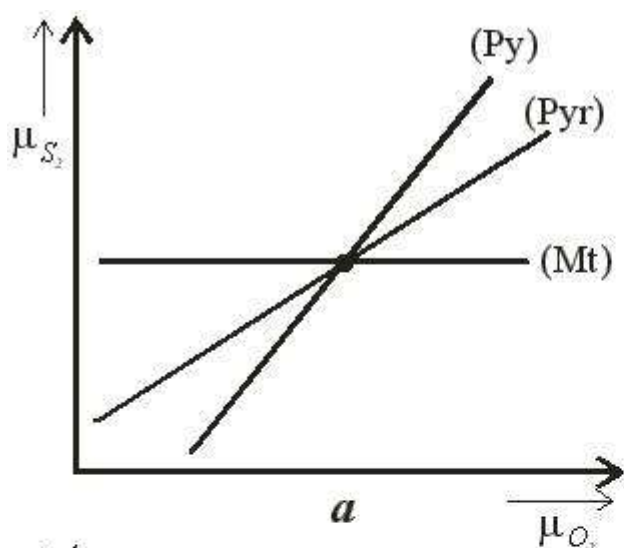
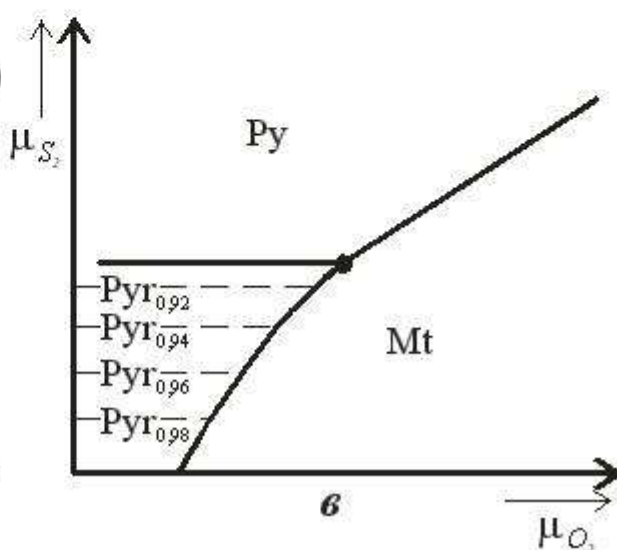
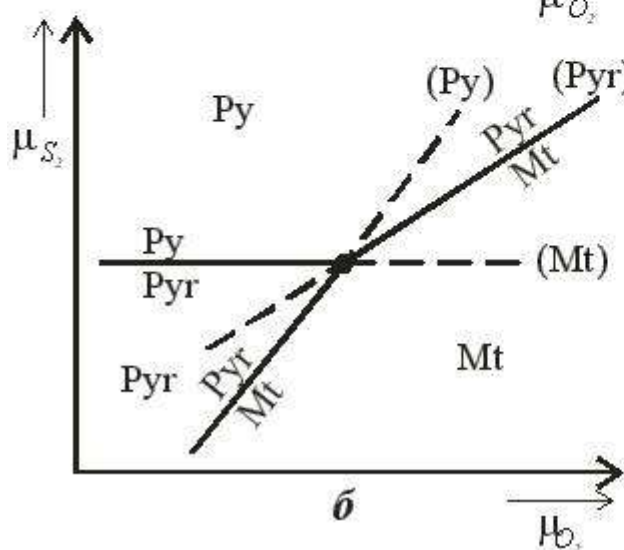


Рис.3.126 Схема строения T - p диаграммы однокомпонентной системы и графическое доказательство (от обратного) правил Скрейнмакерса; a -стабильная диаграмма; $b, в$ - метастабильные варианты, противоречащие основной лемме.



Покажем справедливость четырех правил Скрейнмакерса на примере T - p диаграммы состояния однокомпонентной системы. Все эти правила доказываются от обратного, исходя из основной леммы. На рис. 3.126 показана T - p диаграмма однокомпонентной системы, где: a - стабильная диаграмма состояния, $б$ и $в$ - невозможные варианты строения диаграммы, приводимые в качестве доказательства от обратного. Согласно первому правилу Скрейнмакерса в невариантной точке моновариантная линия делится на стабильный и метастабильный лучи. Предположим, что это не так и луч (G) на рис. 3.126, $б$ стабилен по обе стороны от невариантной точки. Такое состояние противоречит основной лемме, так как оказывается, что дивариантное равновесие S располагается по обе стороны от ограничивающей его моновариантной кривой (L) . Сходным образом, от обратного, можно доказать, что если угол, ограничивающий дивариантное равновесие, будет более 180° , как, например, показано на рис. 3.126, $в$, для равновесия S , то также будет нарушена основная лемма, что невозможно. Справедливость правила три наглядно видна на рис. 3.126, a : поля, перекрывающие метастабильные лучи (L) , (S) , (G) , соответственно представляют поля стабильности фаз L , S и G 11.

Особое значение для топологического анализа имеет четвертое правило. Оно дает возможность построить принципиальную схему диаграммы чисто топологическим путем, не прибегая к ее расчету и рассмотрению физико-химического содержания. Пример такого топологического анализа, отражающего диаграмму рис. 3.126, a , представлен в табл. 3.3, где каждая строка по вертикали означает очередную логическую операцию: 1)

выбранная исходная моновариантная линия; 2) ее обозначение по фазе, не участвующей в реакции; 3) расположение по отношению к ней метастабильных лучей (они снабжены индексом *mst*) - по четвертому правилу Скрейнемакера; 4) расположение по отношению к выбранной линии стабильных лучей (индекс *st* для стабильных лучей, как и принято, опущен) - по четвертому и первому правилам Скрейнемакера; 5) взаимное расположение стабильных лучей; 6) положение моновариантных реакций и дивариантных полей. Всюду в скобках обозначения линий, не участвующих в реакции.

Таблица 3.3. Топологическая схема диаграмм состояния однокомпонентной системы.

1	$G = L$
2	(S)
3	$(G)^{mst} (L)^{mst}$
4	$(L) (G)$
5	$(L) (S) (G)$
6	$S = G \quad G = L \quad L = S$

Для конкретизации топологических схем рассмотрим в качестве примера диаграмму состояния системы с одним инертным компонентом - железом - в зависимости от химических потенциалов вполне подвижных кислорода и серы - μ_{O_2} и μ_{S_2} . Фазовый состав системы - магнетит (Mt), пирротин (Pyr), пирит (Py). Тогда согласно правилу фаз $n = k + 2 - r = 1 + 2 - r$ и по правилу сочетаний, будем иметь в системе одну неинвариантную точку: $h = C_{k+2}^{k+2} = C_3^3 = 1$ с тремя стабильными в ней фазами ($r_0 = 3$), через которую проходят три моновариантные линии: $h = C_{k+1}^{k+2} = (1 \cdot 2 \cdot 3) / (1 \cdot 2 \cdot 1) = 3$, каждая из которых отвечает двухфазовому равновесию, обозначим их по отсутствующим (не принимающим участия в реакции) фазам: (Py), (Mt), (Pyr) и, наконец, три дивариантных однофазовых поля; при $n=2$ $r=1$ и $C_k^{k+2} = (1 \cdot 2 \cdot 3) / (1 \cdot 2 \cdot 1) = 3$, которые соответствуют полям устойчивости магнетита, пирротина и пирита.

Уравнения моновариантных линий представляют, как отмечалось, уравнение смещенного равновесия:

$$-\Delta S dT + \Delta V dp - \sum_j^k \Delta m d\mu_j = 0$$

и в нашем случае ($T, p = \text{const}$) запишутся в виде

$$-\Delta m_{O_2} d\mu_{O_2} - \Delta m_{S_2} d\mu_{S_2} = 0$$

откуда

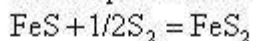
$$-\int \Delta m_{O_2} d\mu_{O_2} - \int \Delta m_{S_2} d\mu_{S_2} = 0 \quad (3.48)$$

уравнение моновариантной линии на плоскости $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$, а отношение

$$d\mu_{S_2} / d\mu_{O_2} = - \Delta m_{O_2} / \Delta m_{S_2} \quad (3.49)$$

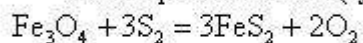
- это тангенс угла наклона моновариантной линии на той же координатной плоскости. Ограничимся пока случаем, когда константы интегрирования моновариантных реакций уравнений типа (3.48) неизвестны, т.е. расчетом качественной диаграммы $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$. Для этой цели составляем уравнения всех трех моновариантных реакций, уравниваем в каждом из них содержание инертных компонентов (в нашем случае железа), затем соответственно содержание серы и кислорода и согласно выражению (3.49), вычисляем тангенс и угол наклона каждой моновариантной линии 12.

Моновариантная линия (Mt):



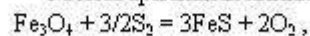
$$\frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = - \frac{\Delta m_{O_2}}{\Delta m_{S_2}} = - \frac{0}{1/2} = 0 = \operatorname{tg} \alpha_1 \quad \alpha_1 = 0.$$

Моновариантная линия (Pyr):



$$\frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = - \frac{\Delta m_{O_2}}{\Delta m_{S_2}} = \frac{2}{3} = \operatorname{tg} \alpha_2 \quad \alpha_2 = 34^\circ.$$

Моновариантная линия (Py):



$$\frac{d\mu_{S_2}}{d\mu_{O_2}} = - \frac{\Delta m_{O_2}}{\Delta m_{S_2}} = \frac{2}{3/2} = \frac{4}{3} = \operatorname{tg} \alpha_3 \quad \alpha_3 = 53^\circ.$$

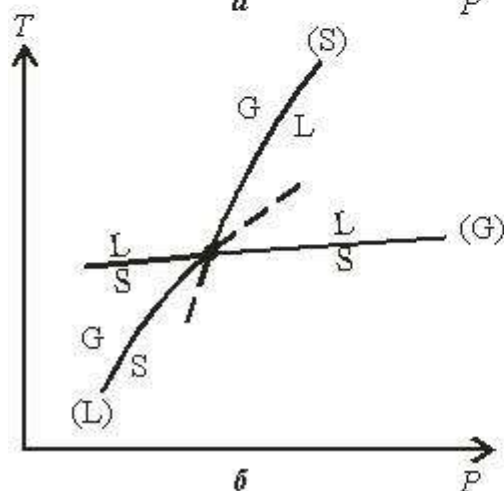
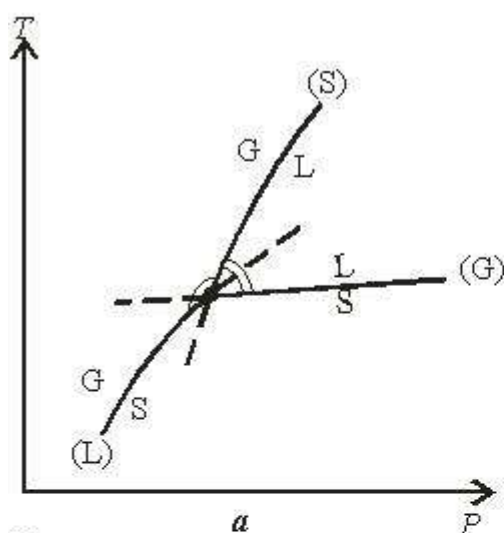
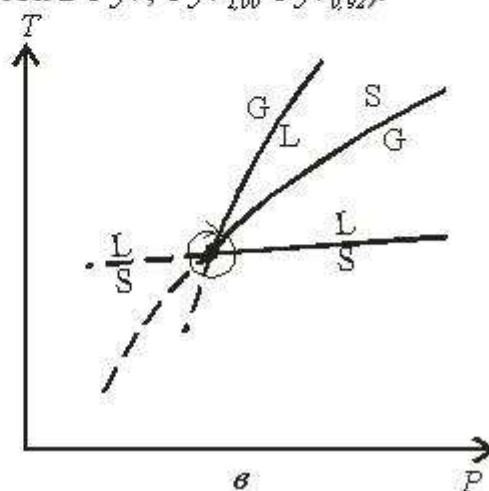


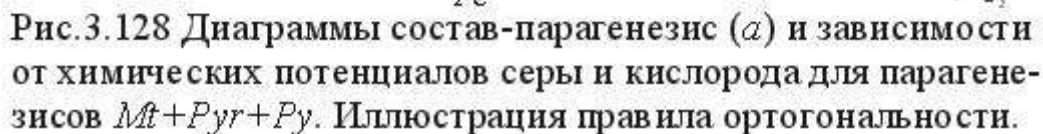
Рис.3.127 Построение диаграммы однокомпонентной системы (инертный компонент - Fe) в зависимости от химических потенциалов серы и кислорода: $\mu_{S_2} - \mu_{O_2}$ для ассоциации $Mt + Pyr + Py$; α - нанесены моновариантные линии, β - обозначены стабильные и метастабильные равновесия; σ - равновесие $Mt-Pyr$ построено с учетом переменного содержания Fe в Pyr (показаны изолинии содержания железа в Pyr, $Pyr_{100} - Pyr_{0.92}$).



На плоскости с ортогональными координатами μ_{O_2} и μ_{S_2} , (рис. 3.127, а) выбираем произвольно положение нонвариантной точки, через которую под углами 0, 34° и 53° предварительно также проводим моновариантные линии (Mt), (Pyg), (Py). Далее, используя правила Скрейнмакенса и сообразуясь с физико-химическим смыслом, отстраиваем стабильные и метастабильные равновесия. При этом можно воспользоваться любыми правилами, рационален же наиболее простой и эффективный путь: а) подписываем моновариантные линии в соответствии с физико-химическим смыслом протекающих реакций; б) тогда в соответствии с правилом 4, выбираем возможно единственное изображенное на диаграмме (рис. 3.126, б) расположение стабильных и метастабильных лучей и стабильных полей; в) убеждаемся проверкой в полном соответствии диаграммы (см. рис. 3.127, б) правилам 2 и 3.

Таким образом, диаграмма рис. 3.127, б и представляет искомую диаграмму зависимости фазовых равновесий в системе с инертным железом от химических потенциалов серы и кислорода при достаточно высоких значениях μ_{O_2} и μ_{S_2} . Обсудим кратко эту диаграмму. В соответствии с правилом фаз и правилом сочетаний на диаграмме имеется одна нонвариантная точка, в которой устойчивы все три фазы: Mt, Pyg, Py. Число независимых интенсивных параметров в этой точке равно нулю, и факторами состояния системы являются $k + 2$ экстенсивных параметра: в данном случае это массы железа, серы и кислорода, которые соответственно определяют количества Pyg, Py и Mt. Три моновариантные линии отвечают двухфазовым состояниям: PygPy(Mt), MtPyg(Py), MtPy(Pyg). В каждом из этих состояний $n=1$, т.е. один из интенсивных параметров (μ_{O_2} или μ_{S_2} , безразлично какой) может изменяться независимо, тогда как другой должен изменяться совершенно определенным зависимым образом (как это показано положением соответствующих моновариантных линий). Факторы состояния $f_{in} = 1$: μ_{O_2} или μ_{S_2} , $f_{ex} = 2$: m_{Fe} и m_{S_2} или m_{O_2} . Наконец, три поля отвечают устойчивости пирротина, пирита и магнетита. Поля однофазовые и дивариантные. Следовательно, в пределах их (и) имеют произвольное и независимое значение. Единственный экстенсивный параметр для дивариантных состояний - масса инертного железа, которая определяет количество фазы в системе.

При построении диаграммы составы минералов были приняты постоянными. Между тем хорошо известно, что содержание железа в пирротине изменяется в пределах 45,5-50 ат.%, или, что то же, 0,91-1,00 формульной единицы. Если учесть, что наиболее железистые пирротины образуются в условиях более низкого μ_{S_2} , то линия равновесия Pyg $\leftrightarrow$ Mt на диаграмме будет представлена кривой, постепенно меняющей наклон от $\alpha=53^\circ$ (Pyg=FeS) и до $\alpha=48^\circ$ (Pyg= $Fe_{0,91}S_{1,09}$). Можно условно нанести на диаграмме изолинии постоянного состава пирротина и в точке пересечения их с моновариантной линией Pyg $\leftrightarrow$ Mt отложить соответствующие углы наклона. Такая диаграмма, учитывающая переменность состава пирротина, представлена на рис. 3.127, в.



Обратим внимание, без подробного доказательства (интересующиеся могут найти его в работе Д.С.Коржинского, 1973), на еще одно важное соотношение диаграмм состав - парагенезис и диаграмм в координатах интенсивных параметров. Это соотношение может быть обозначено как соотношение ортогональности коннод и линий соответствующих моновариантных равновесий. Оно состоит в том, что линия, отвечающая моновариантной реакции между какими-либо фазами, располагается перпендикулярно к конноде, соединяющей фигуративные точки этих фаз. На рис. 3.128, а представлена диаграмма состав - парагенезис системы Fe-S-O, построенная по типу концентрационных диаграмм (т. е. по осям отложены отношения S / Fe и O / Fe), на которой проведены конноды $PuMt$ и $PuMt$, и пунктиром (по соотношению ортогональности) линии, перпендикулярные коннодам и отвечающие моновариантным реакциям $Pu \leftrightarrow Pu$, $Pu \leftrightarrow Mt$, $Pu \leftrightarrow Mt$. Нетрудно видеть, сравнивая с диаграммой системы Fe в зависимости от μ_{O_2} и μ_{S_2} (диаграмма повторена на рис. 3.128 б), полное топологическое сходство пунктирных линий на рис.3.128, а и диаграммы 3.128, б. Отметим дополнительно следующие особенности. Перпендикулярное расположение моновариантных линий сохраняется и в полях диаграммы составов только при одинаковом способе изображения - в декартовых координатах (как это и показано на рис. 3.128 а). В барицентрических координатах правило перпендикулярности справедливо только для точек пересечения коннод и моновариантных линий. В пределах полей диаграммы состав - парагенезис уравнения моновариантных линий имеют сложный вид. Диаграммы состав - парагенезис и в координатах интенсивных параметров как бы <обратны> по фазовому содержанию:

трехфазовому полю диаграммы состав - парагенезис отвечает трехфазовая невариантная точка диаграммы интенсивных параметров, дивариантное однофазовое состояние на диаграмме состав - парагенезис изображается точкой в поле трех фаз, а на диаграмме интенсивных параметров - полем и т.д. Соотношение ортогональности используется в физико-химическом анализе парагенезисов для построения качественных схем диаграмм в координатах интенсивных параметров, поскольку, используя его по любой диаграмме состав - парагенезис можно наметить схему диаграммы в координатах интенсивных параметров.

Однокомпонентные системы примитивны в смысле соотношений между составом фаз и составом системы: они всегда тождественны в отношении содержания инертного компонента. Между тем конфигурация диаграммы фазового состава многокомпонентных систем, т.е. расположение фигуративных точек фаз на диаграмме составов, предопределяет топологическую схему диаграммы в координатах интенсивных параметров.

Прежде чем перейти к обсуждению этих зависимостей, сформулируем еще две важнейшие леммы (первая была приведена выше), основополагающие в области фазового состава диаграмм.

Вторая лемма. В каждой точке диаграммы соответствующие равновесия покрывают область составов, отвечающую невариантной точке.

Третья лемма. В каждой точке диаграммы каждый данный состав может быть представлен одним и только одним равновесием.

Приведенные леммы столь очевидны, что не требуют разъяснений, и теперь можно кратко рассмотреть зависимость диаграмм в координатах интенсивных параметров от структуры диаграмм фазовых равновесий для бинарных и тройных систем, ограничившись первоначально фазами постоянного состава.

А. Бинарные системы. Если рассматривать общий случай, когда составы фаз различаются между собой, то топологически возможен только один тип, как это представлено на рис. 3.129, а, причем безразлично, фазы А и В представляют чистые компоненты или смешанный состав. При таком расположении фаз на диаграмме составов возможны следующие четыре моновариантные реакции: (А) $D=C+B$; (С) $D=A+B$, (D) $C=A+B$, (В) $C=A+D$. Используя четвертое правило Скрейнемакерса и взяв для гарантии две моновариантные линии, например (А) и (D), устанавливаем последовательность стабильных лучей на диаграмме 401 (по часовой стрелке или в обратном направлении - это зависит от физико-химического смысла и написания реакций):

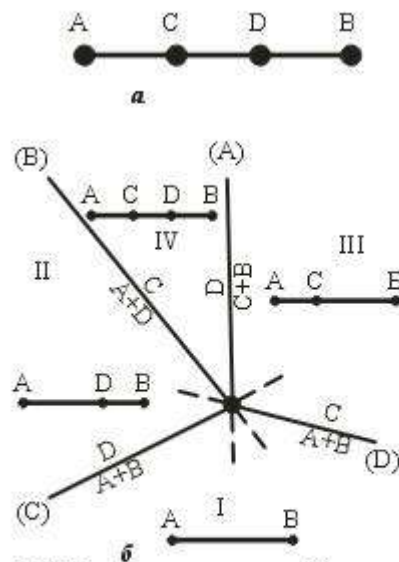
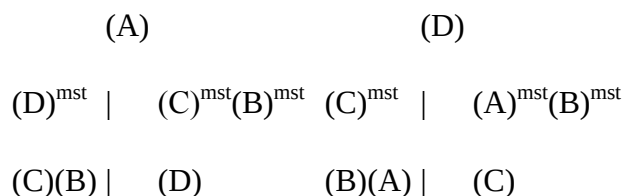


Рис. 3.129 Диаграмма составов (а) и топологическая схема (б) диаграммы состояния бинарной системы в координатах интенсивных параметров. А, В, С, D – фазы постоянного состава.





Очевидная последовательность стабильных лучей, отвечающая диаграмме рис. 3.129, а: (A) (D) (C) (B). Построим теперь топологическую схему пучка. Проведя моновариантный луч (A) (на рис. 3.129,б он вертикальный), справа под произвольным углом (но меньше 180°) другой луч (D), подпишем реакции и легко, по четвертому правилу, определим положение стабильных лучей (B) и (C) - первый из них (B) будет расположен между стабильным лучом (A) и метастабильным (D), второй (C) - между метастабильными лучами (A) и (D). Для каждого из полей диаграммы построим, бинарные диаграммы фазовых равновесий (состав - парагенезис). В поле I устойчив только один дивариантный парагенезис АВ. В поле II появляется фаза D и устойчивы два парагенезиса AD и BD. Точно так же в поле III стабильна фаза C и два парагенезиса AC и BC. Наконец, в поле IV стабильны обе фазы промежуточных составов C и D и три дивариантных равновесия AC, CD и BD. Общее число дивариантных равновесий равно шести, как и следует по правилу сочетаний $C_{k+2}^k = C_4^2 = 6$. Характерно, что для каждого поля диаграммы может быть выделено одно, свойственное только ему характеристическое дивариантное равновесие, тогда как другие равновесия встречаются и в других полях диаграммы. Так, для поля IV таким характеристическим парагенезисом является CD, тогда как AC и BD встречаются в полях II и III. Для поля III характеристический парагенезис - CB, для поля II - AD, для поля I - АВ. При построении диаграмм после расчета и определения положения моновариантных линий прежде всего следует определить эти характеристические парагенезисы дивариантных полей, а потом уже достроить диаграмму состав - парагенезис так, чтобы парагенезисами была покрыта вся область составов системы. Обратим еще внимание на то, что если поля фаз, занимающих центральное положение на диаграмме составов (например, C и D), ограничены моновариантными линиями (и лучи (C) и (D) проходят в полях, где эти фазы нестабильны), то фазы, занимающие краевое положение на диаграмме составов (фазы A и B), устойчивы во всех полях диаграммы, и луч (A) означает только то, что фаза A не принимает участие в реакции. Наконец, в качестве дополнительного контроля правильности топологической схемы, может быть использовано первое правило Скрейнемакенса (угол между стабильными лучами ограничивающими дивариантное равновесие должен быть меньше 180°). На диаграмме 3.128, б это естественно выполнено. При этом обратим внимание, что угол между соприкасающимися лучами ограничивает только характеристические дивариантные равновесия: угол между (C) и (D) - поле I - равновесия АВ, угол между (C) и (B) - поле II - равновесие AD, угол между (B) и (A) - поле IV - равновесие CD и угол между (A) и (D) - поле III - равновесие CB. Другие равновесия занимают два поля диаграммы: равновесие DB поля II и IV (угол между лучами (C) и (A)), равновесие AC - поля III и IV (угол между лучами (B) и (D)). Легко убедиться, что все углы меньше 180° .

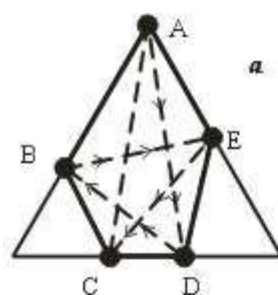
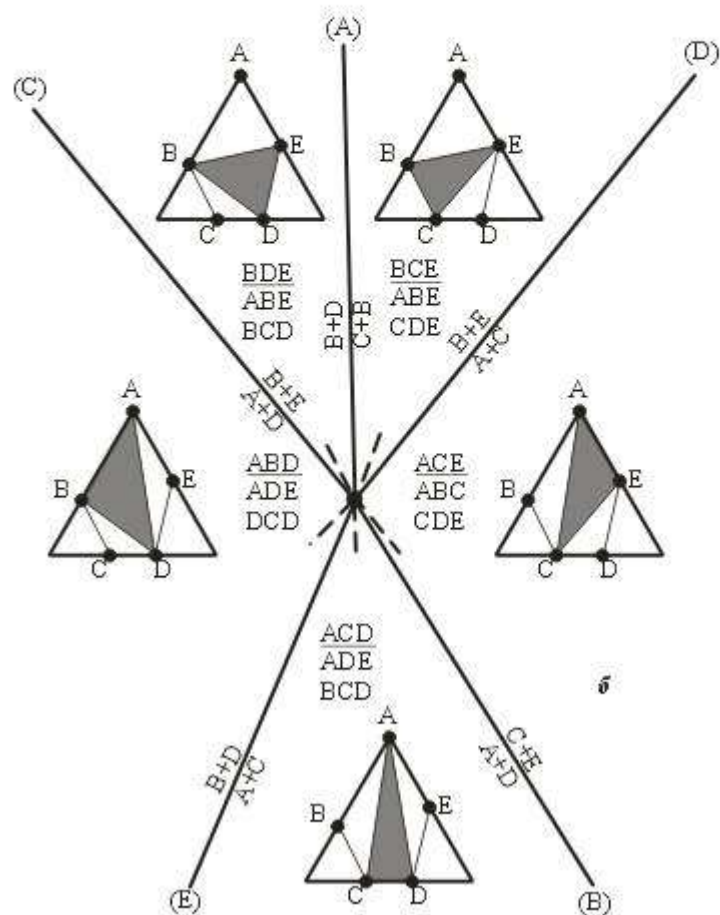


Рис.3.130 Первый вариант диаграммы составов (а) трехкомпонентной системы и соответствующей ей топологической схемы (б) пучковой диаграммы в координатах интегальных параметров.



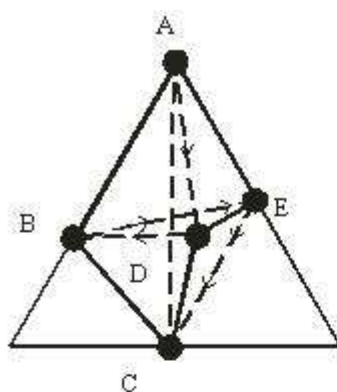
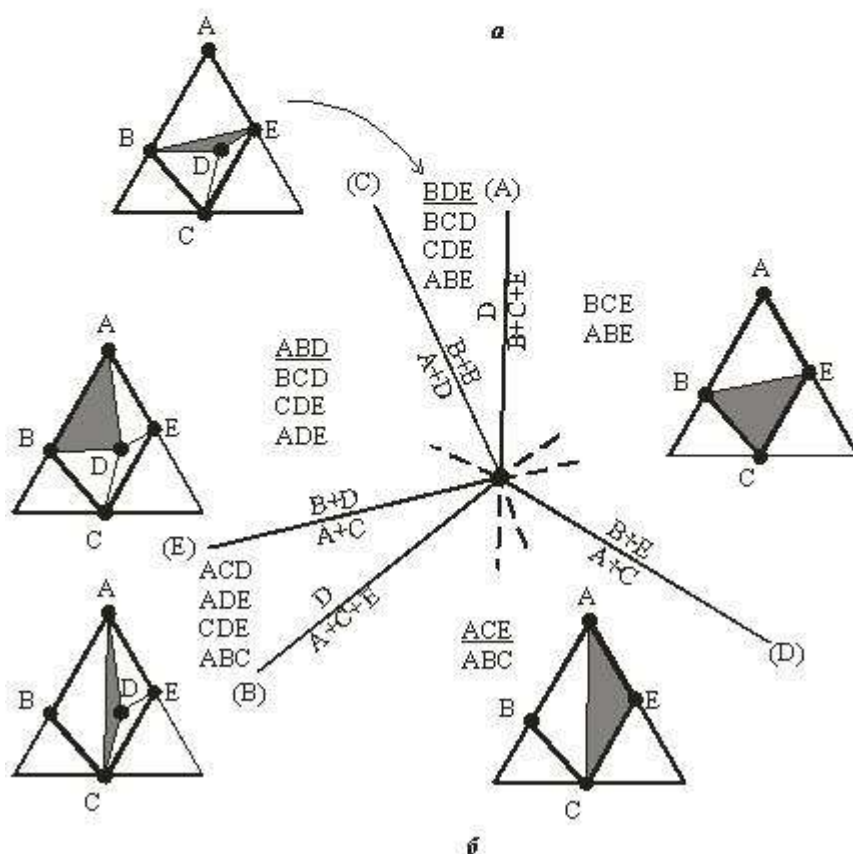


Рис. 3.131 Второй вариант диаграммы составов (а) трехкомпонентной системы с одной фазой, занимающей центральное положение и соответствующая ей топологическая схема (б) однопучковой диаграммы в координатах интенсивных параметров.



Б. Тройные системы. В общем случае, когда составы фаз линейно-независимы, т.е. состав какой-либо фазы не может быть представлен как сумма составов двух других фаз, в В конфигурации треугольника составов могут быть три варианта (рис. 3.130, 3.131, 3.132).

Первый вариант отвечает фазовой диаграмме с конфигурацией выпуклого пятиугольника (рис. 3.130, а). Построим соответствующую диаграмму в координатах интенсивных параметров. В соответствии с правилом фаз и правилом сочетаний диаграмма будет состоять из одной $h = C^k + 2_{k+2} = 1$ пятифазовой

инвариантной точки, пяти $l = C^{k+1}_{k+2} = 5$ четырехфазовых моновариантных линий и десяти $t = C^k_{k+2} = 10$ трехфазовых дивариантных равновесий. Уравнение моновариантных линий легко получить из диаграммы составов, исключая по очереди каждую из фаз и используя правило непересекаемости коннод (что и показано на рис.3.130, а). Например, без фазы А возможны только две взаимоисключающие ассоциации В + D или С + E (конноды BD и CE пересекаются), тогда реакция между ними $B + D = C + E$ и отвечает уравнению моновариантной линии. Продолжая аналогичные рассуждения в отношении остальных четырех моновариантных линий, получим соответствующие схемы уравнений фазовых реакций, отвечающих всем моновариантным линиям:

- (A) $B + D \leftrightarrow C + E$,
- (B) $A + D \leftrightarrow C + E$,
- (C) $A + D \leftrightarrow B + E$,
- (D) $A + C \leftrightarrow B + E$,
- (E) $A + C \leftrightarrow B + D$.

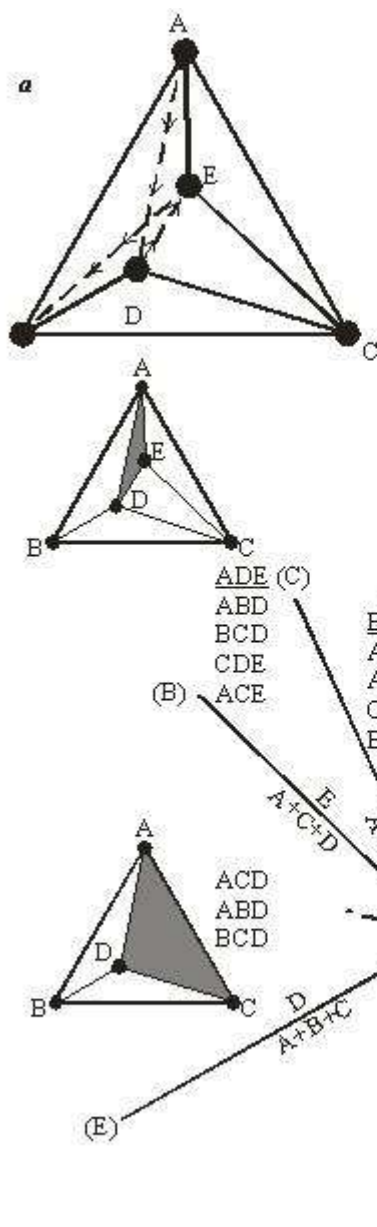


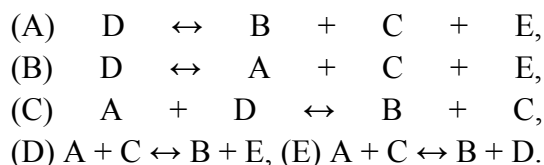
Рис.3.132 Третий вариант диаграммы составов (а) трехкомпонентной системы с двумя фазами, занимающих центральное положение, и соответствующая ей топологическая схема (б) диаграммы в координатах интенсивных параметров.

Строим топологическую схему диаграммы в виде пучка моновариантных линий, используя при этом сформулированные выше правила Скрейнемакенса (особенно первое, четвертое и второе). Расположив стабильный луч (А) произвольно вертикально вверх (рис. 3.130) и подписав соответствующую моновариантную реакцию, определяем, что стабильные лучи (D) (B) располагаются вправо от линии (А), а стабильные лучи (C) (E) - слева. Определяем, что углы между (А) и (B), (D) и (E), (B) и (C), (C) и (D), (А) и (E) не могут быть больше 180° , так как они ограничивают поля дивариантных равновесий. Тогда легко убедиться, что стабильный луч (D) должен расположиться в первом квадранте, луч (B) во втором, луч (E) - в третьем и луч (C) - в четвертом, как это и показано на рис. 3.130, б. Характерна чередуемость лучей: если взять диаграмму составов, то по часовой стрелке или против нее, что зависит от направления исходной реакции (А), то они расположатся через одну фазу (А)(D)(B)(E)(C). Эту чередуемость можно представить как <правило диагоналей> (А)-(D)-(B)-(E)-(C). Оно отвечает последовательному проведению диагоналей в пятиугольнике составов фаз.

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы содержит десять дивариантных равновесий, легко определяемых сочетанием по три фазы из пяти: ABC, ABD, ABE, ACD, ACE, ADE, BCD, BCE, BDE, CDE. Эти равновесия подписаны в соответствующих полях диаграммы. При этом подчеркнуты характеристические парагенезисы, стабильные только в данном поле диаграммы, что следует из уравнений моновариантных реакций, ограничивающих каждое поле. Остальные дивариантные равновесия, стабильные в соответствующих полях, получаем, достраивая диаграмму так, чтобы весь пятиугольник составов был покрыт дивариантными равновесиями. Поэтому удобно и наглядно вместо символической (буквенной) записи дивариантных равновесий для каждого поля диаграммы строить соответствующую диаграмму состав-парагенезис (см. рис. 3.130, б). На диаграммах заштрихованы характеристические трехфазовые треугольники. На диаграмме составов рассматриваемого типа все фазы занимают краевое положение, т.е. они не могут быть заменены никакой другой совокупностью фаз и поэтому устойчивы во всех полях диаграммы. Диаграмма, представленная на рис. 3.130, б, может быть названа симметричной пучковой диаграммой: действительно, стабильные лучи чередуются с метастабильными, во всех полях одинаковое число дивариантных равновесий.

Второй вариант (рис. 3.131) отвечает диаграмме составов, когда одна вершина пятиугольника фаз вогнутая, или, что то же, занимает не краевое, а центральное положение и может быть заменена совокупностью других фаз системы.

Уравнения моновариантных фазовых реакций, получаемые из диаграммы составов (рис. 3.131 а), имеют вид

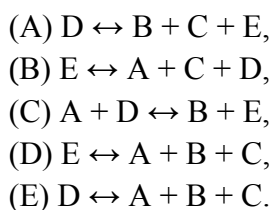


Расположив стабильный луч (А) вертикально (см. рис. 3.131, б) и подписав уравнение реакции сразу обращаем внимание на асимметрию пучка: по одну сторону линии (А) - один луч (D), до другую - три луча (B) (C) (E). Нанеся произвольно, но сообразуясь с лучом (А) и с тем, что угол между (D) и (E) не может быть больше 180° , положение луча (D) и обозначив соответствующую моновариантную реакцию, определим положение лучей (B) (E) и (C). Обратим внимание, что чередуемость лучей на рис. 3.131, б также отвечает перемежаемости через один по часовой стрелке, если следовать по периметру

фазового пятиугольника AEDCB: (A) (D) (B) (E) (C), или <правилу диагоналей>. Десять дивариантных парагенезисов подписаны в соответствующих полях диаграммы, подчеркнуты характеристические парагенезисы полей. Для всех полей построены диаграммы состав-парагенезис с трехфазовыми дивариантными парагенезисами. Характеристические парагенезисы заштрихованы. Нетрудно видеть несимметричное строение диаграммы относительно (A) и симметричное - относительно (D). Характерно также, что фаза (D) стабильна только между лучами (B)-(E)-(C)-(A). В других полях D, занимающая центральное положение на диаграмме составов, заменяется эквивалентными по составу ассоциациями ACE и BCE.

Третий вариант (рис. 3.132) характеризуется диаграммой составов, на которой две фазы занимают центральное положение, и пятиугольник составов - двояковогнутый.

Уравнения фазовых реакций, отвечающие моновариантным линиям, в этом случае имеют вид:



Расположив, как и ранее, стабильный луч (A) вертикально и в соответствии с уравнением моновариантной реакции поместив справа стабильный луч (D), определяем асимметричное расположение по отношению к (A) и (D) соответственно лучей (B)(C)(E)|(D) и (A)(B)(C)|(E). Дальнейшее построение не представляет затруднений, поскольку положение лучей (A) (D) полностью определяет расположение (E) в третьем, а (B) и (C) в четвертом квадрантах. Полученная диаграмма асимметрична, и чередуемость лучей уже не отвечает перемежаемости по периметру пятиугольника составов, но в общем следует правилу диагоналей многоугольника: (A)-(D)-(E)-(B)-(C). Десять дивариантных равновесий подписаны в соответствующих полях диаграммы, подчеркнуты характеристические парагенезисы. Как и на предыдущих схемах, для каждого поля построены диаграммы состав-парагенезис, на которых заштрихованы характеристические для каждого поля дивариантные равновесия. Они, напомним, определяются по моновариантным реакциям, протекающим на ограничивающих поле лучах.

Особенность рассматриваемой диаграммы состоит в том, что фазы D и E, занимающие центральное положение на диаграмме составов, стабильны только в определенных полях диаграммы, ограниченных соответственно лучами (E) (A) и (B) (D). В поле ABC фазы D и E неустойчивы, их заменяет равнозначный по составу парагенезис ABC.

Мы обсудили топологическую связь диаграмм составов и диаграмм в координатах интенсивных параметров для бинарных и тройных систем с фазами постоянного состава. Рассмотрим теперь дополнительные соотношения, вносимые в систему фазами переменного состава, изменяющегося, естественно, в зависимости от виртуальных интенсивных параметров системы. В невариантной точке фазы переменного состава имеют строго определенный - постоянный - состав ($n=0$), и поэтому все топологические соотношения, рассмотренные для систем с фазами постоянного состава, остаются полностью справедливыми и для систем с фазами переменного состава. Моновариантные состояния будут отражать переменный состав фаз. При этом возможны два в принципе

различных случаях. В первом случае, характеризующем бинарные системы и тройные системы с краевым расположением фаз - твердых растворов, в качестве примера приведены соответствующие диаграммы составов), переменность состава фаз получит отражение в изменении наклона моновариантных линий (аналогично тому, как это было показано выше на примере линии $\text{Prt} \leftrightarrow \text{Mt}$), схемы моновариантных реакций и топологические соотношения остаются неизменными. Во втором случае - при центральном расположении фаз переменного состава в трехкомпонентной системе - влияние переменного состава фаз оказывается более существенным и может привести к изменению моновариантных реакций и топологических соотношений на диаграмме.

Один из таких примеров представлен на рис. 3.133. На рис. 3.133, а показана диаграмма составов, причем фаза D имеет переменный состав, остальные фазы (для упрощения диаграммы) постоянного состава. На рис. 3.133, в изображена соответствующая пучковая диаграмма в координатах интенсивных параметров: j и k. В инвариантной точке составы фаз строго определены, и фаза D имеет крайний состав D_1 . Топология пучка в инвариантной точке полностью аналогична рассмотренному выше второму варианту трехкомпонентной диаграммы (см. рис. 3.130). Пусть для конкретности состав фазы D зависит от параметра j таким образом, что уменьшение j вызовет изменение от D_1 к D_3 . Тогда инвариантные линии (D) и (A) сохраняют свое положение, поскольку в реакции $B + E \leftrightarrow A + C$ фаза D не участвует, а в реакции $(A) D \leftrightarrow B + C + E$ фаза D имеет крайний, постоянный состав D_1 . Все другие моновариантные линии будут изменять свой наклон в зависимости от j, поскольку состав D зависит от j. (Первоначальное положение этих линий с постоянным составом D на диаграмме показано пунктиром.)

Рассмотрим моновариантную линию (B) с реакцией $D \leftrightarrow A + C + E$. По мере уменьшения j состав D будет изменяться в направлении от D_1 к D_3 , и, при каком-то значении j, будет отвечать D_2 . В этом состоянии моновариантная реакция имеет вид $D \leftrightarrow A + C$, т.е. фаза D представляет линейную комбинацию фаз A и C (их составы располагаются на одной прямой). Такое состояние, как увидим в дальнейшем, характеризует экстремум на моновариантной линии (на рис. 3.133 - минимум параметра k). Дальнейшее уменьшение j приведет к тому, что состав фазы D будет расположен левее конноды A + C, и моновариантная реакция в послеекстремальном значении j получит другой вид: $(B) D + E \leftrightarrow A + C$.

Аналогично будет вести себя и моновариантная линия (E). От инвариантной точки до экстремального состояния на ней будет протекать реакция $(E) B + D \leftrightarrow A + C$, затем экстремум $D \leftrightarrow A + C$, который совпадает с экстремумом линии (B), и в послеекстремальной области характер моновариантной реакции меняется на $D \leftrightarrow A + B + C$. Таким образом, до экстремальной точки поле стабильности D ограничивалось кривой (B), после экстремума - кривой (E). Наконец, на кривой (C) $B + E \leftrightarrow A + D$ переменность состава D отразится только в изменении наклона линии, так как D в этом равновесии занимает крайнее положение.

Рассмотренный пример отражает влияние переменного состава фаз на топологию пучковых диаграмм. Естественно, что в зависимости от количества фаз переменного состава и конфигурации треугольника составов на диаграмме может быть более чем один экстремум и заметно более сложные топологические соотношения. Однако эти более сложные случаи встречаются сравнительно редко в практическом приложении физико-химического анализа парагенезисов, и, главное, они не вносят принципиальных изменений в топологию диаграмм. Оставляем их без рассмотрения, вопросы экстремальных соотношений, их смысл и значение подробно обсуждаются ниже.

Топология диаграмм с сингулярными равновесиями

Все рассмотренные выше равновесия характеризовались тем, что в любом из них присутствовало и участвовало в соответствующих реакциях максимальное число фаз, отвечающее правилу фаз Гиббса $\leftrightarrow$ Коржинского. Вместе с тем в системах возможны такие соотношения между составами фаз, когда определенные фазы, присутствуя в системе и входя в соответствующие равновесия, тем не менее не принимают участие в некоторых моновариантных реакциях. Такие фазы получили название индифферентных, а соответствующие равновесия, в которых участвуют индифферентные фазы, называются сингулярными (особыми), или вырожденными. Рассмотрим сингулярные равновесия в бинарных и тройных системах.

А. Бинарные системы.

Сингулярные равновесия в бинарных системах возникают в тех случаях, когда составы двух каких-либо фаз (в отношении содержания инертных компонентов) совпадают. Убедимся в этом. Пусть в бинарной системе имеем четырехфазовое неинвариантное равновесие: фазы А, В, С и D, причем, составы С и D в отношении инертных компонентов

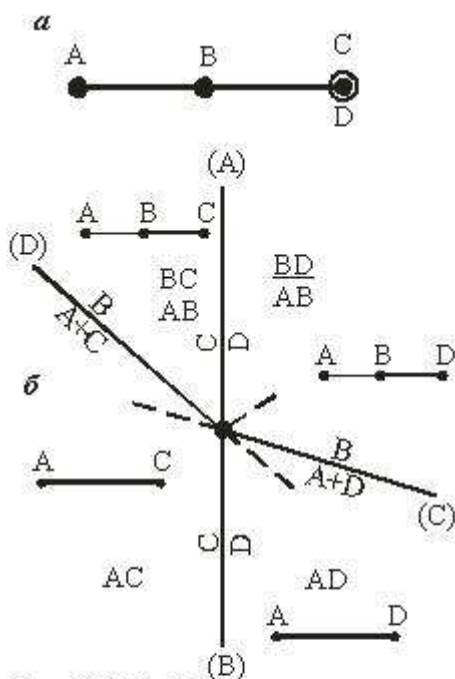


Рис. 3.134 Диаграмма составов (а) и топологическая схема (б) однопучковой диаграммы в координатах интенсивных параметров с нетрансформируемым сингулярным равновесием в бинарной системе.

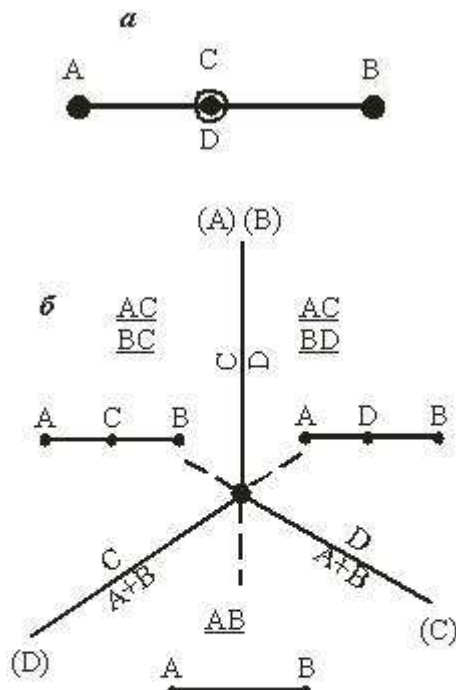


Рис. 3.135 Диаграмма составов (а) и топологическая схема (б) однопучковой диаграммы в координатах интенсивных параметров с трансформируемым сингулярным равновесием в бинарной системе.

одинаковы (рис.3.134, а). Нонвариантная точка содержит четыре моновариантные линии (А)(В)(С)(D), причем линии (С) и (D) обычные, отвечающие реакциям между тремя фазами (С) ABD и (D) ABC, а линии (А) и (В) оказываются вырожденными, так как, например, линии (А) отвечает реакция между двумя фазами, имеющими одинаковый состав $C \leftrightarrow D$, а фаза В при этом оказывается индифферентной, т.е. присутствует, не принимая участия в реакции. Равным образом линии (В) отвечает реакция $C \leftrightarrow D$ и фаза В оказывается индифферентной. Нетрудно видеть, что, поскольку реакции (А) = (В) $C \leftrightarrow D$ одинаковы, то линии (А) и (В) занимают одинаковое положение и имеют одинаковый наклон на диаграмме интенсивных параметров. Равновесие $C \leftrightarrow D$ (А) (В) носит название сингулярного, или вырожденного. Фазы С и D называются сингулярными, а фазы А и В - индифферентными.

В зависимости от положения сингулярных фаз на диаграмме составов сингулярные равновесия разделяются на нетрансформируемые и трансформируемые. К нетрансформируемым относятся сингулярные равновесия с краевым расположением сингулярных фаз. На диаграмме составов этот вариант сингулярных равновесий в бинарной системе представлен на рис. 3.134, а, где на рис. 3.134, а приведена диаграмма составов с сингулярными фазами С и D, а на рис. 3.134, б - отвечающая ей диаграмма в координатах интенсивных параметров, которая построена обычным способом по топологическим правилам. Сингулярное равновесие $C \leftrightarrow D$ называется нетрансформируемым, потому что фазы С и D занимают краевое положение на диаграмме составов и не могут быть заменены никакой другой совокупностью фаз. Соответственно сингулярное равновесие $C \leftrightarrow D$ стабильно по обе стороны от неинвариантной точки. Это происходит в результате совмещения стабильного луча (В) с метастабильным лучом (А), а метастабильного луча (В) со стабильным лучом (А). Такому соотношению отвечают все другие топологические свойства диаграммы, выражаемые, в частности, третьим и четвертым правилами Скрейнемакера. Сингулярная моновариантная линия, стабильная по обе стороны от неинвариантной точки, называется двунаправленной. Кроме отмеченной, особенность диаграммы состоит также в том, что число дивариантных равновесий на одно меньше - отсутствует дивариантное равновесие CD, вырожденное в моновариантную линию.

К трансформируемым относятся сингулярные равновесия с центральным расположением сингулярных фаз. В этом случае сингулярное равновесие $C \leftrightarrow D$ может быть заменено, или, как говорят, трансформировано в совокупность фаз $A + B$ и поэтому в определенных полях диаграммы фазы С и D отсутствуют. Диаграмма составов этого варианта сингулярных равновесий представлена на рис. 3.135, а, а соответствующая ей пучковая диаграмма - на рис. 3.135, б. В этом случае стабильные лучи (А) и (В), имеющие одно и то же уравнение реакции $C \leftrightarrow D$, совпадают полностью, составляя одну, называемую однонаправленной, сингулярную моновариантную линию, и диаграмма преобразуется в диаграмму с числом моновариантных линий на единицу меньше (так, как будто бы уменьшилось на единицу число компонентов). Точно так же, как и в рассмотренном выше варианте, на одно уменьшается и число дивариантных равновесий (CD), которое вырождено в моновариантную линию.

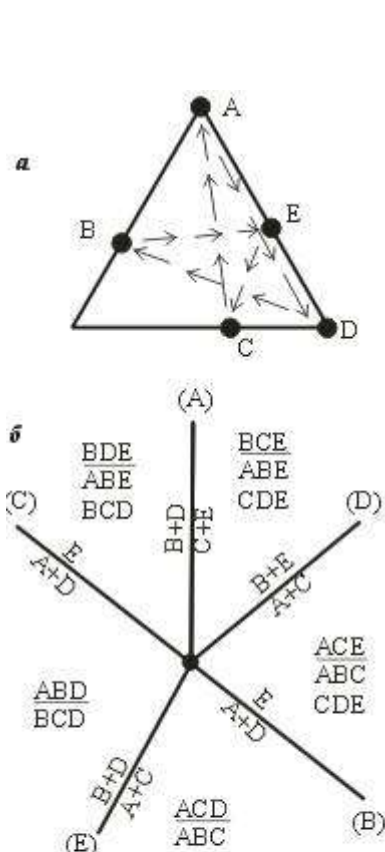


Рис. 3.136 Диаграмма составов (а) и топологическая схема (б) однолучковой диаграммы в координатах интенсивных параметров для трехкомпонентной системы с нетрансформируемым сингулярным равновесием.

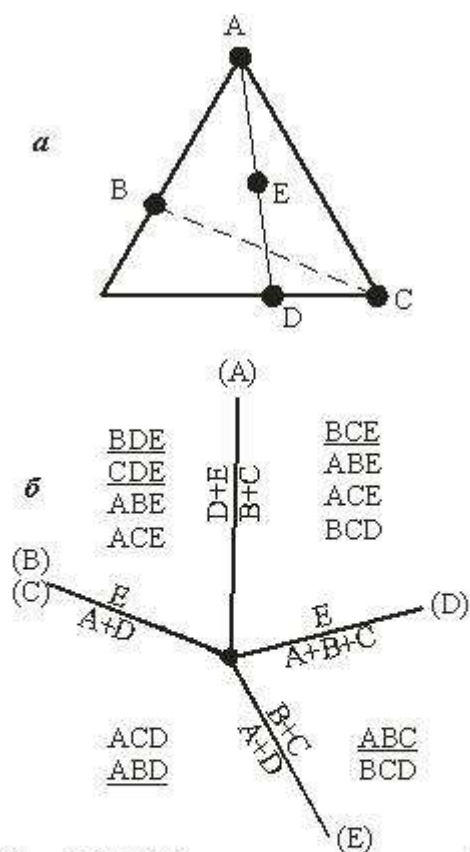


Рис. 3.137 Диаграмма составов (а) и топологическая схема (б) однолучковой диаграммы в координатах интенсивных параметров для трехкомпонентной системы с трансформируемым сингулярным равновесием.

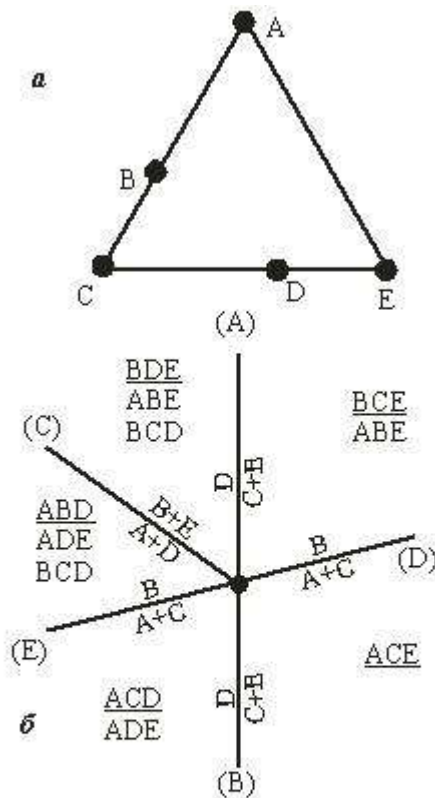


Рис.3.138 Диаграммы составов (а) и топологическая схема (б) одно-пучковой диаграммы тройной системы с двумя нетрансформируемыми сингулярными равновесиями.

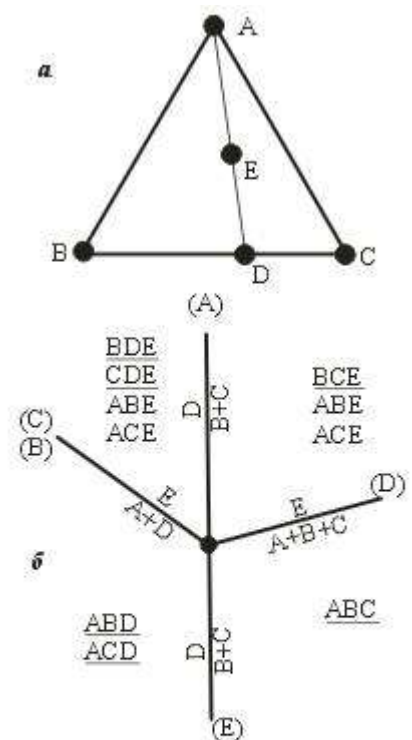


Рис.3.139 Диаграмма составов (а) и топологическая схема (б) однопучковой диаграммы тройной системы с двумя сингулярными равновесиями – нетрансформируемыми (А) (Е) и трансформируемым (В) (С).

Б. Трехкомпонентные системы. Возможны несколько типов диаграмм с сингулярными равновесиями в трехкомпонентных системах в зависимости от расположения составов и числа сингулярных фаз. Рассмотрим кратко эти диаграммы.

Нетрансформируемое сингулярное равновесие с краевым расположением сингулярных фаз А, D и Е представлено на рис.3.136, где показаны диаграмма составов (а) и топологическая схема (в) пусковой диаграммы в координатах интенсивных параметров трехкомпонентной системы. Пучковая диаграмма трехкомпонентной системы имеет, как мы видели по правилу сочетаний, $l = C^{k+1}_{k+2} = 5$ моновариантных линий и $t = C^k_{k+2} = 10$ дивариантных равновесий. Фазовые реакции, отвечающие моновариантным линиям, легко определяем, исключая по очереди по одной фазе системы и предполагая реакцию по возможному пересечению коннод:

- (А) $B + D \leftrightarrow C + E$,
- (В) $A + D \leftrightarrow E$,
- (С) $A + D \leftrightarrow E$,
- (D) $B + E \leftrightarrow A + C$,
- (Е) $B + D \leftrightarrow A + C$.

Нетрудно видеть, что реакции (В) и (С) совпадают и, следовательно, представляют сингулярное равновесие фаз $A + D = E$ с индифферентными фазами В и С. Сингулярные фазы занимают краевое положение на диаграмме, располагаясь на стороне треугольника составов, и поэтому сингулярное равновесие является нетрансформируемым, т.е. не может быть заменено никаким другим фазовым равновесием. Соответственно сингулярная моновариантная линия так же, как и в бинарных системах, будет двунаправленной, стабильной по обе стороны от невариантной точки. Схему диаграммы в координатах интенсивных параметров (см. рис. 3.136, б) построим, приняв вертикальное положение стабильного луча (А) и направление соответствующей реакции, определив чередуемость лучей (А) (D) (В) (Е) (С) и используя правила Скрейнемакенса. В полях диаграммы обозначены дивариантные равновесия, подчеркнуты, как и выше, характеристические парагенезисы. Подсчитывая их число, легко убедиться, что имеется только девять дивариантных равновесий, поскольку возможное десятое дивариантное равновесие ADE вырождено в сингулярную моновариантную линию. Эти равновесия просто и наглядно можно показать, построив для каждого поля диаграммы состав-парагенезис. На рис. [3.135](#), б для компактности фигуры мы опустили эти диаграммы, оставив их построение для упражнения читателю.

Другой тип диаграммы трансформируемого сингулярного равновесия с центральным расположением сингулярных фаз - представлен на рис. 3.137 а, б. В этом случае сингулярные стабильные лучи (В) и (С), имеющие одинаковое уравнение реакции $E \leftrightarrow A + C$, совпадают, и соответствующая моновариантная линия однонаправленная, поскольку не только сингулярная ассоциация $A + D$, но и трехфазовая ассоциация $A + B + C$ полностью перекрывают состав сингулярной фазы Е. Вследствие совпадения лучей (В) и (С) общее число моновариантных линий уменьшается на одну и пучок выглядит так, как будто бы в системе два компонента (четыре моновариантные линии в невариантной точке). Число дивариантных равновесий также на одно меньше (равновесие ADE вырождено). Любопытно отметить, что в двух полях диаграммы, заключенных между лучами (А) - (В) и (С) - (Е), характеристическими оказываются двухфазовые ассоциации: DE и AD, которые определяют единственный возможный вариант триангуляции диаграммы состав-парагенезис. При двухфазовой ассоциации DE возможны только конноды BE и CE, определяющие четыре дивариантные ассоциации BDE, CDE, ABE, ACE. Двухфазовая ассоциация AD - определяет две трехфазовые ассоциации ACD и ABD. Однако, если сравнивать парагенезисы поля, ограниченного лучами (А) - (В) с другими полями, то только в этом поле стабильны, и поэтому могут считаться характеристическими, парагенезисы BDE и CDE. Для поля стабильности ассоциации AD такими трехфазовыми характеристическими парагенезисами будут оба стабильные парагенезиса ACD и ABD.

Кроме рассмотренных двух основных вариантов диаграмм возможны, и не так уж редко встречаются, фазовые соотношения, когда в трехкомпонентных системах наблюдаются по два сингулярных равновесия: нетрансформируемые, трансформируемые или их комбинация (больше двух сингулярных равновесий в трехкомпонентной системе, естественно, не может быть). На рис. 3.137, 3.138 и 3.139 представлены диаграммы, характеризующие эти соотношения.

В первом случае (рис. 3.138) в трехкомпонентной диаграмме два нетрансформируемых сингулярных равновесия (А) (В) $D = C + E$ (D) (Е) $B = A + C$ и соответственно через невариантную точку проходят две сингулярные двунаправленные моновариантные линии, составленные стабильными лучами: одна (А) и (В), другая - (D) и (Е). Пятая линия - обычного полнокровного моновариантного равновесия (С) $B + E = A + D$. На диаграмме

подписаны восемь дивариантных равновесий, поскольку еще два возможных ABC и CDE оказались вырожденными.

На рис. 3.139 представлен случай, когда одно из сингулярных равновесий $B + C = D$ (A) (E), занимающее крайнее положение, нетрансформируемо и представлено двунаправленной сингулярной моновариантной линией, а другое сингулярное равновесие $A + D = E$ (B) (C) занимает центральное положение, трансформируемо и, соответственно, представлено однонаправленным стабильным лучом. Общее число моновариантных линий четыре, поскольку линии (B) и (C) полностью совпадают; число дивариантных равновесий восемь и, наконец, в полях между лучами (A)-(B) и (C)-(E) характеристическими являются двухфазовые ассоциации DE и AD, которые определяют характеристические трехфазовые парagenезисы: BDE, CDE, ABD, ACD соответственно.

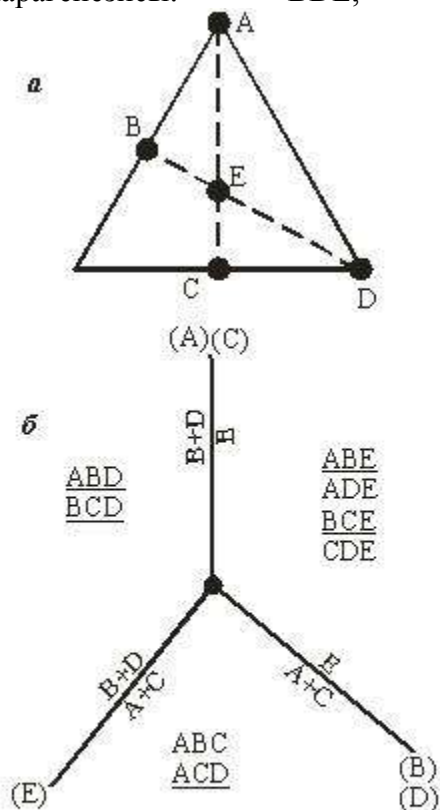


Рис.3.140 Диаграмма составов (а) и топологическая схема (б) диаграммы тройной системы с двумя трансформируемыми равновесиями.

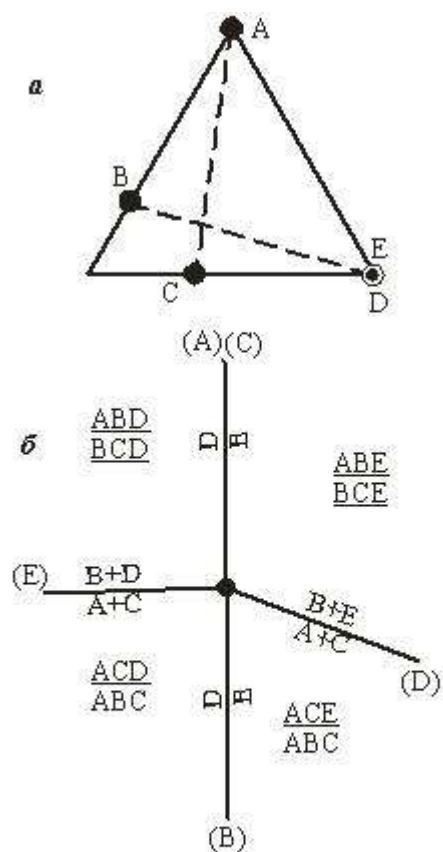


Рис. 3.141 Один из вариантов диаграммы трехкомпонентной системы с сингулярным равновесием: $E \leftrightarrow D$ $(A)(B)(C)$ совпадающих по составу фаз.

На рис. 3.140 представлен вариант диаграммы с двумя трансформируемыми сингулярными равновесиями: $E=A + C$ (B) (D) и $E=B + D$ (A) (C). Диаграмма в интенсивных параметрах в этом случае имеет только три моновариантные линии, поскольку две сингулярные линии представлены однонаправленными совпадающими лучами. В полях диаграммы - восемь дивариантных равновесий, каждое из которых специфично для своего поля и в других полях диаграммы не повторяется.

Другой тип диаграмм с сингулярными равновесиями в трехкомпонентных системах характеризует соотношения, возникающие при совпадении состава двух фаз (в содержании инертных компонентов). Возможны два варианта диаграмм, различающиеся краевым и центральным расположением сингулярных фаз. Первому варианту - с краевым расположением сингулярных фаз и нетрансформируемым сингулярным равновесием - отвечают диаграммы, представленные на рис. 3.141. Обратим внимание, что для сингулярного равновесия $D=E$ индифферентными оказываются три фазы A, B и C и сингулярная линия $D=E$ представляет три стабильных равновесия (A), (C) и (B), причем в соответствии с топологией диаграммы лучи (A) и (C) совпадают полностью, а стабильный луч (B) совпадает с метастабильной частью лучей (A) и (C). В результате общее число моновариантных линий сокращается до четырех. Число дивариантных равновесий равно семи, еще три возможных равновесия ADE, BDE и CDE оказались вырожденными вследствие совпадения состава фаз D и E. Нетрудно представить, что в зависимости от положения точки B на диаграмме составов по отношению к составам A и C возможны еще две разновидности пучковой диаграммы. Если состав B будет расположен внутри треугольника ACDE, то линия (D) будет иметь реакцию $B=A + C + E$, а линия (E) $B=A + C + D$ и угол, ограничивающий поля стабильности B, должен быть меньше 180° , т.е. линия (D) расположится в первом квадранте. Если состав B окажется в сингулярных соотношениях с $A + C$, т.е. расположится на линии AC, то на пучковой диаграмме будут две пересекающиеся нетрансформируемые сингулярные линии $D=E$ (A) (C) (B) и $B=A + C$ (D) (E), и еще одно дивариантное равновесие ABC окажется вырожденным.

На рис. 3.142 представлена диаграмма трехкомпонентной системы с центральным расположением совпадающих по составу сингулярных фаз. В этом случае стабильные сингулярные лучи (A), (B), (C) $D = E$ совпадают, образуя однонаправленную сингулярную линию, и в нонвариантной точке имеются всего три моновариантные линии (т.е. как будто это диаграмма однокомпонентной системы), разделяющие семь дивариантных полей сложных возможными комбинациями из пяти фаз системы. Для разнообразия для каждого из полей, на рис. 3.142, б, приведен не перечень равновесий, а показаны диаграммы состав - парагенезис.

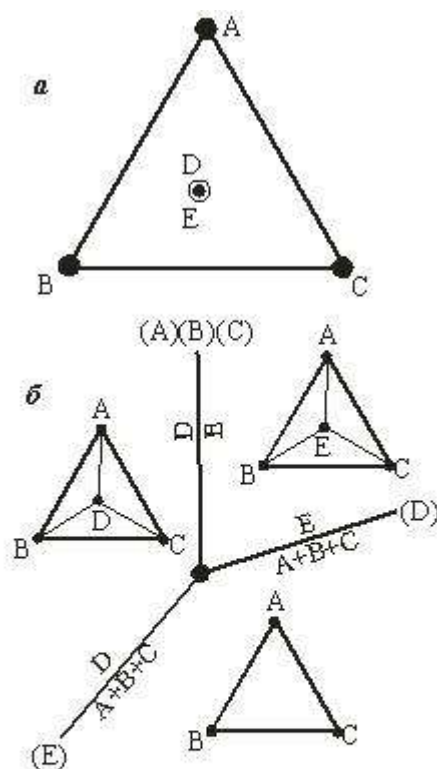


Рис.3.142 Диаграмма трехкомпонентной системы с сингулярным равновесием: $E \leftrightarrow D$ (A)(B)(C) совпадающих по составу фаз, занимающих центральное положение на диаграмме составов.

Рассмотренные диаграммы исчерпывают типы сингулярных равновесий в тройных системах. Нетрудно убедиться, что в других мыслимых случаях, например при совпадении составов трех фаз или при расположении четырех фаз на одной прямой и т.д., некоторые фазы оказываются индифферентными по отношению ко всем моновариантным равновесиям системы, т.е. происходит вырождение их в системы с меньшим числом компонентов, а индифферентные фазы оказываются обособленными для системы.

Еще большее разнообразие в отношении сингулярных равновесий представляют четырехкомпонентные системы, где сингулярность начинается с расположения фаз на одной плоскости. Однако рассмотрение этих сложных и многообразных соотношений мы оставляем для индивидуального творчества интересующихся.

Расчет моновариантных реакций при помощи определителей .

Расчет моновариантных реакций путем простого уравнивания количества инертных компонентов в выражении реакции возможен и целесообразен только для самых простых случаев, когда в реакции один инертный компонент, в простых уравнениях с двумя компонентами и фазами постоянного состава. Во всех других случаях следует пользоваться общими правилами решения линейных уравнений. Д.С.Коржинский (1957, 1973) предложил для этой цели решать определители, в матрицу которых включены составы минералов соответствующей моновариантной реакции и содержания в них инертных компонентов. С математической точки зрения такой подход представляет уравнение реакции в виде совместной системы однородных уравнений, решение которых и состоит в вычислении определителей. Покажем это несколько подробнее.

Возьмем для рассмотрения уравнение моновариантной линии в бинарной системе, для наглядности, например,



и решим его для условий инертного поведения двух компонентов - алюминия и кремния. Это уравнение в соответствии с этим условием можно представить, опустив вполне подвижные компоненты, в виде системы следующих уравнений:

$$\left. \begin{aligned} x\text{Ort} + y\text{Mc} + z\text{Q} &= 0 \\ x m_{\text{Al}}^{\text{Ort}} + y m_{\text{Al}}^{\text{Mc}} + z m_{\text{Al}}^{\text{Q}} &= 0 \\ x m_{\text{Si}}^{\text{Ort}} + y m_{\text{Si}}^{\text{Mc}} + z m_{\text{Si}}^{\text{Q}} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.50)$$

где x, y, z - искомые количества (молей) ортоклаза, мусковита и кварца, а $m_{\text{Al}}^{\text{Ort}}, m_{\text{Si}}^{\text{Mc}}$ содержание алюминия и кремния (в тех же единицах) в соответствующих минералах или фазах. Обозначенная система носит название системы однородных линейных уравнений, и существует доказательство (см. любой учебник высшей алгебры), что эта система имеет решение и притом единственное, если определитель Δ , составленный из коэффициентов при x, y и z , равен нулю:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \text{Ort} & \text{Mc} & \text{Q} \\ m_{\text{Al}}^{\text{Ort}} & m_{\text{Al}}^{\text{Mc}} & m_{\text{Al}}^{\text{Q}} \\ m_{\text{Si}}^{\text{Ort}} & m_{\text{Si}}^{\text{Mc}} & m_{\text{Si}}^{\text{Q}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \text{Ort} & m_{\text{Al}}^{\text{Ort}} & m_{\text{Si}}^{\text{Ort}} \\ \text{Mc} & m_{\text{Al}}^{\text{Mc}} & m_{\text{Si}}^{\text{Mc}} \\ \text{Q} & m_{\text{Al}}^{\text{Q}} & m_{\text{Si}}^{\text{Q}} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.51)$$

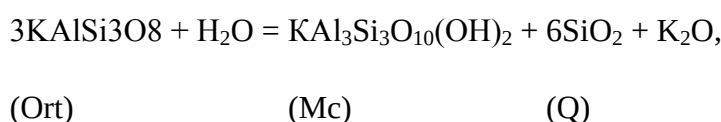
Решая определитель (3.51), непосредственно получаем значения x , y , и z . Например, подставляя значение m , имеем

$$\Delta = \begin{vmatrix} Ort & 1 & 3 \\ Mc & 3 & 3 \\ Q & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Откуда, раскрывая определитель, получим $\Delta = Ort \cdot 1 \cdot 3 + Mc \cdot 0 \cdot 3 + Q \cdot 1 \cdot 3 - Q \cdot 3 \cdot 3 - Mc \cdot 1 \cdot 1 - Ort \cdot 3 \cdot 0 = 3Ort - Mc - 6Q = 0$, откуда, очевидно, $x = 3$, $y = -1$, $z = -6$. Можно решить определитель иначе, используя свойство $\Delta = a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 A_3$, где A_1, A_2, A_3 - алгебраические дополнения соответствующих элементов первого столбца 13. Тогда

$$\Delta = Ort \cdot (-1)^{(1+1)} \cdot \begin{vmatrix} 3 & 3 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} + Mc \cdot (-1)^{(1+2)} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} + Q \cdot (-1)^{(1+3)} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 3 & 3 \end{vmatrix} = 3Ort - Mc - 6Q = 0.$$

Таким образом, уравнение реакции $3Ort + (H_2O) \leftrightarrow Mc + 6Q + (K_2O)$. Подставляя составы минералов и уравнивая содержания вполне подвижных компонентов (в данном случае коэффициенты их равны единице), получим уравнение моновариантной линии



Из этого уравнения легко получить угол наклона моновариантной линии

$$\frac{d\mu_{K_2O}}{d\mu_{H_2O}} = -\frac{\Delta m_{H_2O}}{\Delta m_{K_2O}} = -\frac{-1}{1} = 1 = \operatorname{tg} \alpha \quad \text{и} \quad \alpha = 45^\circ$$

или вычислить (если имеются константы) ее уравнение.

Рассмотренный подход приложим к системам с любым числом компонентов, поскольку уравнение моновариантной реакции всегда содержит $k_i + 1$ фазу и отвечающий ей определитель всегда оказывается симметричным или квадратным: число строк в нем (равно числу фаз $r = k_i + 1$) равно числу столбцов (тоже k_i и еще один, занятый символами). Напомним, что система однородных линейных уравнений имеет единственное решение, равное нулю, если эта система совместна, т.е. число уравнений равно числу неизвестных и определитель такой системы симметричный.

Применительно к вычислению моновариантных линий, принадлежащих к одной инвариантной точке и входящих в один пучок, решение целесообразно канонизировать в следующем виде. Пусть, например, требуется построить диаграмму в координатах интенсивных параметров j и k для трехкомпонентной системы, сложенной инертными компонентами a , b и c и состоящей в инвариантной точке из $k_i + 2 = 5$ фаз D, E, F, G, H . Составляем матрицу пучка:

$$Dm_a^D m_b^D m_c^D \quad f_j^D f_k^D \quad (3.52)$$

$$Em_a^E m_b^E m_c^E \quad f_j^E f_k^E$$

$$Fm_a^F m_b^F m_c^F \quad f_j^F f_k^F$$

$$Gm_a^G m_b^G m_c^G \quad f_j^G f_k^G$$

$$Hm_a^H m_b^H m_c^H \quad f_j^H f_k^H$$

где первый столбец - символы минералов (фаз), второй, третий и четвертый - содержания в каждом из минералов инертных компонентов, например m_a^D содержание компонента а в фазе D и т.д. Наконец, в пятом и шестом столбцах (после двойной вертикальной линии, выделяющей основную матрицу) показаны значения экстенсивных параметров, сопряженных с координатными интенсивными параметрами, например f_j^D , f_k^D , есть m_j^D , m_k^D - содержание вполне подвижных компонентов j и k в фазе D для диаграммы в координатах $\mu_j - \mu_k$ и т.д. Изменение этих экстенсивных параметров определяет в соответствии с уравнением смещенного равновесия положение линий моновариантного равновесия. Основная матрица пучка (слева от двойной вертикальной линии содержит пять строк (по числу фаз) и четыре столбца. Вычеркивая последовательно по одной строке, получим пять симметричных определителей, каждый из которых отвечает моновариантной реакции (линии) без фазы, обозначенной в вычеркнутой строчке:

$$\begin{aligned} \text{линия (D)} \quad \Delta_{(D)} &= \begin{vmatrix} E & m_a^E & m_b^E & m_c^E \\ F & m_a^F & m_b^F & m_c^F \\ G & m_a^G & m_b^G & m_c^G \\ H & m_a^H & m_b^H & m_c^H \end{vmatrix} = 0, \\ \text{линия (E)} \quad \Delta_{(E)} &= \begin{vmatrix} D & m_a^D & m_b^D & m_c^D \\ F & m_a^F & m_b^F & m_c^F \\ G & m_a^G & m_b^G & m_c^G \\ H & m_a^H & m_b^H & m_c^H \end{vmatrix} = 0, \\ \text{линия (F)} \quad \Delta_{(F)} &= \begin{vmatrix} D & m_a^D & m_b^D & m_c^D \\ E & m_a^E & m_b^E & m_c^E \\ G & m_a^G & m_b^G & m_c^G \\ H & m_a^H & m_b^H & m_c^H \end{vmatrix} = 0, \\ \text{линия (G)} \quad \Delta_{(G)} &= \begin{vmatrix} D & m_a^D & m_b^D & m_c^D \\ E & m_a^E & m_b^E & m_c^E \\ F & m_a^F & m_b^F & m_c^F \\ H & m_a^H & m_b^H & m_c^H \end{vmatrix} = 0, \\ \text{линия (H)} \quad \Delta_{(H)} &= \begin{vmatrix} D & m_a^D & m_b^D & m_c^D \\ E & m_a^E & m_b^E & m_c^E \\ F & m_a^F & m_b^F & m_c^F \\ G & m_a^G & m_b^G & m_c^G \end{vmatrix} = 0. \end{aligned}$$

Решив определители, получим пять уравнений моновариантных реакций, отражающих условия постоянства содержания инертных компонентов по обе стороны реакции (моновариантной линии). Сопоставив, или, что то же самое, уравнив по обе стороны реакции значения экстенсивных параметров, сопряженных с координатными

интенсивными параметрами (m_j и m_k в случае диаграммы в координатах $\mu_j - \mu_k$ и $S-V$ в случае диаграммы $T-p$ и т.д.) по изменению их в соответствии с уравнением смещенного равновесия, получим тангенсы угла наклона или уравнения соответствующих моновариантных линий.

Ниже при построении диаграмм в координатах интенсивных параметров моновариантные реакции рассчитаны изложенным способом. В случае необходимости читателю следует возобновить в памяти (по любому учебнику высшей алгебры или геометрии приемы преобразования и вычисления определителей, на рассмотрении которых здесь останавливаться нецелесообразно.

Примеры диаграмм в координатах интенсивных параметров

Рассмотрим несколько примеров построения диаграмм в координатах интенсивных параметров.

Пример 1. Диаграмма зависимости парагенезисов от химических потенциалов воды и углекислоты для совокупности парагенезисов, образованных минералами: кварц $\text{SiO}_2(\text{Q})$ - кальцит - $\text{CaCO}_3(\text{Cal})$, доломит - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{Dol})$ - тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Ta})$, тремолит - $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2(\text{Tr})$. Эти минералы сложены пятью компонентами: CaO , SiO_2 , MgO , H_2O и CO_2 , из которых H_2O и CO_2 - вполне подвижные компоненты (влияние химических потенциалов H_2O и CO_2 мы изучим при помощи диаграммы), CaO , MgO и SiO_2 - инертные компоненты. Диаграмма составов рассматриваемой системы представлена на рис. 3.143, а. В соответствии с правилом фаз $n=k_i+2-r$ и правилом сочетаний совокупности из всех пяти перечисленных фаз на диаграмме в координатах $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ будет отвечать одна $h = C^{k+2}_{k+2} = 1$ нонвариантная точка. Совокупности из четырех фаз - пять ($l = C^{k+1}_{k+2} = 5$) моновариантных линий, соответственно $(\text{Cal}) \text{Tr} = \text{Ta} + \text{Q} + \text{Dol}$, $(\text{Ta}) \text{Q} + \text{Dol} = \text{Tr} + \text{Cal}$, $(\text{Q}) \text{Tr} + \text{Dol} = \text{Ta} + \text{Cal}$, $(\text{Dol}) \text{Tr} = \text{Ta} + \text{Q} + \text{Cal}$, $(\text{Tr}) \text{Q} + \text{Dol} = \text{Ta} + \text{Cal}$, уравнения которых легко определить по пересечению возможных коннод на диаграмме составов (пунктирные линии на рис. 3.142 а). Наконец дивариантные равновесные ассоциации будут сложены тремя фазами и число их равно десяти ($t = C^k_{k+2} = 10$), соответственно $(\text{CalQ})\text{TrTaDol}$, $(\text{CalTr})\text{QTaDol}$, $(\text{CalTa})\text{QTrDol}$, $(\text{CalDol})\text{QTrTa}$, $(\text{QTr})\text{CalTaDol}$, $(\text{QTa})\text{CalTrDol}$, $(\text{QDol})\text{CalTrTa}$, $(\text{TrTa})\text{CalQDol}$, $(\text{TrDol})\text{CalQTa}$, $(\text{TaDol})\text{CalQTr}$. Принципиальную схему диаграммы, которая представлена на рис. 3.143, легко построить по правилам Скрейнемакенса.

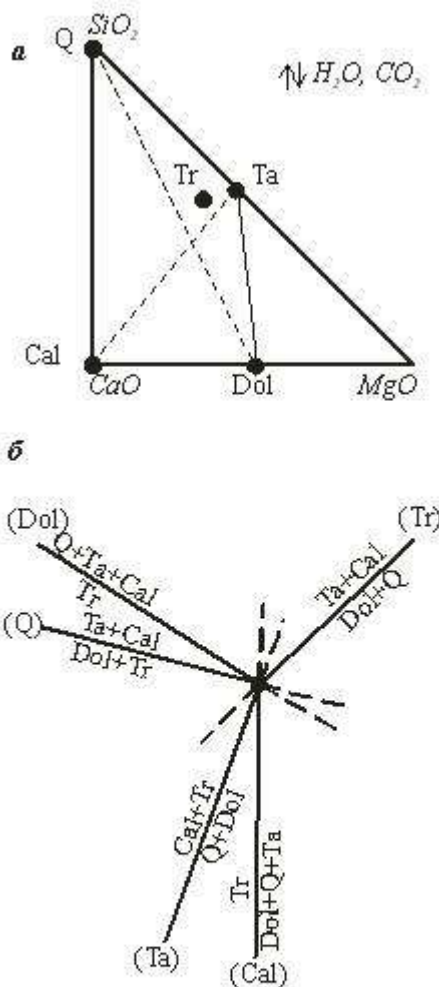
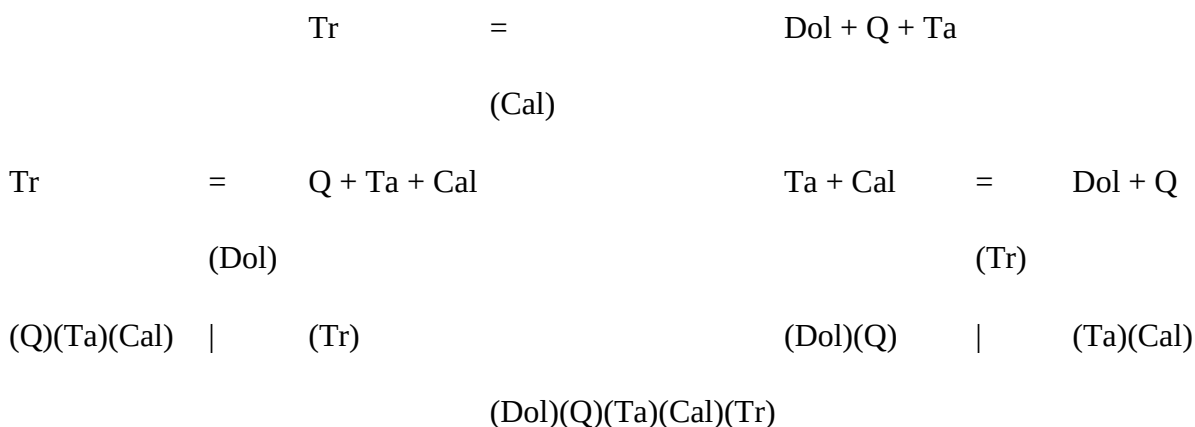


Рис. 3.143 Диаграмма составов и топологическая схема (б) трехкомпонентной диаграммы с фазовой ассоциацией тремолит (Tr), тальк (Ta), кварц (Q) доломит (Dol) и кальцит (Cal).

Расположив для определенности стабильный луч (Cal) вертикально вниз от нонвариантной точки и приняв направление реакции слева направо $(\text{Cal}) \text{Tr} = \text{Ta} + \text{Q} + \text{Dol}$, определяем положение стабильных лучей относительно луча (Cal) (табл. 3.6). Поле Tr ограничено моновариантной линией (Dol) и, расположив ее под углом менее 180° ,

например 120° , определяем положение стабильных лучей относительно этой линии. Наконец, луч (Tr) дает нам окончательную последовательность и положение стабильных лучей: (Dol), (Q), (Ta), (Cal), (Tr).

Топология моновариантных линий диаграммы системы Cal, Tr, Dol, Q, Ta:



Подписав уравнения реакций всех моновариантных линий, еще раз убеждаемся в правильности построения принципиальной схемы.

Приступим к расчету диаграммы. Составим матрицу пучка, где вертикальные столбцы со второго по четвертый показывают содержание (в молях) окислов инертных компонентов, а пятый и шестой - вполне подвижных компонентов в минералах, поставленных в первом столбце в начале каждой строки.

	m _{CaO}	m _{MgO}	m _{SiO₂}	m _{H₂O}	m _{CO₂}
Cal	1	0	0	0	1
Ta	0	3	4	1	0
Q	0	0	1	0	0
Dol	1	1	0	0	2
Tr	2	5	8	1	0

Вычеркивая из левой части матрицы последовательно по одной строке, получим пять симметричных определителей четвертого порядка (т.е. по четыре строки и столбца): $\Delta_{(\text{Cal})}$, $\Delta_{(\text{Ta})}$, $\Delta_{(\text{Q})}$, $\Delta_{(\text{Dol})}$, приравняв каждый из которых к нулю и решив, получим уравнения реакций соответствующих моновариантных линий. Решим определители, используя для разнообразия различные их свойства:

$$\Delta_{(Cal)} = \begin{vmatrix} Ta & 0 & 3 & 4 \\ Q & 0 & 0 & 1 \\ Dol & 1 & 1 & 1 \\ Tr & 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} = 0$$

Проще всего раскрыть определитель по первому столбцу, используя такое свойство, как равенство определителя сумме произведений соответствующих членов на их алгебраические дополнения:

$$\Delta_{(cal)} = Ta\Delta_{Ta} - Q\Delta_Q + Dol\Delta_{Dol} - Tr\Delta_{Tr} = Ta \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} - Q \begin{vmatrix} 0 & 3 & 4 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} + Dol \begin{vmatrix} 0 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} - Tr \begin{vmatrix} 0 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

где множитель $-1^{(i+k)}$ учтен. Раскрывая определители третьего порядка как суммы произведений, сразу получим коэффициенты при соответствующих минералах:

$$Ta \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} = Ta(0 \cdot 1 \cdot 8 + 1 \cdot 5 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 0 - 2 \cdot 1 \cdot 1 - 1 \cdot 0 \cdot 8 - 0 \cdot 5 \cdot 0) = Ta(5 - 2) = 3Ta$$

$$-Q \begin{vmatrix} 0 & 3 & 4 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} = -Q(1 \cdot 5 \cdot 4 - 2 \cdot 1 \cdot 4 - 1 \cdot 3 \cdot 8) = 12Q$$

$$Dol \begin{vmatrix} 0 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} = Dol(2 \cdot 3 \cdot 1) = 6Dol$$

$$-Tr \begin{vmatrix} 0 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = -Tr(1 \cdot 3 \cdot 1) = -3Tr$$

Таким образом, определитель $\Delta_{(Cal)}$, представляющий уравнение реакции, равен:

$$3Ta + 12Q + 6Dol - 3Tr = 0.$$

Сокращаем уравнение на три и переписываем с полными формулами минералов в виде обычного уравнения реакции:



Подсчитываем для контроля количества инертных компонентов в левой и правой частях уравнения - они должны быть равны - и убеждаемся в правильности решения определителя. Уравниваем содержания вполне подвижных компонентов и получаем окончательное уравнение реакции, которое запишем, поменяв местами левую и правую часть реакции:



Определяем угол наклона моновариантной линии (Cal)

$$\frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{CO}_2}} = -\frac{\Delta m_{\text{CO}_2}}{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{4}{0} = \infty = \text{tg} \alpha,$$

откуда $\alpha = 90^\circ$.

Следующее уравнение моновариантной реакции получим, вычеркивая вторую строку матрицы:

$$\Delta_{(T_2)} = \begin{vmatrix} \text{Cal} & 1 & 0 & 0 \\ Q & 0 & 0 & 1 \\ \text{Dol} & 1 & 1 & 0 \\ \text{Tr} & 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} = 0$$

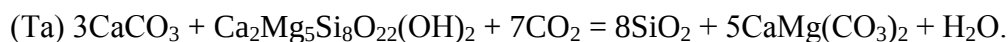
Решим этот определитель, используя для разнообразия другие свойства определителей. Известно, например, что величина определителя не изменится, если к какой-нибудь строке прибавить (или вычесть) другую, предварительно умноженную на какое-либо число. Тогда, умножая вторую строку на восемь и вычитая из четвертой строки, получим соотношения

$$\Delta_{(T_2)} = \begin{vmatrix} \text{Cal} & 1 & 0 & 0 \\ Q & 0 & 0 & 1 \\ \text{Dol} & 1 & 1 & 0 \\ \text{Tr} & 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \text{Cal} & 1 & 0 & 0 \\ Q & 0 & 0 & 1 \\ \text{Dol} & 1 & 1 & 0 \\ \text{Tr}-8Q & 2 & 5 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \text{Cal} & 1 & 0 \\ \text{Dol} & 1 & 1 \\ \text{Tr}-8Q & 2 & 5 \end{vmatrix} = 0$$

поскольку при разложении второго определителя по элементам четвертого столбца все члены, кроме одного, равны нулю. Вычисляем последний определитель, опустив, естественно, общий множитель, равный единице:

$$\Delta_{(T_2)} = \begin{vmatrix} \text{Cal} & 1 & 0 \\ \text{Dol} & 1 & 1 \\ \text{Tr}-8Q & 2 & 5 \end{vmatrix} = \text{Cal} \cdot 1 \cdot 5 + \text{Dol} \cdot 2 \cdot 0 + (\text{Tr}-8Q) \cdot 1 \cdot 1 - (\text{Tr}-8Q) \cdot 1 \cdot 0 - \text{Dol} \cdot 1 \cdot 5 - \text{Cal} \cdot 2 \cdot 1 = 3\text{Cal} + \text{Tr} - 8Q - 5$$

Уравнение реакции в полном виде будет



Тогда в соответствии с уравнением смещенного равновесия наклона моновариантной линии

$$\frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{CO}_2}} = -\frac{\Delta m_{\text{CO}_2}}{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{7}{-1} = 7 = \text{tg} \alpha, \alpha = 82^\circ$$

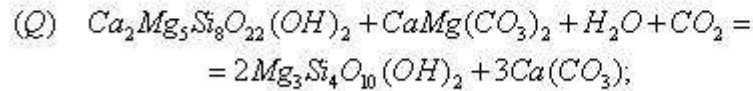
Вычислим уравнение оставшихся трех моновариантных реакций.

Реакция (Q):

$$\Delta_{(Q)} = \begin{vmatrix} Cal & 1 & 0 & 0 \\ Ta & 0 & 3 & 4 \\ Dol & 1 & 1 & 0 \\ Tr & 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} = Cal \begin{vmatrix} 0 & 3 & 4 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} - Ta \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} + Dol \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 4 \\ 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} - Tr \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 4 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} =$$

$$= Cal(1 \cdot 5 \cdot 4 - 2 \cdot 1 \cdot 4 - 1 \cdot 3 \cdot 8) - Ta(1 \cdot 1 \cdot 8) + Dol(1 \cdot 3 \cdot 8 - 1 \cdot 5 \cdot 4) - Tr(1 \cdot 1 \cdot 4) =$$

$$= -12Cal - 8Ta + 4Dol + 4Tr = 0,$$

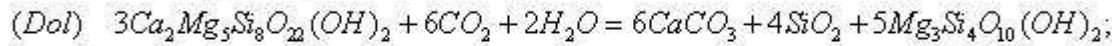


$$\frac{d\mu_{H_2O}}{d\mu_{CO_2}} = -\frac{1}{1} = -1 = tg\alpha \quad \alpha = -45^\circ$$

Реакция (Dol):

$$\Delta_{(Dol)} = \begin{vmatrix} Cal & 1 & 0 & 0 \\ Ta & 0 & 3 & 4 \\ Q & 0 & 0 & 1 \\ Tr & 2 & 5 & 8 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Cal & 1 & 0 & 0 \\ Ta & 0 & 3 & 4 \\ Q & 0 & 0 & 1 \\ Tr - 2Cal & 0 & 5 & 8 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ta & 3 & 4 \\ Q & 0 & 1 \\ Tr - 2Cal & 2 & 8 \end{vmatrix} =$$

$$= Q \cdot 5 \cdot 4 - (Tr - 2Cal) \cdot 3 \cdot 1 - Q \cdot 3 \cdot 8 - Ta \cdot 1 \cdot 5 = 3Tr - 6Cal - 4Q - 5Ta = 0,$$

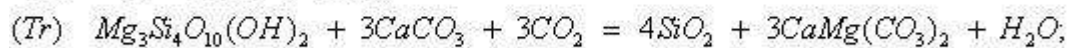


$$\frac{d\mu_{H_2O}}{d\mu_{CO_2}} = -\frac{6}{2} = -3 = tg\alpha \quad \alpha = -71,5^\circ.$$

Реакция (Tr):

$$\Delta_{(Tr)} = \begin{vmatrix} Cal & 1 & 0 & 0 \\ Ta & 0 & 3 & 4 \\ Q & 0 & 0 & 1 \\ Dol & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Cal & 1 & 0 & 0 \\ Ta - 4Q & 0 & 3 & 0 \\ Q & 0 & 0 & 1 \\ Dol - Cal & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ta - 4Q & 3 & 0 \\ Q & 0 & 1 \\ Dol - Cal & 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ta - 4Q & 3 \\ Dol - Cal & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= Ta - 4Q - 3Dol + 3Cal;$$



$$\frac{d\mu_{H_2O}}{d\mu_{CO_2}} = \frac{3}{1} = 3 = tg\alpha \quad \alpha = -71,5^\circ.$$

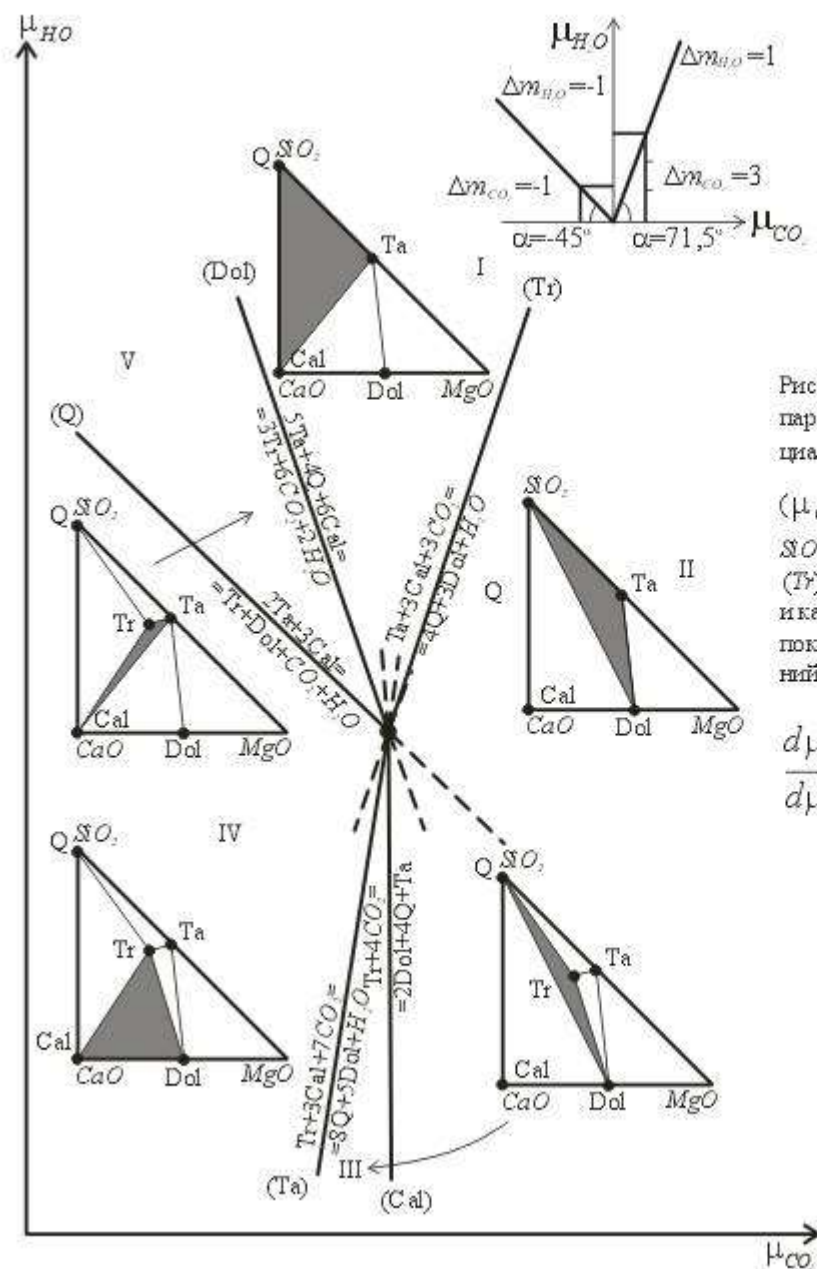
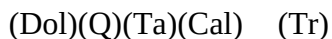


Рис. 3.144 Диаграмма зависимости парагенезисов от химических потенциалов воды (μ_{H_2O}) и углекислоты (μ_{CO_2}) для части системы $CaO-MgO-SiO_2$ с фазовой ассоциацией тремолит (Tr), тальк (Ta), кварц (Q) доломит (Dol) и кальцит (Cal). В правом верхнем углу показано построение моновариантных линий по углам отрезкам в соответствии с

$$\frac{d\mu_{H_2O}}{d\mu_{CO_2}} = -\frac{\Delta m_{CO_2}}{\Delta m_{H_2O}} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Рассчитав углы наклона моновариантных линий и выбрав произвольно на диаграмме μ_{H_2O} - μ_{CO_2} положение нонвариантной точки, строим диаграмму. Поскольку топологическая схема диаграммы нами была намечена (см. рис. 3.143), то в данном случае построение сведется к корректировке правильности положений линий относительно осей координат. Приняв за ординату μ_{H_2O} , за абсциссу μ_{CO_2} , имеем углы наклона линий: (Cal) $\alpha = 90^\circ$, (Tr) $\alpha = 71,5^\circ$, (Dol) $\alpha = \alpha 71,5^\circ$, (Q) $\alpha = -45^\circ$, (Ta) $\alpha = 82^\circ$. Отрицательные углы отвечают моновариантным реакциям, в которых H_2O и CO_2 расположены по одну сторону равенства. Как и принято, эти углы откладываются от отрицательного направления абсциссы вверх, т.е. во втором и в четвертом квадранте (например, $\alpha = -45^\circ = 45^\circ + 270^\circ = 315^\circ$). Моновариантные линии могут быть построены, естественно, и по соотношению отрезков. Поскольку $\operatorname{tg} \alpha = d\mu_{H_2O} / d\mu_{CO_2} = |\Delta m_{H_2O}| / |\Delta m_{CO_2}|$, то, откладывая по оси ординат отрезок, равный Δm_{CO_2} , а по оси абсцисс отрезок $\pm \Delta m_{H_2O}$ и восстанавливая перпендикуляры, как это показано на рис. 3.143, на пересечении их получим точку, через которую из оси координат проходит моновариантная линия под данным углом. На рис. 3.144 приведена диаграмма зависимости парагенезисов рассматриваемой совокупности

фаз от и моновариантные линии на которой проведены в соответствии с рассчитанными уравнениями реакции, Эти уравнения обозначены на стабильных лучах сообразно с их физико-химическим смыслом: увеличение $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и μ_{CO_2} вызывает реакции с поглощением углекислоты и воды. Можно было не строить предварительно топологическую схему, а, нанеся под вычисленными углами моновариантные линии и обозначив направления реакций, определить по правилам Скрейнемакенса стабильные и метастабильные лучи. Например, в соответствии с четвертым правилом, по отношению к любым двум линиям сразу определяются все стабильные лучи. Например:



Определив стабильные моновариантные лучи, строим для каждого поля диаграммы состав - парагенезис, на которых обозначены дивариантные равновесия, стабильные в каждом поле. В данном случае для каждого поля устанавливаются характеристические (они заштрихованы на рис. 3.144), и дополнительные парагенезисы. Для поля I в соответствии с уравнениями ограничивающих моновариантных линий характеристическим является парагенезис $\text{Q} + \text{Ta} + \text{Cal}$, а парагенезис $\text{Ta} + \text{Dol} + \text{Cal}$ дополняет его для полного представления области составов рассматриваемой совокупности фаз, которая ограничена четырехугольником QTaDolCal. При переходе к полю II на моновариантной линии (Tr) происходит смена парагенезиса $\text{Ta} + \text{Cal} \rightarrow \text{Q} + \text{Dol}$. Соответственно для поля II характеристическим оказывается парагенезис $\text{Q} + \text{Ta} + \text{Dol}$, а дополнительным $\text{Q} + \text{Dol} + \text{Cal}$. В поле III появляется Tr - фаза, занимающая центральное положение на диаграмме составов. Согласно уравнениям линий (Cal) и (Ta) характеристическим для этого поля будет парагенезис $\text{Tr} + \text{Dol} + \text{Q}$. Добраивая остальные парагенезисы для того, чтобы покрыть всю область составов, получим дополнительные парагенезисы поля $\text{Tr} + \text{Q} + \text{Ta}$, $\text{Tr} + \text{Ta} + \text{Dol}$ и $\text{Q} + \text{Dol} + \text{Cal}$. В поле IV в результате реакции (Ta) $\text{Q} + \text{Dol} \rightarrow \text{Tr} + \text{Cal}$ характеристическим оказывается парагенезис $\text{Tr} + \text{Dol} + \text{Cal}$. Дополнительные: $\text{Tr} + \text{Cal} + \text{Q}$, $\text{Tr} + \text{Q} + \text{Ta}$ и $\text{Ta} + \text{Dol} + \text{Cal}$. Подсчитав общее число дивариантных парагенезисов, убеждаемся, что их десять, в соответствии с правилом сочетаний. Из них пять: $\text{Q} + \text{Ta} + \text{Cal}$, $\text{Q} + \text{Ta} + \text{Dol}$, $\text{Tr} + \text{Dol} + \text{Q}$, $\text{Tr} + \text{Dol} + \text{Cal}$ и $\text{Tr} + \text{Ta} + \text{Cal} \rightarrow$ характеристические, каждый из которых стабилен только в одном поле; в двух полях (они обозначены в скобках) встречаются одинаковые дополнительные парагенезисы $\text{Ta} + \text{Dol} + \text{Cal}$ (I и V), $\text{Q} + \text{Dol} + \text{Cal}$ (II и III), $\text{Tr} + \text{Ta} + \text{Dol}$ (III и IV), $\text{Tr} + \text{Cal} + \text{Q}$ (IV и V) и один парагенезис $\rightarrow \text{Tr} + \text{Q} + \text{Ta} \rightarrow$ устойчив в трех полях (III, IV и V).

Таким образом, в соответствии с правилом фаз трехфазовые ассоциации, заданные массами инертных компонентов m_{CaO} , m_{MgO} , m_{SiO_2} , в пределах обозначенного четырехугольника составов устойчивы в определенных полях диаграммы, где они дивариантны, т.е. $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и μ_{CO_2} могут изменяться независимо. Четырехфазовые парагенезисы моновариантны ($n = k + 2 - r = 3 + 2 - 4 = 1$), т.е. изменению $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ (или μ_{CO_2}) должно отвечать совершенно определенное изменение второго интенсивного параметра. Количества фаз определяются массами инертных компонентов и один из виртуальных вполне подвижных компонентов в четырехфазовой равновесной ассоциации становится

инертным: или - в зависимости от состава фаз и характера моновариантной реакции. Наконец, пятифазовая ассоциация невариантна ($n = k + 2 - r = 3 + 2 - 5 = 0$), она возможна только при совершенно определенных, постоянных значениях μ_{H_2O} и μ_{CO_2} . Независимыми параметрами в этом случае выступают массы всех компонентов системы: m_{CaO} , m_{MgO} , m_{SiO_2} , m_{H_2O} , m_{CO_2} .

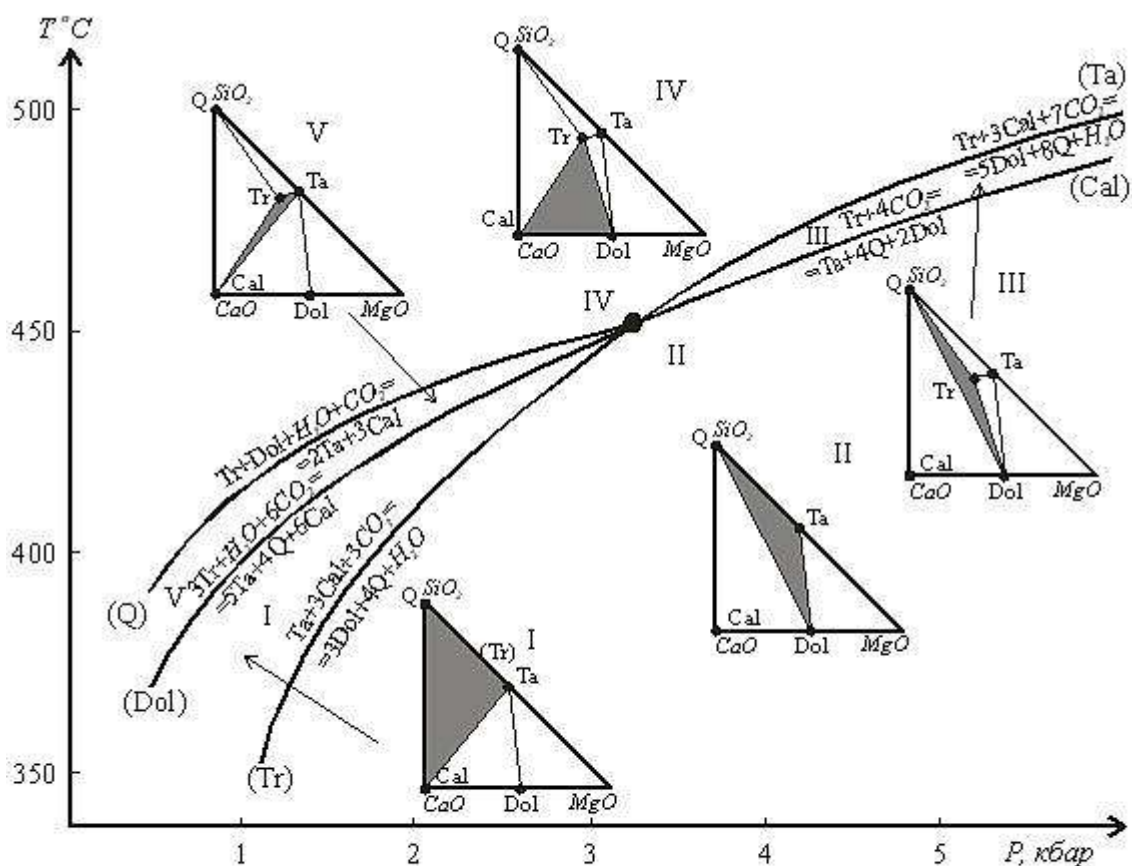


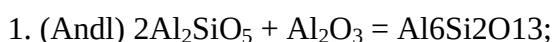
Рис. 3.145 T - p диаграмма тех же парагенезисов части системы CaO - MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2 . Рассчитана по экспериментальным и термохимическим данным для флюида с $x_{H_2O} = 0,7$ и $x_{CO_2} = 0,3$.

Рассматриваемая диаграмма имеет простой и ясный физико-химический и петрологический смысл. Изменение химических потенциалов воды и углекислоты вызывает изменение парагенезисов минералов, выражающееся в изменении триангуляции диаграммы состав - парагенезис и появлении (или исчезновении) тремолита, поле стабильности которого ограничено в координатах μ_{H_2O} и μ_{CO_2} равновесиями $Tr = Ta + Q + Cal$ и $Tr = Ta + Q + Dol$. Известно, что μ_{H_2O} и μ_{CO_2} в природных условиях существенно зависят от температуры и давления таким образом, что увеличение μ_{H_2O} и μ_{CO_2} вызывается понижением температуры и возрастанием давления (особенно μ_{CO_2}). Тогда парагенезисы высоких значений μ_{H_2O} и μ_{CO_2} отвечают низкотемпературным фациям, а парагенезисы высоких μ_{CO_2} характеризуют также более глубинные условия. Таким образом, μ_{H_2O} - μ_{CO_2} диаграммы могут выступать как качественный прообраз более сложных для расчета T - p диаграмм. На рис. 3.145 представлена T - p диаграмма той же системы, рассчитанная по экспериментальным и термохимическим данным для флюида состава $x_{H_2O} = 0,7$, $x_{CO_2} = 0,3$. Ниже мы обсудим методы расчета диаграмм подробно, здесь же обратим внимание на

следующее: хотя топологическая диаграмма одна и та же, Т-р диаграмма не просто "обратна" $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$ - диаграмме, но отличается значительно более сложными зависимостями реакции от Т и р. Это связано с зависимостью энтропий всех фаз от температуры, объемного эффекта реакций и летучими от давления, сложной зависимостью фугитивности H_2O и CO_2 от Т и р. Простейшие (линейные) соотношения на Т-р диаграммах допустимы (с некоторым приближением) только для твердофазовых реакций. Рассмотрим такой пример.

Пример 2. Диаграмма зависимости от температуры и давления (Т-р диаграмма) для парагенезисов части твердофазовой системы $Al_2O_3-SiO_2$, сложенных минералами: андалузит (Al_2SiO_5), силлиманит (Al_2SiO_5), муллит ($Al_6Si_2O_{13}$) и корунд (Al_2O_3). Топологический анализ диаграммы показывает следующее. В соответствии с правилом фаз ($n = k + 2 - r = 2 + 2 - r$) и правилом сочетаний диаграмма должна состоять из одной нонвариантной точки, в которой устойчивы все четыре фазы, четырех моновариантных линий ($C^{k+1}_{k+2} = C^3_4 = 4$ и $n = k + 2 - r = 4 - 3 = 1$) соответственно (Andl) (Sil) (Mul) (Cor) и шести дивариантных равновесий ($C^k_{k+2} = C^2_4 = 6$ и $n = k + 2 - r = 4 - 2 = 2$): Cor Mul, Cor Sil, Cor Andl, Mul Sil, Mul Andl, Sil Andl. Поскольку Sil и Andl имеют одинаковый состав и занимают краевое положение на диаграмме составов, то диаграмма состояния системы будет, иметь сингулярную линию, отвечающую нетрансформированному равновесию (Cor) (Mul) Sil = Andl (т.е. стабильную по обе стороны от нонвариантной точки), и одно возможное дивариантное равновесие Sil Andl будет отсутствовать (оно вырождено в моновариантную линию).

Для того чтобы построить Т-р диаграмму системы с нонвариантной точкой, необходимо знать уравнения двух моновариантных линий. Такие уравнения для рассматриваемой системы известны и соответственно известны координаты нонвариантной точки ($T=720^\circ C$, $p=3180$ бар). Однако использование этих уравнений требует предварительного обсуждения методов расчета Т-р диаграмм, которое целесообразно провести в специальной главе, посвященной физико-химическим расчетам. Поэтому здесь ограничимся построением схематической диаграммы по известным координатам нонвариантной точки и углам наклона моновариантных линий, определяемых по уравнению смещенного равновесия. Уравнения моновариантных реакций следующие:



Sil Cor Mul

$$tg \alpha_1 = dT / dp = \Delta V / \Delta S \tau = 7.2 / (3.3 \cdot 41.8) = 0.052 \text{ град / бар, где}$$

$$\Delta V = V^{Mul} - [2V^{Sil} + V^{Cor}] = 7.2 \text{ см}^3/\text{моль} - \text{изменение мольного объема твердых фаз, а}$$

$$\Delta S = S^{Mul} - [2S^{Sil} + S^{Cor}] = 3.3 \text{ кал / град} \cdot \text{моль} - \text{изменение мольного объема твердых фаз, а}$$

- энтропийный эффект реакции, причем величины энтропий минералов взяты нами по экспериментальным данным для Т, р нонвариантной точки (Жариков и др., 1972), τ - переходный множитель для соблюдения размерности: $\tau = 1 \text{ кал} = 41,8 \text{ см}^3 \cdot \text{бар/кал}$.



Andl Cor Mul

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = dT / dp = \Delta V / \Delta S \tau = 3.8 / (5.1 \cdot 41.8) = 0.018 \text{ град / бар.}$$



$$\operatorname{tg} \alpha_3 = dT / dp = \Delta V / \Delta S \tau = -1.65 / (0.98 \cdot 41.8) = -0.040 \text{ град / бар.}$$

В уравнениях (Sil) и Mul (Cor) точно так же ΔV и ΔS - объемный и энтропийный эффект реакции, τ - множитель размерности.

Полученные углы наклона моновариантных линий, строго говоря, справедливы только для невариантной точки, так как ΔV реакции зависят от p , а ΔS от T . Однако зависимость V от p для твердых фаз при не очень высоких давлениях незначительна и ею в обычных расчетах пренебрегают. Зависимость S от температуры существенна, но для твердых фаз, в первом приближении, ее можно принять пропорциональной энтропиям минералов и ΔS реакции принять постоянной. Тогда в некоторой области T и p оказывается $\Delta V / \Delta S = \text{const} = \operatorname{tg} \alpha$, и моновариантные прямые можно продолжить из невариантной точки под вычисленными для нее углами в пределах этой области.

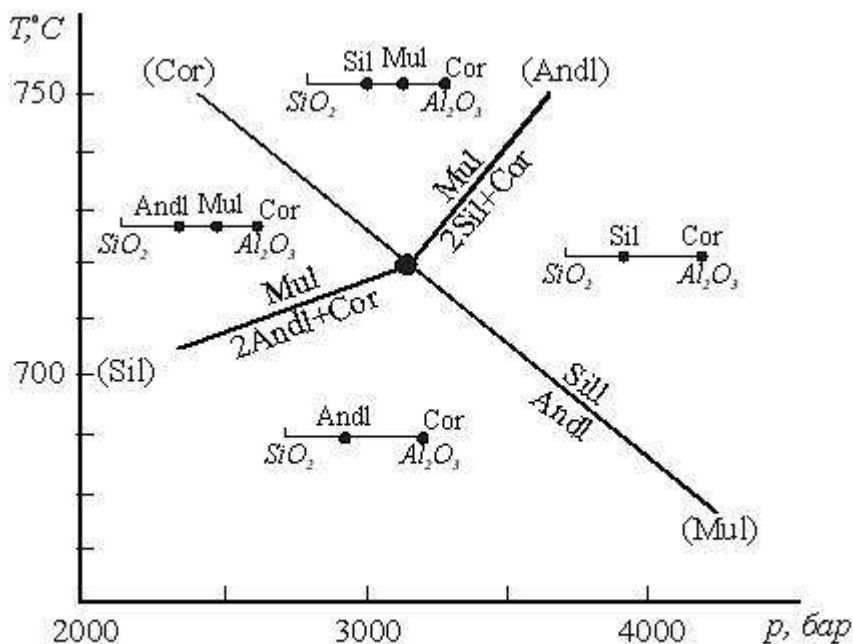


Рис. 3.146 T - p диаграмма бинарной системы SiO_2 - Al_2O_3 для равновесий с андалузитом, силлиманитом, муллитом и корундом

Построим

рассчитанную диаграмму (рис. 3.146) Прежде всего для более наглядного графического представления изменим масштаб, увеличив его для оси T в 20 раз, поскольку влияние T на рассматриваемые равновесия несравненно более существенное. Тогда $\operatorname{tg} \alpha_1 = 0,052 \cdot 20 = 1,04$, $\alpha_1 \cong 47^\circ$, $\operatorname{tg} \alpha_2 = 0,018 \cdot 20 = 0,36$, $\alpha_2 \cong 20^\circ$, $\operatorname{tg} \alpha_3 = -0,04 \cdot 20 = -0,8$, $\alpha_3 \cong -39^\circ$. Наносим на диаграмму невариантную точку, проводим (под углом -39° или отсчитывая ΔT , и Δp в соответствии с масштабом диаграммы и $dT / dp = -0.8$ град / бар) двунаправленную сингулярную моновариантную линию $\text{Andl}=\text{Sil}$, обозначаем в соответствии с ее уравнением направления реакции и наносим под соответствующими углами ($\alpha_2 = 20^\circ$, $\alpha_1 = 47^\circ$) стабильные лучи: (Sil) - слева и (Andl) - справа от сингулярной линии. Наконец, завершая диаграмму, строим диаграммы состав-парагенезис для дивариантных полей диаграммы (все пять дивариантных равновесий).

Представленная диаграмма характеризует устойчивость выбранных алюмосиликатных фаз и их парагенезисов в зависимости от температуры и давления. Отметим, что в разобранный примере рассмотрена только часть фаз, возможных в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, поэтому на полной диаграмме моновариантная линия $\text{Sil}=\text{Andl}$ будет ограничена другими равновесиями (см. ниже).

Пример 3. Диаграмма зависимости парагенезисов гранитоидов от химических потенциалов щелочей. Эта диаграмма - открытие Д.С.Коржинского - имеет определяющее значение для понимания причин разнообразия парагенезисов гранитоидных пород. Главная идея этого открытия состоит в том, что щелочи при магматических процессах ведут себя как вполне подвижные компоненты, и парагенезисы гранитоидов зависят от химических потенциалов калия и натрия. Построим диаграмму, упростив вывод Д.С.Коржинского (1973), следуя скорее его идее, чем букве, а затем обсудим вытекающие из нее следствия.

При изучении гранито-гнейсовых комплексов Прибайкалья Д.С. Коржинским была установлена устойчивость ассоциации кварц (Q) + ортоклаз (Ort) + плагиоклаз (Pl) + биотит (Bi) + роговая обманка (Hrb) + клинопироксен (Px) + гиперстен (Hyp), в состав минералов которой входят компоненты SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, FeO, K_2O , Na_2O и H_2O . Кроме того могут присутствовать магнетит, сфен, апатит и другие акцессорные минералы, каждый из которых связан с дополнительным компонентом: магнетит (Mt) с Fe_2O_3 , сфен с TiO_2 , апатит с P_2O_5 и т.д. Если ограничиться главными минералами и принять вполне подвижное поведение K_2O , Na_2O и H_2O , то число инертных компонентов в системе будет пять (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, FeO), и на диаграмме $\mu_{\text{K}_2\text{O}}\text{-}\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ будет существовать семифазовая неинвариантная точка, семь шестифазовых моновариантных линий и двадцать один пятифазовый дивариантный парагенезис. Такая диаграмма громоздка для графического анализа и поэтому, оставляя главное, следует упростить диаграмму. Ограничимся парагенезисами без гиперстена, тогда для остальных темноцветных (Mg,Fe)O может рассматриваться как изоморфный инертный компонент. Ограничимся парагенезисами, насыщенными кремнеземом. В этом случае кварц может быть принят избыточным минералом (соответственно SiO_2 - избыточным компонентом). В результате для рассматриваемой системы имеем:

Параметры:

индифферентные	интенсивные	параметры:	T,	p,	$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$
виртуальные	интенсивные	параметры:	$\mu_{\text{K}_2\text{O}}$,		$\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$
инертные компоненты:					

- ☐ виртуальные Al_2O_3 , CaO, (Mg,Fe)O
- ☐ избыточные SiO_2 (кварц), Fe_2O_3 (магнетит),
- ☐ обособленные TiO_2 (сфен), P_2O_5 (апатит) и т.д.

Топология:

неинвариантное равновесие, точка (1): ассоциация $\text{Ort} + \text{Pl} + \text{Bi} + \text{Hrb} + \text{Px} + \text{избыточные Q, Mt}$
 моновариантные равновесия, линии (5): (Ort), (Pl), (Bi), (Hrb), (Px),
 неинвариантные равновесия: поля (10)

Ort Pl Bi Ort Pl Hrb

Ort Pl Px	Ort Bi Hrb
Ort Bi Px	Ort Hrb Px
Pl Bi Hrb	Pl Bi Px
Pl Hrb Px	Bi Hrb Px

В невариантной точке состав минералов, включая фазы - твердые растворы, постоянный. Для Ort - KAlSi_3O_8 , для плагиоклаза Д.С.Коржинским установлен состав с 33% анортитовой молекулы, клинопироксен $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ (содержание авгитовой молекулы невелико и им пренебрегаем). Для роговой обманки и биотита приняты средние составы их для гранитоидных пород по В. Трегеру (1935): биотит (Bi) $\text{H}_4\text{K}_2(\text{Mg},\text{Fe})_{4.4}\text{Al}_3\text{Fe}^{+3}_{0.8}\text{Si}_6\text{O}_{25}$, роговая обманка (Hrb) $\text{H}_{0.8}\text{Na}_{0.6}\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_{4.2}\text{AlFe}^{+3}_{0.4}\text{Si}_6\text{O}_{21}$. Если вычесть молекулу избыточного магнетита, получим окончательный состав Bi - $\text{H}_4\text{K}_2(\text{Mg},\text{Fe})_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{23.5}$ (+0,4 Fe_3O_4), Hrb - $\text{H}_{0.8}\text{Na}_{0.6}\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_4\text{AlSi}_6\text{O}_{20.2}$ (+0,2 Fe_3O_4). Составим матрицу гранитного пучка, исключая избыточные кварц и магнетит и индифферентный в.п.к. - воду.

Таблица 3.6. Матрица диаграммы зависимости парагенезисов гранитоидов от химических потенциалов щелочей

Символы минералов	Мольные количества в минералах				
	виртуальных инертных компонентов			виртуальных в.п.к.	
	$\text{AlO}_{3/2}$	(Mg,Fe)O	CaO	K_2O	Na_2O
Ort	1	0	0	0,5	0
Pl	4	0	1	0	1
Bi	3	4	0	1	0
Hrb	1	4	2	0	0,3
Px	0	1	1	0	0

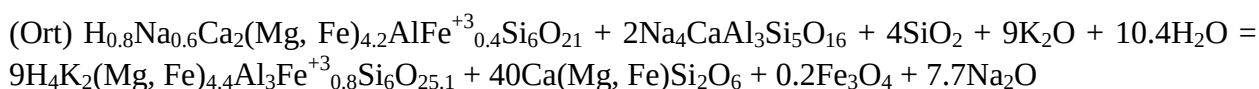
Для луча (Ort) определитель соответствующей моновариантной реакции получается вычеркиванием первой строки и запишется как:

$$\Delta_{(Ort)} = \begin{vmatrix} Pl & 4 & 0 & 1 \\ Bi & 3 & 4 & 0 \\ Hrb & 1 & 4 & 2 \\ Px & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Раскроем этот симметричный определитель четвертого порядка по элементам первого столбца (используя правило $\Delta = a_1A_1 + a_2A_2 + a_3A_3 + a_4A_4$):

$$\begin{aligned}\Delta_{(ort)} &= Pl \begin{vmatrix} 3 & 4 & 0 \\ 1 & 4 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} - Bi \begin{vmatrix} 4 & 0 & 1 \\ 1 & 4 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} + Hrb \begin{vmatrix} 4 & 0 & 1 \\ 3 & 4 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} - Px \begin{vmatrix} 4 & 0 & 1 \\ 3 & 4 & 0 \\ 1 & 4 & 2 \end{vmatrix} = \\ &= Pl (3 \cdot 4 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 0 \cdot 4 \cdot 2 - 0 \cdot 4 \cdot 0 - 1 \cdot 4 \cdot 1 - 3 \cdot 2 \cdot 1) - Bi (4 \cdot 4 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 \cdot 2 - 0 \cdot 4 \cdot 1 - 1 \cdot 0 \cdot 1 - 4 \cdot 2 \cdot 1) + \\ &+ Hrb (4 \cdot 4 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 \cdot 0 - 0 \cdot 4 \cdot 1 - 3 \cdot 0 \cdot 1 - 4 \cdot 0 \cdot 1) - Px (4 \cdot 4 \cdot 2 + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 0 - 1 \cdot 4 \cdot 1 - 3 \cdot 0 \cdot 2 - 4 \cdot 4 \cdot 0) = \\ &= 2Pl - 9Bi + 19Hrb - 40Px = 0.\end{aligned}$$

Сгруппируем члены с одинаковыми знаками, запишем вместо символов полные составы минералов (в том числе для роговой обманки и биотита - без вычета молекулы магнетита) и, уравнив содержание избыточных кварца и магнетита и вполне подвижных K_2O , Na_2O и H_2O , получим полное уравнение моновариантной реакции, отвечающей моновариантной линии без участия в реакции ортоклаза:



На диаграмме $\mu_{Na_2O}-\mu_{K_2O}$ угол наклона этой моновариантной линии определится как

$$, \alpha_{(ort)} = 49^\circ$$

Следующая линия, без участия плагиоклаза (Pl), получается из матрицы вычеркиванием второй строки:

$$\Delta_{(Pl)} = \begin{vmatrix} Ort & 1 & 0 & 0 \\ Bi & 3 & 4 & 0 \\ Hrb & 1 & 4 & 2 \\ Px & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

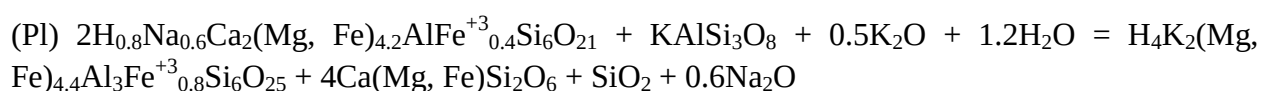
Решим его, используя одно из правил преобразования определителя (величина определителя не изменится, если какую либо строку или столбец умножить на произвольное число и вычесть его из другой строки или столбца). Умножим первую строку на 3 и вычтем из второй строки, умножим также первую строку на 1 и вычтем ее из третьей строки, и далее сократим определитель, вычеркнув первую строку и второй столбец, составленные нулями, кроме единицы, расположенной на их пересечении (умножение полученного определителя на эту единицу мы опускаем, поскольку, если весь определитель умножить на какое либо число, его величина не изменится).

$$\Delta_{(Pl)} = \begin{vmatrix} Ort & 1 & 0 & 0 \\ Bi - 3Ort & 0 & 4 & 0 \\ Hrb - Ort & 0 & 4 & 2 \\ Px & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Bi - 3Ort & 4 & 0 \\ Hrb - Ort & 4 & 2 \\ Px & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрываем определитель по первому столбцу:

$$\begin{aligned} \Delta_{(Pl)} &= (Bi - 3Ort) \begin{vmatrix} 4 & 2 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} - (Hrb - Ort) \begin{vmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} + (Px) \begin{vmatrix} 4 & 0 \\ 4 & 2 \end{vmatrix} = \\ &= (Bi - 3Ort)(4 \cdot 1 - 1 \cdot 2) - (Hrb - Ort)(4 \cdot 1 - 1 \cdot 0) + (Px)(4 \cdot 2 - 4 \cdot 0) = \\ &= 2Bi - 6Ort - 4Hrb + 4Ort + 8Px = 2Bi + 8Px - 4Hrb - 2Ort = 0. \end{aligned}$$

Сгруппируем члены симметрично предыдущей реакции, сократим на 2, подставим вместо символов формулы минералов, и, уравнив избыточные и вполне подвижные компоненты, получим уравнение моновариантной реакции (Pl):



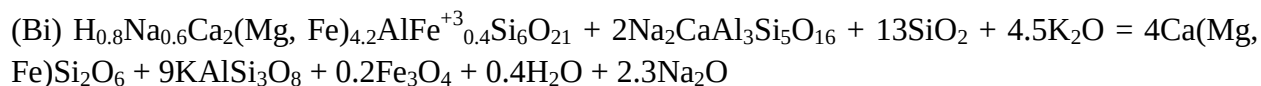
Наклон моновариантной линии (Pl):

$$, \alpha_{(Pl)} = 42^\circ$$

Моновариантная реакция (Bi):

$$\begin{aligned} \Delta_{(Bi)} &= \begin{vmatrix} Ort & 1 & 0 & 0 \\ Pl & 4 & 0 & 1 \\ Hrb & 1 & 4 & 2 \\ Px & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ort & 1 & 0 & 0 \\ Pl - 4Ort & 0 & 0 & 1 \\ Hrb - Ort & 0 & 4 & 2 \\ Px & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Pl - 4Ort & 0 & 1 \\ Hrb - Ort & 4 & 2 \\ Px & 1 & 1 \end{vmatrix} = \\ &= (Pl - 4Ort) \begin{vmatrix} 4 & 2 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} - (Hrb - Ort) \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} + (Px) \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 4 & 2 \end{vmatrix} = \\ &= (Pl - 4Ort)(4 \cdot 1 - 1 \cdot 2) - (Hrb - Ort)(0 \cdot 1 - 1 \cdot 1) + (Px)(0 \cdot 2 - 4 \cdot 1) = \\ &= 2Pl + Hrb - 9Ort - 4Px = 0. \end{aligned}$$

Полное уравнение моновариантной реакции (Bi):



Наклон моновариантной линии (Bi):

$$, \alpha_{(Bi)} = 63^\circ$$

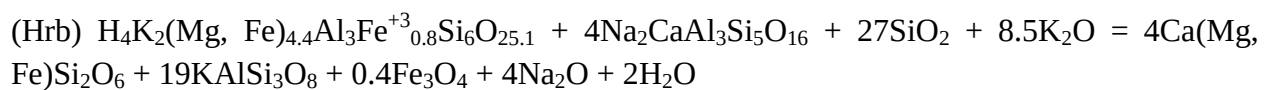
Моновариантная реакция (Hrb):

$$\Delta_{(Hrb)} = \begin{vmatrix} Ort & 1 & 0 & 0 \\ Pl & 4 & 0 & 1 \\ Bi & 3 & 4 & 0 \\ Px & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = Ort \begin{vmatrix} 4 & 0 & 1 \\ 3 & 4 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} - Pl \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 3 & 4 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} + Bi \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} -$$

$$- Px \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 1 \\ 3 & 4 & 0 \end{vmatrix} = Ort(4 \cdot 4 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1) - Pl(4 \cdot 1 \cdot 1) + Bi(-1 \cdot 1 \cdot 1) -$$

$$- Px(-4 \cdot 1 \cdot 1) = 19Ort + 4Px - 4Pl - Bi.$$

Полное уравнение моновариантной реакции (также записанное симметрично расположению K₂O и Na₂O в предыдущих реакциях):



Наклон моновариантной линии (Hrb):

$$, \alpha_{(Hrb)} = 65^\circ$$

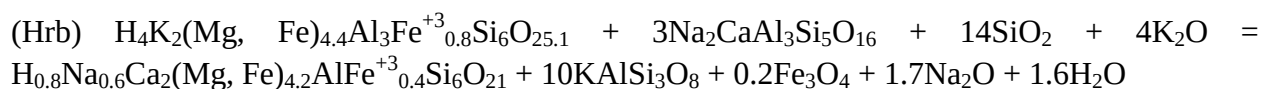
Наконец, определим последнюю моновариантную линию (Px) в пучке и ее наклон:

$$\Delta_{(Px)} = \begin{vmatrix} Ort & 1 & 0 & 0 \\ Pl & 4 & 0 & 1 \\ Bi & 3 & 4 & 0 \\ Hrb & 1 & 4 & 2 \end{vmatrix} = Ort \begin{vmatrix} 4 & 0 & 1 \\ 3 & 4 & 0 \\ 1 & 4 & 2 \end{vmatrix} - Pl \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 3 & 4 & 0 \\ 1 & 4 & 2 \end{vmatrix} + Bi \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 1 \\ 1 & 4 & 2 \end{vmatrix} - Hrb \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 1 \\ 3 & 4 & 0 \end{vmatrix} =$$

$$= Ort(4 \cdot 4 \cdot 2 + 3 \cdot 4 \cdot 1 - 1 \cdot 4 \cdot 1) - Pl(1 \cdot 4 \cdot 2) + Bi(-1 \cdot 4 \cdot 1) - Hrb(-1 \cdot 4 \cdot 1) =$$

$$= 40Ort - 8Pl - 4Bi + 4Hrb = 0.$$

Сократив на 4, запишем полную реакцию, расположив, как и выше, парагенезис с меньшим содержанием K₂O слева:



Наклон моновариантной линии (Px) определится как:

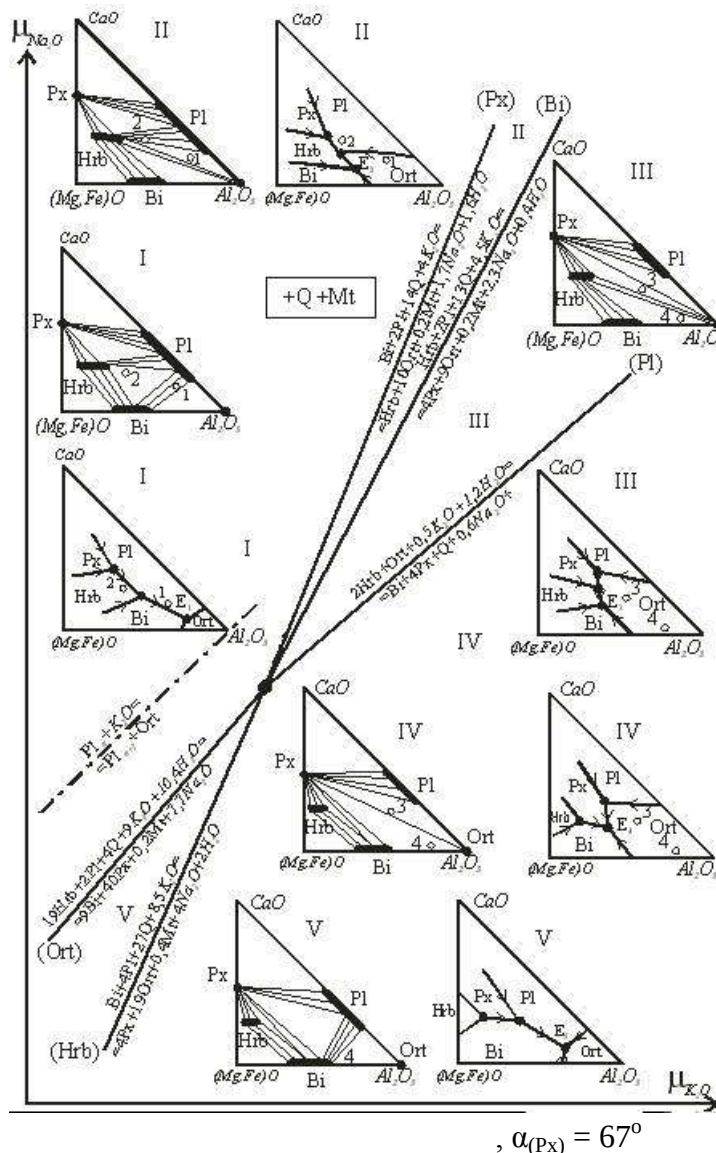


Рис.3.147 Диаграмма парагенезисов и последовательности кристаллизации гранитоидов в зависимости от химических потенциалов калия и натрия. На диаграммах нанесены фигуративные точки составов (по Р.Дели): 1. средний гранит, 2. средний диорит (включая кварцевые), 3. средний сиенит (включая кварциты), 4. «Щелочной» аляскит (по В.И.Коваленко).

Построим диаграмму зависимости парагенезисов от μ_{K_2O} - μ_{Na_2O} (рис.3.147). Обозначив координатные оси (μ_{K_2O} - абсцисса, μ_{Na_2O} - ордината) и, нанеся произвольно нонвариантную точку, определим стабильные лучи на основании химического смысла моновариантных линий (повышение μ_{K_2O} или μ_{Na_2O} вызывает смещение реакции в сторону парагенезисов с большим содержанием K_2O или Na_2O соответственно) и используя правила Скрейнмакенса - правила реакций и углов. Подписав моновариантные реакции на стабильных лучах, построим диаграммы состав-парагенезис для каждого из пяти полей (I-V), ограниченных стабильными лучами. Диаграммы состав-парагенезис обозначены теми же римскими цифрами (I-V), как и поля. На рис. 3.147 кроме диаграмм состав парагенезис нанесены также схематические диаграммы плавкости, их мы обсудим несколько позднее. Заметим также, что если в нонвариантной точке составы минералов - твердых растворов строго постоянны, какими они были приняты при расчете пучка, то в

пределах дивариантных полей возможны изменения их составов, которые и показаны для Pl, Bi и Hrb на [диаграммах состав-парагенезис 15](#).

Для поля I характеристическим будет парагенезис Pl+Bi+Hrb (+Q,+Mt) при произвольных, но в пределах поля I, значениях μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} . Этот парагенезис в этих условиях невариантен (напомним $n_{T,p,\mu} = k_i - r$). Кроме того, с ним совместимы невариантные парагенезисы Pl+Px+Hrb и Ort+Pl+Bi, и моновариантные парагенезисы Pl+Px, Pl+Hrb, Pl+Bi, Px+Hrb, Hrb+Bi (всюду для всей диаграммы в избытке Q - и Mt.. Мы не будем далее напоминать об этом). При повышении μ_{K_2O} мы переходим через моновариантную реакцию (Px) $Bi+Pl+Q+(K_2O) \rightarrow Hrb+Ort+Mt+(Na_2O)+(H_2O)$ в поле II, где характеристическим является парагенезис Ort+Pl+Hrb. С ним совместимы парагенезисы Ort+Bi+Hrb, Pl+Hrb+Px, Ort+Hrb, Pl+Hrb, Bi+Hrb, Hrb+Pl. Переход к полю III через моновариантную реакцию (Bi) $Hrb+Pl+Q+(K_2O) \rightarrow Ort+Px+Mt+(Na_2O, H_2O)$ приводит к еще большему возрастанию щелочности (точнее, μ_{K_2O}) с парагенезисами Ort+Hrb+Px (характеристический), Ort+Pl+Px, Ort+Bi+Hrb и моновариантными Pl+Px, Ort+Hrb, Px+Hrb, Hrb+Bi. Наконец, поле IV отвечает максимальному μ_{K_2O} с характеристическим парагенезисом Ort+Bi+Px и дополняющими его Ort+Pl+Px, Bi+Hrb+Px, Pl+Px, Bi+Px, Bi+Hrb. Отметим, что решающую роль в повышении щелочности играет μ_{K_2O} : парагенезисы поля IV возникают и при низких значениях μ_{Na_2O} . Поле V отвечает низким μ_{Na_2O} и μ_{K_2O} . Парагенезисы этого поля: Pl+Bi+Px (характеристический) и уже встречавшиеся Ort+Pl+Bi, Bi+Hrb+Px, Pl+Px, Pl+Bi, Bi+Px, Bi+Hrb, Hrb+Px.

Отмеченная смена парагенезисов определяется изменением температуры кристаллизации минералов, котектических и эвтектических соотношений в расплавах в зависимости от химических потенциалов вполне подвижных K_2O и Na_2O . Выше нами было показано, что температура кристаллизации минералов в зависимости от μ_{R_2O} выражается уравнением

$$dT = -\frac{\Delta m_{R_2O}}{\Delta S} d\mu_{R_2O} = -\frac{(m_{R_2O}^L - m_{R_2O}^S)}{\Delta S} d\mu_{R_2O}, \quad (3.53)$$

где, напомним, ΔS - энтропия плавления, $m_{R_2O}^L$ - содержание R_2O в расплаве, $m_{R_2O}^S$ - содержание R_2O в твердой фазе. Из уравнения (3.53) следует, что температура кристаллизации минерала, содержащего, например, K_2O больше, чем в расплаве, будут увеличиваться, а для минерала, содержащего K_2O меньше, чем в расплаве (или вообще не содержащего K_2O) температура кристаллизации будет понижаться. Соответственно, как нами было показано, поверхность ликвидуса и область кристаллизации будет расширяться для минералов, у которых $m_{R_2O}^S > m_{R_2O}^L$ и, напротив, уменьшаться для минералов, у которых $m_{R_2O}^S < m_{R_2O}^L$. Котектические и перетектические точки будут перемещаться в сторону фаз с меньшим содержанием K_2O , при этом возможно изменение характера плавления (инконгруэнтного на конгруэнтное и наоборот), что приведет к изменению реакционных соотношений между минералами.

Рассмотрим с этих позиций изменение парагенезисов гранитоидных пород, используя схематические диаграммы плавкости, построенные нами для каждого из пяти полей диаграммы 3.147 и обозначенные теми же римскими цифрами. Диаграммы плавкости построены на основании правила ортогональности коннод и моновариантных - в данном случае котектических линий (см. выше). Диаграммы имеют сугубо качественный характер, но они наглядно иллюстрируют различную последовательность кристаллизации гранитоидных пород в зависимости от μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} . Отметим специально, что в этом случае термин "гранитоиды" используется широко, подразумевая, для краткости, все насыщенные кремнеземом магматические горные породы. Поскольку кварц и магнетит приняты как избыточные минералы, положение кварца в ряду кристаллизации намечено

приблизительно, по граничным реакциям, а магнетит опущен. Наконец, обратим внимание на то, что приведенные ниже полные ряды кристаллизации представляют обобщенные схемы, охватывающие различные по основности породы, в которых, в силу неравновесной кристаллизации, могут сохраниться ранее выделившиеся минералы.

Поле I занимает парагенезисы обычных (нормальных) гранитоидов. Общая последовательность кристаллизации (от более основных пород к кислым): 1) Px или Pl, 2) Px+Pl, 3) Hrb+Pl, 4) Bi+Pl+Q, 5) Bi+Pl+Ort+Q (E_1 - эвтектика нормальных гранитоидов). Характерными являются реакционные соотношения между всеми темноцветными минералами $Px \rightarrow Hrb \rightarrow Bi$, что отвечает известному "ряду Боуэна". В лейкократовой части "ряда Боуэна": $Pl_{70 \rightarrow 20} \rightarrow Pl_{20-15} + Ort + Q$. Если взять состав "среднего" гранита по Р. Дели (обозначен точкой 1 на диаграммах поля I), то кристаллизация близка к равновесной: 1) Pl, 2) Pl+Bi, 3) Pl+Bi+Q, 4) Pl+Bi+Ort+Q (E_1 - эвтектика гранитов). Для более основных составов - точка 2 отвечает среднему диориту по Р. Дели - последовательность кристаллизации: 1) Px (может не сохраниться), 2) Hrb, 3) Hrb+Pl, 4) Hrb+Pl+Bi, 5) Hrb+Bi+Pl+Q.

Поле II отвечает повышению щелочности (точнее μ_{K_2O}), которое приводит к смене парагенезиса обычных (нормальных по щелочности) гранитоидов: Bi+Pl+Q на парагенезис повышенного μ_{K_2O} : Hrb+Ort+Q, что вызывается существенным расширением поля кристаллизации Ort за счет полей Pl, Hrb и частично Bi (что хорошо видно из сравнения диаграмм плавкости полей II и I). Общая последовательность кристаллизации в этом случае: 1) Px или Pl, 2) Px+Pl, 3) Hrb+Pl, 4) Hrb+Pl+Q, 5) Hrb+Ort+Q, 6) Hrb+Bi+Ort+Q (E_2 - эвтектика II поля). Реакционные соотношения в этом случае сохраняются между Px и Hrb, а Bi входит в эвтектический состав. Если проследить кристаллизацию "среднего" гранита в этом поле, то она существенно отличается от кристаллизации в поле I. Кристаллизация (точка 1) в поле II начинается с Ort и идет в последовательности: 1) Ort, 2) Ort+Pl, 3) Ort+Hrb+Q, 4) Ort+Hrb+Bi+Q (E_2), образуя при этом типичные для подщелоченных гранитоидов структуры с наметившимся идиоморфизмом калиевого полевого шпата. Можно выделить несколько генераций ортоклаза: Ort, кристаллизующийся до Pl, вместе с Pl и после Pl с Hrb. Кристаллизация более основных составов (точка 2) идет по общей схеме.

Поле III - поле щелочных гранитоидов, кварцевых сиенитов, кварцевых монцонитов и других насыщенных кремнеземом щелочных гранитоидов. Общая последовательность кристаллизации: 1) Px или Pl, 2) Px+Pl, 3) Px+Ort, 4) Hrb+Pl, 5) Hrb+Bi+Ort+Q, E_3 - эвтектический состав поля III. Реакционные соотношения сохраняются между Px и Hrb. На диаграммах III нанесены фигуративные составы кварцевых сиенитов (точка 3) и щелочных "аляскитов" (точка 4). Для сиенитов (точка 3) последовательность кристаллизации: 1) Ort, 2) Ort+Px, 3) Ort+Hrb, 4) Ort+Hrb+Bi+Q (E_3). В более основных разностях (кварцевых монцонитах) присутствует дополнительный парагенезис Ort+Pl. Для щелочных аляскитов (точка 4) путь кристаллизации иной: 1) Ort, 2) Ort+Bi, 3) Ort+Bi+Q, 4) Ort+Bi+Hrb+Q (эвтектика поля III - E_3).

Поле IV - поле максимального μ_{K_2O} - отличается парагенезисом Px+Bi+Ort и полным отсутствием реакционных соотношений между темноцветными минералами. Общая последовательность кристаллизации: 1) Px или Pl, 2) Px+Pl, 3) Px+Ort, 4) Px+Bi, 5) Px+Bi+Ort, (E_4 - эвтектика поля IV). Для "среднего" сиенита (точка 3) кристаллизация начинается с калиевого полевого шпата: 1) Ort, 2) Ort+Px, 3) Ort+Px+Bi $\pm$ Q. Для более основных пород: 1) Ort, 2) Ort+Pl, 3) Ort+Px. Для менее основных пород (точка 4) последовательность кристаллизации своеобразна тем, что клинопироксен появляется только в эвтектике: 1) Ort, 2) Ort+Bi, 3) Ort+Bi+Px $\pm$ Q.

Наконец, полю V отвечают парагенезисы малой щелочности как в отношении $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$, так и $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$; они не характерны для гранитоидных пород.

Отмеченные особенности изменения парагенезисов и последовательности кристаллизации в зависимости от $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ и $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$, как мы отмечали, определяют разнообразие гранитоидных пород. Можно выделить несколько наглядных критериев или показателей щелочности, основанных на составе совместно кристаллизующихся минералов.

1. Состав плагиоклаза, находящийся в равновесии с калиевым полевым шпатом. Этот критерий, введенный Д.С. Коржинским, показан штрих-пунктирной линией на диаграмме 3.146 $\text{Pl}_n + (\text{K}_2\text{O}) \leftrightarrow \text{Pl}_{n+1} + \text{Ort}$: чем более основным является плагиоклаз, находящийся в равновесии с калиевым полевым шпатом, тем более щелочным в отношении $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ оказывается рассматриваемый парагенезис.

2. Парагенезис темноцветного минерала с калиевым полевым шпатом: чем более "основным" и высокотемпературным является темноцветный минерал, находящийся в равновесии с калиевым полевым шпатом, тем более высоким $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ отличается данный парагенезис.

3. Парагенезис темноцветного минерала с плагиоклазом может служить показателем $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$: чем более "кислый" плагиоклаз находится в равновесии с более "основным" и высокотемпературным темноцветным минералом, тем выше $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ при кристаллизации рассматриваемого парагенезиса.

В качестве показателей щелочности могут быть использованы и другие моновариантные, специфичные для одного или нескольких полей диаграммы. Например, для поля I показателем $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ и $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ может быть состав плагиоклаза в парагенезисе $\text{Q} + \text{Pl} + \text{Bi} + \text{Hrb}$ вследствие возможной моновариантной реакции: $\text{Hrb} + \text{Ab} + \text{Mt} + (\text{K}_2\text{O}) + (\text{H}_2\text{O}) = \text{Bi} + \text{An} + \text{Q} + (\text{Na}_2\text{O})$ или, что то же, $\text{Hrb} + \text{Pl}_n + \text{Mt} + (\text{K}_2\text{O}) + (\text{H}_2\text{O}) = \text{Bi} + \text{Pl}_{n+1} + \text{Q} + (\text{Na}_2\text{O})$.

Нетрудно видеть, что эта реакция определяется предполагаемым пересечением коннод на диаграмме состав-парагенезис. Точно также соответствующие моновариантные реакции, определяемые предполагаемым пересечением коннод с участием Na и (или) K - содержащих минералов, могут быть предложены в качестве показателей щелочности для всех полей диаграммы.

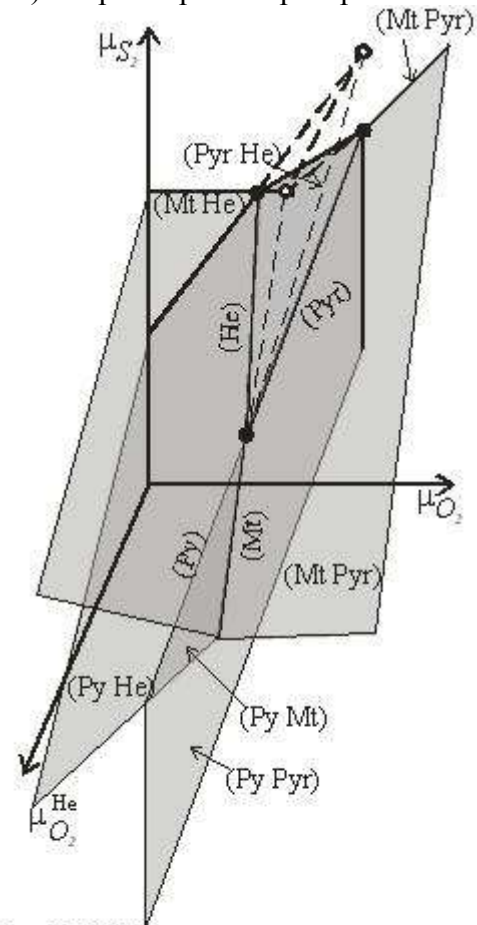
Диаграммы мультисистем (с несколькими или многими неинвариантными точками)

Введение в теорию диаграмм

Обратимся сначала к примеру системы с одним инертным компонентом - железом и двумя вполне подвижными компонентами - серой и кислородом, химические потенциалы которых представляют виртуальные интенсивные параметры. Мы рассмотрели выше диаграмму состояния части этой системы для совокупности из трех фаз: пирит, пирротин и магнетит. Однако кроме этих в системе известны и другие твердые фазы. Например, широко представлен в природных парагенезисах гематит $\text{He} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Если предположить, что совокупность всех четырех фаз: пирита, пирротина, магнетита и гематита - является стабильной, то согласно правилу фаз $n = k + 2 - r = 1 + 2 - 4 = -1$ получим систему с одной отрицательной степенью свободы. Какой физический смысл можно предполагать за этим соотношением? Поскольку число степеней свободы n - максимальное число независимых интенсивных параметров, совместимое с данным фазовым состоянием системы, то отрицательная степень свободы означает, что необходим еще один независимый

интенсивный параметр, для того чтобы рассматриваемое фазовое состояние было стабильным. Допустим, что в силу каких-то внешних причин (физическая природа явления в данном случае нам безразлична) химический потенциал одного из компонентов (например, кислорода) в одной из фаз (например, в гематите) не будет равен его значению в других фазах, и такое состояние теми же внешними причинами будет поддерживаться устойчивым. В таком состоянии в системе будут три независимых интенсивных параметра: μ_{S_2} , μ_{O_2} и $\mu_{O_2}^{He}$, совокупность из четырех фаз может быть изображена нонвариантной точкой ($n = k + 3 - r_0 = 1 + 3 - 4 = 0$) в трехмерном пространстве на диаграмме с координатами μ_{S_2} , μ_{O_2} , $\mu_{O_2}^{He}$.

Определим другие элементы диаграммы. Через нонвариантную точку будут проходить четыре трехфазовые моновариантные линии 16 ($n = k + 3 - r_1 = 1 + 3 - 3 = 1$ и $C_{k+3}^{k+1} = C_{rs}^1 = 4$): соответственно (Py) (Pyr) (Mt) (He). Через каждые две моновариантные линии будут проходить двухфазовые дивариантные плоскости ($n = k + 3 - r_2 = 1 + 3 - 2 = 2$). Их число по правилу сочетаний ($C_{k+3}^{k+1} = C_{rs}^2 = 6$) равно шести: соответственно (He Mt) (He Pyr) (He Py) (Mt Pyr) (Mt Py) (Py Pyr), где, как и обычно, элементы диаграммы обозначены по отсутствующим фазам. Наконец, эти шесть дивариантных плоскостей разделяют пространство на четыре однофазовых трехвариантных объема ($n = k + 2 - r_3 = 1 + 3 - 1 = 3$, $C_{k+3}^k = C_{rs}^r = 4$), отвечающих области стабильности Pyr, Py, Mt, He. Диаграмма состояния системы представлена на рис. 3.148.



Рассмотренное состояние системы не является, конечно, равновесным, так как в системе возможно выравнивание μ_{O_2} , приводящее к уменьшению термодинамического потенциала системы и сокращению до $k+2$ числа независимых параметров. Но такое состояние в силу определенных внешних причин может поддерживаться как угодно долго и может быть определено как стационарное состояние.

Рис. 3.148 Пространственная диаграмма $\mu_{S_2} - \mu_{O_2} - \mu_{O_2}^{He}$ для стационарной системы с инертным

Пусть теперь рассматриваемая четырехфазовая железом и $r_0=4$, и ее сечение плоскостью $\mu_{S_2} - \mu_{O_2}$. действия наложенных внешних сил или, наоборот, в результате их воздействия станет полностью равновесной, т.е. химические потенциалы компонентов по фазам будут равны. Тогда четырехфазовое состояние системы окажется неустойчивым, на что и указывает отрицательное число степеней свободы ($n = k + 2 - r_5 = 1 + 2 - 4 = -1$). В системе должно произойти исчезновение одной из фаз. В зависимости от μ_{S_2} и μ_{O_2} , из четырехфазового состояния Pyr Py Mt He могут возникнуть четыре нонвариантных трехфазовых равновесия Pyr Py Mt (He), Pyr Py He (Mt), Pyr Mt He (Py), Py Mt He (Pyr), каждое из которых устойчиво при определенных значениях интенсивных параметров. На диаграмме с координатами μ_{S_2} , μ_{O_2} , $\mu_{O_2}^{He}$ отмеченному преобразованию будет отвечать пересечение пространственных элементов диаграммы плоскостью $\mu_{S_2} - \mu_{O_2}$, и пересечение этой плоскостью четырех трехфазовых моновариантных линий стационарной системы образует четыре соответствующие нонвариантные точки. Сходным образом пересечению плоскостью $\mu_{S_2} - \mu_{O_2}$ дивариантных двухфазовых плоскостей

пространственной диаграммы будут отвечать шесть моновариантных двухфазовых линий: (Mt He), (Py He), (Pyg He), (Pyg Mt), (Pyg Py), (Py Mt). Наконец, пересечение однофазовых пространств образует четыре однофазовых поля Pyg, Py, Mt, He. Общий геометрический порядок диаграммы понизится на единицу. Рассмотренное геометрическое преобразование показано на рис. 3.148, где плоскость $\mu_{S2} - \mu_{O2}$ расположена так, что она пересекает два стабильных луча (He), (Pyg), образуя на плоскости две соответствующие стабильные точки и два метастабильных луча (Py) (Mt), показывающих положение метастабильных точек. Плоскость $\mu_{S2} - \mu_{O2}$ пересекает пять стабильных плоскостей, образующих стабильные лучи (Mt He), (Py He), (Pyg He), (Mt Pyg), (Py Pyg), и одну метастабильную плоскость (Py Mt). Стабильные лучи ограничивают однофазовые дивариантные поля Pyg, Py, Mt, He (они не подписаны на диаграмме).

Таким образом, состояние системы с отрицательным числом степеней свобод, или, что то же, с числом фаз, большим чем $k+2$, в условиях равновесия будет представлено совокупностью несовместимых между собой равновесных состояний системы, каждое из которых стабильно при определенных величинах интенсивных параметров. Эта совокупность равновесных состояний получила название мультисистемы. **Мультисистемой**, следовательно, называется совокупность несовместимых между собой нон-, моно- и дивариантных равновесий, каждое из которых устойчиво при определенных значениях интенсивных параметров в системе с числом фаз, большим чем $k+2$. Или, короче, **мультисистема** - совокупность равновесий в системе с числом фаз большим, чем в нонвариантной точке ($r_S > r_0 = k + 2$). Мультисистема имеет вариантность, определяемую числом отрицательных степеней свобод, которая показывает, на сколько общее число возможных фаз в системе превосходит число фаз в нонвариантном равновесии $w = n = k + 2 - r_S$, где $r_S > r_0 = k + 2$.

Рассмотренный пример относился к одновариантной мультисистеме ($n = -1$). Однако легко представить, что вариантность системы может быть большей. В обсуждаемой системе кроме обозначенных выше фаз стабильно, например, самородное железо. Тогда $n = k + 2 - r_S = 1 + 2 - 5 = -2$, и система представляет дивариантную однокомпонентную мультисистему. Нонвариантная совокупность всех пяти фаз такой системы возможна лишь в системе с четырьмя независимыми интенсивными параметрами. И это пятифазовое состояние изобразится точкой ($C_{rs2}^{rO_2} = C_{k+2-n}^{k+2-n} = C_{k+4}^{k+4} = 1$) в четырехмерном пространстве. Через нонвариантную точку будут проходить пять ($C_{rs}^{r1} = C_{k+1-n}^{k+2-n} = C_{k+4}^{k+3} = 5$) четырехфазовых моновариантных линий.

Проходящие через каждую пару моновариантных линий десять ($C_{rs}^{r2} = C_{k+2-n}^{k-n} = C_{k+4}^{k+2} = 10$) дивариантных трехфазовых поверхностей будут ограничивать десять ($C_{rs}^{r3} = C_{k+4}^{k+3} = 10$) пространств трехвариантных двухфазовых состояний. Наконец, между ними расположатся пять ($C_{rs}^{r4} = C_{k+4}^k = 5$) четырехмерных четырехвариантных однофазовых пространств.

Уменьшению на единицу числа независимых параметров системы будет отвечать пересечение геометрических элементов этой диаграммы трехмерным пространством. В результате пересечения в трехмерном пространстве получим диаграмму, состоящую из пяти нонвариантных четырехфазовых точек (следы от пересечения лучей четырехмерной диаграммы с трехмерным пространством), десяти трехфазовых моновариантных линий (следы плоскостей четырехмерной диаграммы), десяти дивариантных двухфазовых поверхностей (следы трехмерных элементов диаграммы) и пяти трехвариантных однофазовых пространств (следы четырехмерных пространств). Достижению полного равновесия с $k+2$ независимыми параметрами будет отвечать пересечение полученной трехмерной диаграммы плоскостью с координатами виртуальных интенсивных

параметров. Размерность диаграммы понизится еще на единицу, и на координатной плоскости будем иметь десять ($C_{k+2-n}^{k+2} = C_{rs}^{r0} = 10$) нонвариантных трехфазовых точек, десять ($C_{k+2-n}^k = C_{rs}^{r1} = 10$) моновариантных двухфазовых линий и пять ($C_{k+2-n}^{k+1} = C_{rs}^{r2} = 5$) дивариантных однофазовых полей.

Таким образом, стационарной пятифазовой однокомпонентной системе в состоянии полного равновесия будет отвечать дивариантная мультисистема. Нетрудно представить, что если графический анализ четырехмерной диаграммы без специальных ухищрений, понижающих размерность диаграммы, просто невозможен, то геометрические построения и преобразования на плоскости не вызывают осложнений. Кроме того, при анализе парагенезисов нас интересуют преимущественно соотношения минералов, находящихся в равновесии. Поэтому именно мультисистемы представляют графическую модель систем, число фаз в которых превосходит $k_i + 2$. Введение в физико-химическую петрологию метода мультисистем, сделанное Д.С.Коржинским, оказало огромное влияние на развитие физико-химического анализа парагенезисов.

Выше были рассмотрены простейшие примеры одно- и дивариантной однокомпонентных мультисистем. Однако приведенные соотношения, естественно, можно распространить на многокомпонентные мультисистемы самой различной вариантности, т.е. с различным числом отрицательных степеней свобод, определяемым фазовой природой систем. Эти диаграммы имеют, естественно, более сложное строение и геометрический образ. Поэтому их особенности целесообразно рассмотреть после обсуждения более простых диаграмм одновариантных мультисистем.

Топология диаграмм одновариантных мультисистем

К одновариантным мультисистемам относятся системы с одной отрицательной степенью свободы ($n = -1$), возникающей благодаря тому, что число возможных фаз в системе на единицу больше числа фаз в нонвариантном состоянии полностью равновесной системы. Тогда $r_s = r_0 + 1 = k + 2 + 1$ и $n = k + 2 - r_s = k + 2 - (k + 3) = -1$. Диаграмма состояния равновесной одновариантной мультисистемы содержит $h = C_{rs}^{r0} = C_{k+2-n}^{k+2} = C_{k+3}^{k+2}$ нонвариантных точек, $l = C_{rs}^{r1} = C_{k+2-n}^{k+1} = C_{k+1}^{k+3}$ моновариантных линий $t = C_{rs}^{r2} = C_{k+2-n}^k = C_k^{k+3}$ дивариантных полей. Нетрудно видеть зависимость структурных элементов диаграммы от числа компонентов (табл. 3.5).

Таблица 3.5. Число нон-, моно- и дивариантных равновесий в одновариантных мультисистемах

Число компонентов	Число состояний равновесий		
	нонвариантных $r_0 = k + 2 C_{k+3}^{k+2}$	моновариантных $r_1 = k + 1 C_{k+3}^{k+1}$	дивариантных $r_2 = k C_{k+3}^k$
k=1	4	6	4
k=2	5	10	10
k=3	6	15	20

k=4	7	21	35
k=5	8	28	56

Рассмотрим кратко, отсылая читателя за доказательствами к специальным работам (Коржинский, 1957, Жариков, 1961, Е-ан-Zen, 1966, 1967) главные топологические свойства и правила строения диаграмм состояния одновариантных мультисистем.

0. Нулевое правило (обязательное из предыдущих доказательств) состоит в том, что для каждой стабильной точки диаграммы и принадлежащих ей моновариантных линий справедливы все сформулированные выше правила Скрейнемакера и правила для точек с сингулярными равновесиями.

Кроме того, диаграммы состояния одновариантных мультисистем обладают своими специфическими свойствами, которые сформулируем в виде следующих правил.

1. Каждая одновариантная мультисистема имеет по крайней мере одну метастабильную нонвариантную точку.

Можно привести различные доказательства этого правила, но проще всего в этом убедиться, представив сечение координатной плоскостью трехмерной диаграммы стационарной системы. Поскольку в пространственной диаграмме угол между стабильными лучами не может быть больше 180° , то при любом расположении в этой диаграмме координатной плоскости она пересечет по крайней мере один метастабильный луч. Можно убедиться также, что число метастабильных точек может быть различным - от одной до $k+1$ и соответственно стабильных - от двух до $k+2$. В рассматриваемой в качестве примера диаграмме Fe - μ_{S_2} - μ_{O_2} (см. рис. 3.148 и 3.151) две стабильные точки (He) (Pyg) и две метастабильные точки: (Py) и (Mt).

2. Каждая моновариантная линия одновариантной мультисистемы проходит через две нонвариантные точки.

Действительно, поскольку каждая линия содержит в равновесии $k+1$ фазу из общего числа $k+3$, то на этой линии располагаются точки, не содержащие соответствующие $(k+3) \leftrightarrow (k+1)=2$ фазы. Например линия Py Mt (He Pyg) содержит точки (He) и (Pyg), линия Pyg Py (He, Mt) содержит точки (He) и (Mt) и т. д.

Поскольку каждая моновариантная линия проходит через две нонвариантные точки, возможны следующие соотношения стабильных и метастабильных точек (рис. 3.149), расположенных на одной моновариантной линии: а) обе нонвариантные точки стабильны и соединены стабильным лучом; б) одна нонвариантная точка стабильна, другая метастабильна и расположена в метастабильной части моновариантной линии; в) обе нонвариантные точки метастабильны и расположены на метастабильной моновариантной линии. Все эти соотношения так же, как и правило двух точек, справедливы для систем, в которых отсутствуют вырожденные или сингулярные равновесия. Из

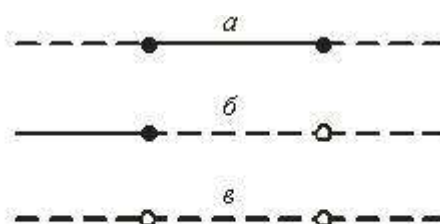


Рис. 3.149 Соотношения стабильных и метастабильных точек на моновариантных линиях в одновариантной мультисистеме. Соотношения а, б и в для диаграмм без сингулярных равновесий. Стабильные элементы показаны сплошными, метастабильные — пунктирными линиями и полыми точками.

рассмотренного вытекает следующее правило построения диаграмм мультисистем.

3. Стабильные точки располагаются только на пересечении одноименных (т.е. не содержащих общую фазу) стабильных лучей, метастабильные точки располагаются на пересечении одноименных метастабильных лучей и не могут иметь стабильных лучей (за исключением случаев сингулярных моновариантных линий), пересечение стабильного и метастабильного луча не образует невариантных точек (также за исключением случаев сингулярных равновесий).

4. Дивариантное поле, перекрывающее метастабильную точку без какой-либо фазы (F), обязательно содержит эту фазу как стабильную.

Это правило представляет обобщение соответствующего правила Скрейнемакенса для поля, перекрывающего метастабильный луч, и доказывается аналогичным образом.

Весьма существенное значение для построения диаграмм состояния одновариантных мультисистем имеет следующая **основная теорема**.

Для построения полной диаграммы состояния одновариантной мультисистемы необходимо и достаточно знать уравнения и термодинамические данные для трех моновариантных r_s-2 фазовых линий, не принадлежащих к одному пучку, или, что то же, отвечающих реакциям между r_s фазами системы. Мы опускаем доказательство этой теоремы (см. Жариков, 1961), смысл которой сводится к тому, что обозначенные три моновариантные линии при пересечении всегда дадут на диаграмме координаты двух невариантных точек, а соответствующие уравнения содержат термодинамические характеристики всех r_s фаз системы, что позволит вычислить уравнения всех моновариантных линий и на пересечении соответствующих лучей найти невариантные точки.

В том случае, когда константы уравнений моновариантных линий нам неизвестны и надо построить качественную схему диаграммы, то, как можно показать, для этого необходимо и достаточно знать (или задать) положение двух невариантных точек и уравнения реакций (углы наклона) принадлежащих им моновариантных линий. В справедливости этого утверждения можно будет убедиться в дальнейшем, при рассмотрении примеров. Здесь же подчеркнем, что это положение имеет очень важное значение в теории и практике физико-химического анализа парагенезисов, предопределяя широкое распространение метода мультисистем. Действительно, если для построения полной диаграммы состояния одновариантной мультисистемы достаточно знать парагенезисы и координаты только двух невариантных равновесий, а остальные можно получить аналитическим и графическим путем, то это существенно сужает и направляет исключительно трудоемкое экспериментальное или петрологическое определение невариантных состояний и, в то же время, делает диаграммы мультисистем средством эффективного прогноза всех возможных равновесий системы по ограниченным опорным данным.

Качественная диаграмма или топологическая схема одновариантной мультисистемы (с $p=-1$) имеет два варианта диаграммы состояния, из которых только один является стабильным. Это свойство легко видеть из того, что, выбирая положение на моновариантной линии двух невариантных точек, мы можем изменить их взаимное расположение. Геометрические элементы диаграммы при этом окажутся как бы повернутыми на 180° для двух разных вариантов, соответственно изменяются стабильные и метастабильные равновесия (сравни ниже рис. 3.151 и 3.152). Разумеется, что из двух

вариантов только один является стабильным и выбор его всецело определяется физико-химической природой фазовых равновесий, их зависимостью от координатных интенсивных параметров.

Отметим теперь некоторые особенности топологии диаграмм одновариантных мультисистем с сингулярными равновесиями.

Подробное рассмотрение связи топологии диаграмм мультисистем с концентрационными диаграммами, на основе которой возможен последовательный анализ сингулярных равновесий, выходит за рамки настоящей работы. Поэтому ограничимся только указанием тех осложнений, которые вносят сингулярные равновесия в строение диаграмм состояния одновариантных мультисистем.

1. Поскольку каждое сингулярное равновесие содержит индифферентные фазы, соответственно числу их увеличивается число невариантных точек, расположенных на сингулярной моновариантной линии.

2. В одновариантной мультисистеме сингулярные равновесия могут быть

нетрансформируемые, трансформируемые и транзитные, когда, будучи для одной невариантной точки нетрансформируемым, для другой точки это же равновесие становится трансформируемым.

Соответствующим образом ведут себя и сингулярные линии. На рис. 3.150 показаны соотношения невариантных точек для нетрансформируемого (а), трансформируемого (б) и транзитного (в) сингулярных равновесий с одной дополнительной индифферентной фазой.

3. В системах с сингулярными равновесиями метастабильные точки могут содержать стабильные сингулярные лучи, которые, пересекаясь с обычными метастабильными лучами, могут образовывать метастабильные точки.

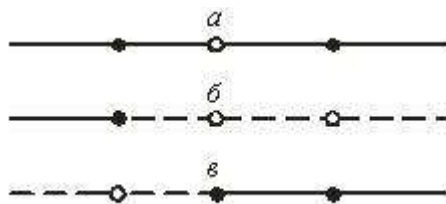


Рис. 3.150 Типичные соотношения стабильных и метастабильных невариантных точек с сингулярными равновесиями: а – нетрансформируемыми, б – трансформируемыми и в – транзитными.

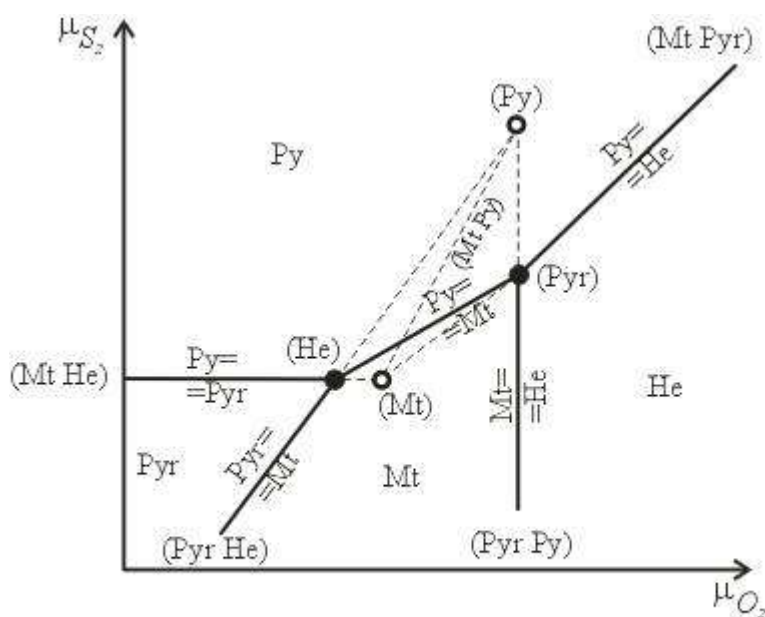


Рис. 3.151 Диаграмма зависимости фазовых равновесий от μ_{S_2} и μ_{O_2} в одновариантной мультисистеме с одним инертным компонентом.

4. В том случае, если число сингулярных фаз в одновариантной мультисистеме равно $g_1 = k + 1$, в системе появляются сингулярные невариантные точки (т.е. невариантные равновесия с индифферентными фазами), координаты которых совпадают, а система вырождается в систему с $k-1$.

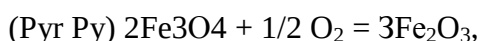
В следующем разделе при рассмотрении примеров одновариантных мультисистем будут затронуты и системы с сингулярными равновесиями.

Примеры диаграмм состояния одновариантных мультисистем

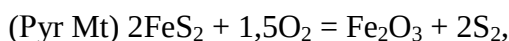
Рассмотрим несколько примеров диаграмм состояния мультисистем, обращаясь к уже использованным парагенетическим ассоциациям.

1. Однокомпонентная система - Fe. Построим диаграмму состояния одновариантной мультисистемы в координатах интенсивных параметров с фазами Py, Mt, и He (см. выше рис. 3.148). Топология диаграммы: число невариантных трехфазовых точек четыре ($h = C_{rs}^0 = C_4^3 = 4$), обозначенные (He) (Mt) (Py) (Py), число моновариантных двухфазовых линий шесть ($l = C_{k+2-n}^{k+1} = C_{rs}^1 = 6$): соответственно l_1 (HeMt) $Py \leftrightarrow Py$, l_2 (HePy) $Py \leftrightarrow Mt$, l_3 (He Py) $Py \leftrightarrow Mt$, l_4 (Py Py) $He \leftrightarrow Mt$, l_5 (Py Mt) $Py \leftrightarrow He$ и l_6 (Mt Py) $Py \leftrightarrow He$, четыре однофазовых поля ($C_{k+2-n}^k = C_{rs}^2 = 4$), отвечающих областям стабильности Py, Mt и He. Для построения качественной диаграммы, как было сформулировано выше, достаточно знать положение двух невариантных точек и принадлежащих этим точкам моновариантных линий. В предыдущем разделе (см. рис. 3.127) мы построили диаграмму для ассоциации Py Mt, которая в рассматриваемой системе представляет пучок невариантной точки (He). Примем эту точку за одну из необходимых для построения мультисистемы и нанесем соответствующий пучок (т.е. невариантную точку и принадлежащие ей моновариантные лучи) на диаграмму $\mu_{S2} - \mu_{O2}$ (см. рис. 3.151). В качестве другого необходимого пучка выберем пучок невариантной точки (Py), отвечающий распространенной природной минеральной ассоциации Py Mt He. Соответствующая невариантная точка расположится на моновариантной линии l_3 (He Py) $Py \leftrightarrow Mt$, проходящей через точку (He). Невариантная точка (Py) может быть метастабильной или стабильной, располагаясь соответственно на метастабильном или стабильном луче линии (He Py). Поскольку ассоциация $Py + Mt + He$ обычна в природных парагенезисах, принимаем точку (Py) стабильной и располагаем ее (на произвольном расстоянии) на стабильном луче (He Py). Невариантная точка (Py) содержит линии l_3 (He Py) $Py \leftrightarrow Mt$, l_4 (Py Py) $Mt \leftrightarrow He$ и l_5 (Py Mt) $Py \leftrightarrow He$

Линия (He Py) - общая для двух точек и уже нанесена на диаграмму, необходимо рассчитать и нанести две оставшиеся моновариантные линии. Рассчитываем уравнение реакции и определяем углы наклона линий:



$$, \alpha = 90^\circ$$



$$, \alpha = 38^\circ$$

В соответствии с правилами Скрейнемакенса стабильный луч l_5 (Py Mt) будет расположен выше линии (Py He), а стабильный луч (Py Py) - ниже линии (Py He).

Наносим под соответствующими углами линии (Pyr Mt) и (Pyr Py), подписываем уравнения линий и проверяем правильность построения пучка (хотя бы по правилу углов).

Сопоставляя имеющиеся на диаграмме точки и линии с общей топологической схемой, можно видеть, что для построения полной диаграммы состояния системы необходимо определить положение еще двух невариантных точек (Py), (Mt) и одной моновариантной линии l_6 (Py Mt) $\text{Pyr}=\text{He}$. Эти элементы находятся простым графическим построением. Продолжая из имеющихся невариантных точек одноименные линии (т. е. не содержащие одну и ту же фазу), на пересечении их получим невариантные точки, не содержащие эти фазы. Так, на пересечении линии (He Mt) из точки (He) с линией (Pyr Mt) из точки (Pyr) расположится точка (Mt); на пересечении линии (He Py) и линии (Pyr Py) расположится точка (Py). Обсуждаемые пересечения произойдут между метастабильными лучами линий, соответственно точки (Mt) и (Py) будут метастабильными. Наконец, между точками (Py) и (Mt) будет проходить метастабильная линия l_6 (Py Mt), нанесением которой завершится построение диаграммы. Обозначив однофазовые дивариантные поля, получим диаграмму состояния четырехфазовой одновариантной мультисистемы Fe - μ_{S_2} - μ_{O_2} , которая показывает зависимость фазовых равновесий от величин химических потенциалов серы и кислорода.

Анализируя диаграмму, легко убедиться в соответствии ее сформулированным выше топологическим правилам одновариантных мультисистем. Диаграмма имеет две метастабильные точки. Каждая моновариантная линия проходит через две точки, причем на диаграмме присутствуют все три возможных варианта соотношений точек на линии. Дивариантные поля, перекрывающие метастабильные точки (Py) и (Mt), представляют поля стабильности этих фаз и т.д. Мы отмечали, что одновариантная мультисистема имеет два варианта диаграммы состояния. Второй, метастабильный, вариант диаграммы представлен на рис. 3.152. Этот вариант, напротив, обозначает стабильность точек (Py) и (Mt) и метастабильность (He) и (Pyr). Все элементы диаграммы при этом как бы повернуты на 180° . Легко видеть, что этот метастабильный вариант противоречит элементарным физико-химическим соотношениям: поле Py, например, располагается в области высоких μ_{O_2} , а поле He - в области высоких μ_{S_2} т.д.

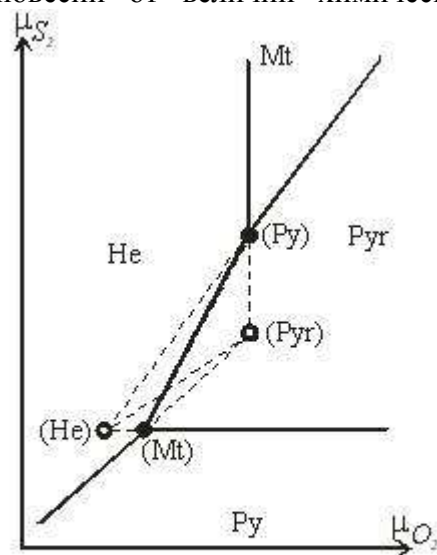
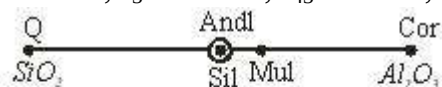


Рис. 3.152 Метастабильный вариант диаграммы состояния одновариантной мультисистемы Pyr Py Mt He .

Наконец, мы отмечали, что в том случае, когда известны константы уравнений моновариантных реакций (или, что то же, термодинамические характеристики фаз и их зависимости от μ_{S_2} и μ_{O_2}), для построения полной диаграммы состояния мультисистемы достаточно знать положение трех моновариантных линий, не входящих в один пучок. В справедливости этого нетрудно убедиться, обратившись к диаграмме (рис. 3.151): пересечение линий l_2 (He Py) l_3 (He Pyr), l_4 (Pyr Py) даст две необходимые невариантные точки (и даже три - третья метастабильная (Py)), а поскольку в уравнение соответствующих линий реакций входят все фазы системы, термодинамические характеристики которых известны, вычисление μ_{O_2} - μ_{S_2} координат всех других линий и точек представляет чисто техническую задачу.

2. Бинарная система $Al_2O_3-SiO_2$. Кроме андалузита, силлиманита, муллита и корунда, Т-р диаграмма для которых показана на рис. 3.146, включим в рассмотрение еще кварц, и для пятифазовой ассоциации построим Т-р диаграмму одновариантной мультисистемы. Ограничимся схематической диаграммой, принимая, как и ранее, для простоты ΔS реакции независимым от температуры и строя диаграмму по известным координатам инвариантных точек и углам наклона моновариантных линий. В соответствии с правилом фаз и правилом сочетаний пятифазовая ассоциация бинарной системы представляет одновариантную мультисистему ($n = k + 2 - r_s = 2 + 2 - 5 = -1$), диаграмма которой состоит из пяти ($C_{rs}^{r0} = C_{k+2-n}^{k+2} = 5$) инвариантных точек, десяти ($C_{rs}^{r2} = C_{k+2-n}^{k+1} = 10$) моновариантных линий и десяти ($C_{rs}^{r2} = C_{k+2-n}^k = 10$) дивариантных полей. Инвариантные точки: h_1 (Q) Andl Sil Mul Cor; h_2 (Cor) Q Andl Sil Mul; h_3 (Andl) Q Sil Mul Cor; h_4 (Sil) Q Andl Mul Cor; h_5 (Mul) Q Andl Sil Cor; моновариантные линии: l_1 (Q Andl) Sil Mul Cor; l_2 (Q Sil) Andl Mul Cor; l_3 (Q Mul) Andl Sil Cor; l_4 (Q Cor) Andl Sil Mul; l_5 (Cor Andl) Q Sil Mul; l_6 (Cor Sil) Q Andl Mul; l_7 (Cor Mul) Q Andl Sil; l_8 (Andl Sil) Q Mul Cor; l_9 (Andl Mul) Q Sil Cor; l_{10} (Sil Mul) Q Andl Cor; дивариантные равновесия (обозначим их только по присутствующим фазам): t_1 Andl Cor, t_2 Andl Mul, t_3 Andl Sil, t_{43} Sil Mul, t_5 Sil Cor, t_6 Q Andl, t_7 Q Sil, t_8 Mul Cor, t_9 Q Mul, t_{10} Q Cor.

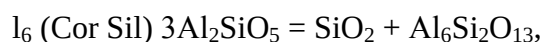


Из диаграммы составов (рис. 3.153) системы можно видеть, что в системе существует сингулярное равновесие Andl=Sil (Q Mul) (Q Cor) (Cor Mul), т.е. линии l_3 , l_4 и l_7 имеют одно и то же уравнение

Рис. 3.153 Диаграмма составов части системы $SiO_2-Al_2O_3$ для пяти фазной ассоциации Q Andl Sil Mul Cor.

реакции и один и тот же наклон на диаграмме. Можно также определить, что для инвариантной точки h_1 (Q) эта сингулярная реакция нетрансформируема (сингулярное равновесие занимает крайнее положение на диаграмме составов) и она отобразится двунаправленной моновариантной линией $l_3 - l_4$. Для инвариантной точки h_2 (Cor) сингулярное равновесие трансформируемо (занимает центральное положение на диаграмме составов) в однонаправленный моновариантный луч l_4 . Наконец, дивариантное равновесие t_{10} Andl Sil вырождено в моновариантную линию $l_3 - l_4$.

Для построения диаграммы одновариантной мультисистемы необходимо и достаточно знать положение двух инвариантных точек и принадлежащих им моновариантных линий. Одна из стабильных инвариантных точек h_1 (Q) и ее моновариантные линии нами уже построены (см. рис.3.146). Поэтому для построения полной диаграммы нужно задать еще одну инвариантную точку. В качестве таковой выбираем стабильную точку h_2 (Cor) Q Andl Sil Mul, Т-р координаты которой (определенные экспериментально) составляют $T = 726^\circ C$, $p = 3000$ бар. Определим положение моновариантных линий. Линия l_4 (Q Cor)= l_7 (Q Mul), Andl=Sil сингулярная общая с точкой h_1 (Q) и ее наклон известен ($dT / dp = - 0.040 = \text{tg } \alpha_4$). Необходимо рассчитать углы наклона еще двух линий:



где ΔS и ΔV - энтропийный и объемный эффекты соответствующих реакций, которые мы с приближением принимаем постоянными; τ - множитель размерности. Как и ранее (см. рис. 3.146), для большей наглядности изменим масштаб оси T , увеличив его в 20 раз, тогда $\alpha_5 = 47^\circ$ ($\text{tg } \alpha_5 = 0,053 \cdot 20 = 1,06$) и $\alpha_6 = 11^\circ$ ($\text{tg } \alpha_6 = 0,010 \cdot 20 = 0,2$). На T - p диаграмму (рис.3.154) нанесем положение неинвариантных точек h_1 и h_2 и принадлежащих им

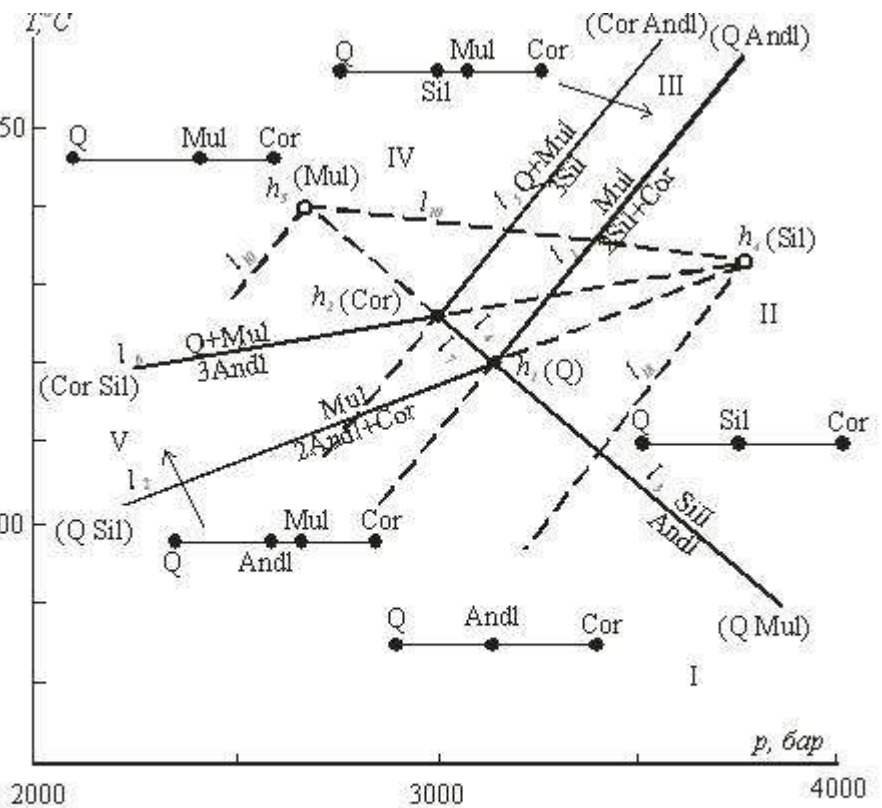
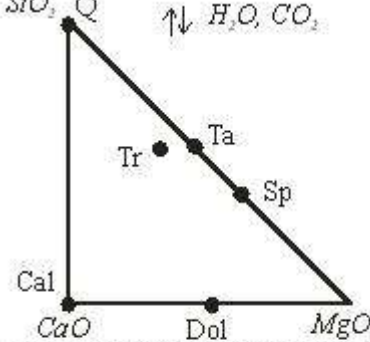


Рис.3.154 T - p диаграмма одновариантной мультисистемы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с парагенезисами алюмосиликатов кварца и корунда по экспериментальным данным (Жариков и др., 1972).

моновариантных линий l_1, l_2, l_3, l_4 . В соответствии с объемным и тепловым эффектом реакций подписываем моновариантные линии, и по правилам легко определяем стабильные и метастабильные лучи. Причем лучи l_4 ($Q \text{ Cor}$) = l_7 (Cor Mul) - сингулярный однонаправленный, поэтому точка (Cor) имеет три моновариантные линии. Строим оставшиеся элементы диаграммы. На пересечении метастабильных лучей l_2 ($Q \text{ Sil}$) и l_6 (Cor Sil) расположится метастабильная точка h_4 (Sil). На пересечении метастабильных лучей l_1 ($Q \text{ Andl}$) и l_5 (Cor Andl) в бесконечности, поскольку лучи l_1 и l_5 параллельны, находится метастабильная точка h_3 (Andl). Из точки h_4 в точку h_3 идет метастабильная линия l_8 (Sil Andl). Пятая неинвариантная точка h_5 (Mul) располагается на пересечении одноименных, безмуллитовых лучей, выходящих из других уже построенных неинвариантных точек. Однако в связи с тем, что известные лучи l_3 ($Q \text{ Mul}$) и l_7 (Cor Mul) сингулярны и совпадают, не давая пересечений, на котором расположена h_5 для нахождения последней нужен дополнительный луч. На диаграмме таким дополнительным лучом выбран l_{10} (Sil, Mul), пересечение которого с метастабильными l_3 и l_7 дает метастабильную точку h_5 . Наконец, из метастабильной h_5 к метастабильной h_3 идет метастабильный луч l_8 (Andl Mul). Завершая построение диаграммы, нанесем для каждого поля бинарные диаграммы состав - парагенезис, которые характеризуют стабильность восьми дивариантных равновесий: в поле I - $t_1 \text{ Andl Cor}$ $t_6 Q \text{ Andl}$, в поле II - $t_5 \text{ Sil Cor}$ $t_7 Q \text{ Sil}$, в поле III - $t_4 \text{ Mul Sil}$ $t_7 Q \text{ Sil}$ $t_8 \text{ Mul Cor}$, в поле IV - $t_9 Q \text{ Mul}$ $t_8 \text{ Mul Cor}$ и в поле V - $t_3 \text{ Andl Mul}$ $t_6 Q \text{ Andl}$ и $t_8 \text{ Mul Cor}$ (первыми обозначены и выделены характеристические парагенезисы каждого поля диаграммы).

Представленная диаграмма характеризует T - p равновесия безводных алюмосиликатов, кварца и корунда и их парагенезисов в высокотемпературной части системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Диаграмма построена по экспериментальным значениям координат неинвариантных и моновариантных линий (Жариков и др., 1973). Эти данные показывают T - p пределы

устойчивости муллита, андалузита, силлиманита подтверждают известную по природным наблюдениям метастабильность ассоциации Q+Cor. Заметим, что последний признак мог быть использован для предварительного разделения равновесий на явно метастабильные, содержащие кварц и корунд) и другие, возможные, подлежащие топологическому анализу. Такой петрогенетический подход, несомненно, следует всегда использовать при построении диаграмм, если только существует твердая уверенность или осознанная необходимость проверки стабильности определенных невариантных ассоциаций. Особенно целесообразен подход при анализе SiO_2 Q $\updownarrow H_2O, CO_2$ многовариантных мультисистем.



3. В качестве еще одного примера используем рассмотренную Д.С.Коржинским (1957) часть системы $CaO-MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$. Минеральная ассоциация состоит из шести фаз: тремолит ($Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$), тальк ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), серпентин ($Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$), кварц (SiO_2), кальцит ($CaCO_3$) и доломит ($CaMg(CO_3)_2$). Инертные компоненты: CaO , MgO и SiO_2 . Вполне подвижные: H_2O и CO_2 , химические потенциалы которых представляют виртуальные интенсивные параметры. Диаграмма составов с вполне подвижными компонентами H_2O и CO_2 приведена на рис. 3.155. В соответствии с правилом фаз рассматриваемая ассоциация является одновариантной мультисистемой ($n = k + 2 - r_s = 3 + 2 - 6 = -1$). Топологические элементы диаграммы следующие:

Рис. 3.155 Диаграмма составов фаз части системы $CaO-MgO-SiO_2$ с вполне подвижными компонентами H_2O и CO_2 .

1) шесть невариантных пятифазовых точек ($C_{rs}^0 = C_{k+2-n}^{k+2} = 6$):

$$\begin{aligned} h_1(\text{Sp}) \text{ Q Tr Ta Dol Cal}, & \quad h_4(\text{Q}) \text{ Tr Ta Sp Dol Cal}, \\ h_2(\text{Tr}) \text{ Q Ta Sp Dol Cal}, & \quad h_5(\text{Cal}) \text{ Q Tr Ta Sp Dol}, \\ h_3(\text{Ta}) \text{ Q Tr Sp Dol Cal}, & \quad h_6(\text{Dol}) \text{ Q Tr Ta Sp Cal}; \end{aligned}$$

2) пятнадцать моновариантных четырехфазовых линий ($C_{rs}^1 = C_{k+2-n}^{k+1} = C_6^4 = 15$):

$$\begin{aligned} l_1 (\text{Sp Q}) \text{ Tr Ta Dol Cal}, & \quad l_2 (\text{Sp Tr}) \text{ Q Ta Dol Cal}, & \quad l_3 (\text{Sp Ta}) \text{ Q Tr Dol Cal}, & \quad l_4 (\text{Sp Dol}) \text{ Q Tr Ta Cal}, \\ l_5 (\text{Sp Cal}) \text{ Q Tr Ta Dol}, & \quad l_6 (\text{TrQ}) \text{ Ta Sp Dol Cal}, & \quad l_7 (\text{Tr Ta}) \text{ Q Sp Dol Cal}, & \quad l_8 (\text{Tr Dol}) \text{ Q Ta Sp Cal}; \\ l_9 (\text{Tr Cal}) \text{ Q Ta Sp Dol}, & \quad l_{10} (\text{Ta Q}) \text{ Tr Sp Dol Cal}, & \quad l_{11} (\text{Ta Dol}) \text{ Q Tr Sp Dol}, & \quad l_{12} (\text{Ta Cal}) \text{ Q Tr Sp Dol}, \\ l_{13} (\text{Q Dol}) \text{ Tr Ta Sp Cal}, & \quad l_{14} (\text{Q Cal}) \text{ Tr Ta Sp Dol}, & \quad l_{15} (\text{Cal Dol}) \text{ Q Tr Ta Sp}; \end{aligned}$$

3) двадцать дивариантных трехфазовых равновесий ($C_{rs}^2 = C_{k+2-n}^k = C_6^3 = 20$), которые мы обозначаем по присутствующим фазам:

t_1 Q Tr Ta,	t_2 Q Tr Dol,	t_3 Q Tr Cal,	t_4 Q Ta Dol,
t_5 Q Ta Cal,	t_6 Q Dol Cal,	t_7 Tr Ta Dol,	t_8 Tr Ta Cal,
t_9 Tr Dol Cal,	t_{10} Ta Dol Cal,	t_{11} Q Ta Sp,	t_{12} Q Sp Dol,
t_{13} Q Sp Cal,	t_{14} Ta Sp Dol,	t_{15} Ta Sp Cal,	t_{16} Sp Dol Cal,
t_{17} Q Tr Sp,	t_{18} Tr Ta Sp,	t_{19} Tr Sp Dol,	t_{20} Tr Sp Cal.

Из диаграммы составов можно видеть, что равновесия $l_8(\text{TrDol})$, $l_9(\text{TrCal})$, $l_5(\text{DolCal})$, $\text{Ta}=\text{Q}+\text{Sp}$ представляют нетрансформируемое сингулярное равновесие, и соответственно дивариантное равновесие t_{11} Q Ta Sp вырождено.

Составим матрицу одновариантной мультисистемы:

	CaO	MgO	SiO ₂	H ₂ O	CO ₂
Sp	0	6	4	4	0
Tr	2	5	8	1	0
Ta	0	3	4	1	0
Q	0	0	1	0	0
Cal	1	0	0	0	1
Dol	1	1	0	0	2

Вычеркивая поочередно по строке, получим матрицы всех шести пучков (нонвариантных точек) диаграммы, а в свою очередь вычеркивая из них по строке, - определители, отвечающие всем пятнадцати моновариантным линиям.

Однако для построения диаграммы состояния одновариантной мультисистемы необходимо и достаточно знать положение только двух нонвариантных точек и принадлежащих им моновариантных линий. Выберем для построения точки h_1 (Sp) Q Tr Ta Dol Cal и h_2 (Tr) Q Ta Sp Dol Cal. Первая нонвариантная точка отвечает пучку моновариантных линий, который уже рассчитан и построен выше (см. рис. 3.144). Поэтому для построения диаграммы необходимо рассчитать и построить второй пучок, отвечающий нонвариантной точке h_2 (Tr).

Матрица пучка:

	CaO	MgO	SiO ₂	H ₂ O	CO ₂

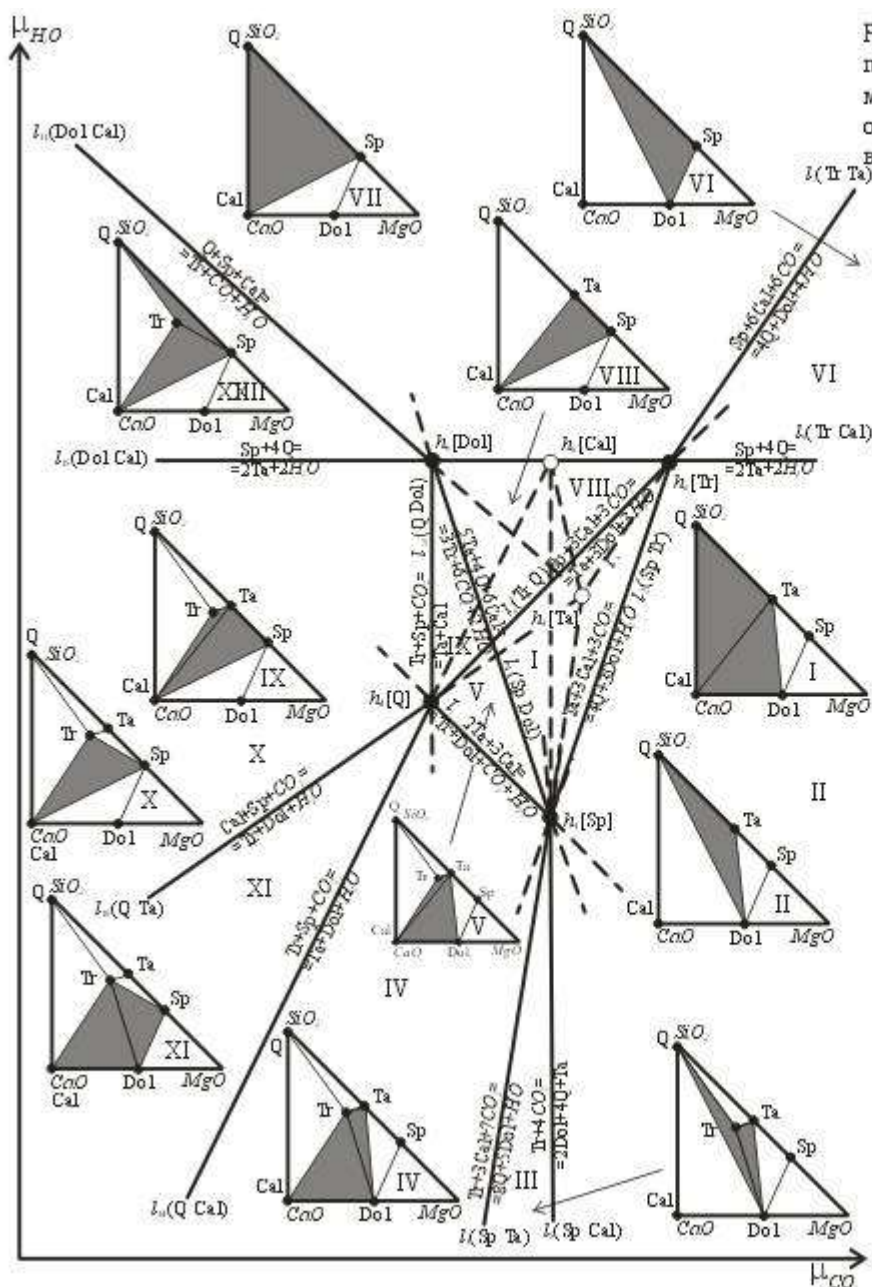


Рис 3.156 Диаграмма зависимости парагенезисов одновариантной мультисистемы CaO-MgO-SiO_2 от величины химических потенциалов воды и углекислоты.

Построим теперь диаграмму состояния мультисистемы в зависимости от величины химических потенциалов, воды и углекислоты (рис. 3.156). Нанесем в координатах μ_{CO_2} - $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ произвольно положение неинвариантной точки $h_1(\text{Sp})$ и построим отвечающий ей пучок моновариантных линий, обозначив уравнения реакций, стабильные и метастабильные лучи (см. рис. 3.144).

Вторую неинвариантную точку $h_2(\text{Tr})$ расположим на произвольном расстоянии от точки h_1 на стабильной части луча $l_2(\text{Sp-Tr})$ 17 и проведем принадлежащие точке $h_2(\text{Tr})$ моновариантные линии. Нетрансформируемое сингулярное равновесие $l_9=l_8$ $\text{Ta} + (\text{H}_2\text{O}) = \text{Sp} + \text{Q}$ обозначится горизонтальной моновариантной линией, стабильной по обе стороны неинвариантной точки. Подписав уравнение реакций, легко определим относительно этой линии стабильные лучи $l_6(\text{Tr-Q})$ - ниже сингулярной линии и $l_7(\text{Tr-Ta})$ - выше ее. Обозначив уравнения реакций l_6 и l_7 убедимся в соблюдении всех топологических правил и в точности построения опорных пучков.

Только графическими методами достраиваем диаграмму состояния одновариантной мультисистемы. Установим сначала четыре невариантные точки. На пересечении стабильных $l_1(\text{Sp Q})$ и $l_6(\text{Tr Q})$ находится стабильная точка $h_4(\text{Q})$, на пересечении стабильного сингулярного луча $l_8(\text{Tr Dol})$ и стабильного луча $l_4(\text{Sp Dol})$ - стабильная точка $h_6(\text{Dol})$. На пересечении метастабильных лучей $l_3(\text{Sp Ta})$ и $l_7(\text{Tr Ta})$ будет расположена метастабильная точка $h_3(\text{Ta})$, и, наконец, пересечение метастабильного луча $l_5(\text{Sp Cal})$ и сингулярной линии l_9 - l_8 (в метастабильной части луча l_9) образует метастабильную точку $h_5(\text{Cal})$.

Построим теперь недостающие моновариантные линии. Через каждую невариантную точку трехкомпонентной системы проходят пять моновариантных линий. Четыре невариантные точки построены пересечением двух моновариантных линий, однако легко найти недостающие (три для каждой), помня, что каждая моновариантная линия проходит через две невариантные точки, а все невариантные точки уже нанесены на диаграмму. Нонвариантная точка $h_4(\text{Q})$, кроме определивших ее положение линий $l_1(\text{Q Sp})$ и $l_6(\text{Q Tr})$, содержит линии $l_{10}(\text{Q Ta})$, $l_{13}(\text{Q Dol})$ и $l_{14}(\text{Q Cal})$. Линия $l_{10}(\text{Q Tr})$ проходит через невариантные точки $h_4(\text{Q})$ и $h_3(\text{Ta})$, поскольку точка h_3 метастабильная, то из точки h_4 на нее пойдет метастабильный луч, а от нее стабильный луч l_{10} . Линия $l_{13}(\text{Q Dol})$ проходит через точки $h_4(\text{Q})$ и $h_6(\text{Dol})$, последняя точка стабильна и на нее из h_4 идет стабильный луч. Наконец, на метастабильную точку $h_5(\text{Cal})$ из $h_4(\text{Q})$ пойдет метастабильный луч l_{14} , а стабильный l_{14} будет направлен в противоположную сторону.

Точка $h_6(\text{Dol})$ содержит уже четыре моновариантные линии: два стабильных луча $l_8(\text{Dol Tr})$ и $l_{15}(\text{Dol Cal})$, составляющих нетрансформируемую сингулярную линию, и две полные моновариантные линии $l_4(\text{Dol Sp})$ и $l_{13}(\text{Dol Q})$. Пятая моновариантная линия $l_{11}(\text{Dol Ta})$ пройдет соответственно через точки $h_6(\text{Dol})$ и $h_3(\text{Ta})$, причем на последнюю будет направлен метастабильный луч. Наконец, в метастабильной точке $h_5(\text{Cal})$ осталось построить последнюю моновариантную линию $l_{12}(\text{Cal Ta})$, которая, соединяя две метастабильные точки $h_5(\text{Cal})$ и $h_3(\text{Ta})$, будет тоже метастабильной.

Обозначим на моновариантных линиях уравнения этих реакций в соответствии с их физико-химическим смыслом (парагенезис с большим содержанием вполне подвижного компонента расположен со стороны большего химического потенциала).

Остается показать дивариантные равновесия, изобразив во всех полях диаграммы треугольники состав - парагенезис, построение которых послужит одновременно проверкой правильности всей диаграммы. Пронумеруем дивариантные поля диаграммы (I-XII), так же, как принято на рис. 3.143, и рассмотрим дивариантные равновесия каждого поля, выделяя, как и ранее, штриховкой характеристические парагенезисы. Поле I ограничено моновариантными линиями l_2 , l_4 и l_6 , реакции на которых однозначно определяют парагенезисы $\text{Ta}+\text{Cal}$, $\text{Ta}+\text{Q}+\text{Cal}$ и $\text{Ta}+\text{Dol}$. Характеристическим в данном поле будет парагенезис $t_{10}\text{TaDolCal}$, поскольку он однозначно определяет другие, дополнительные, парагенезисы поля $t_5\text{QTaCal}$ и $t_{14}\text{TaSpDol}$, которые мы достраиваем для того, чтобы полностью покрыть область составов рассматриваемой системы (она заключена, как легко видеть, в четырехугольнике Q-Sp-Dol-Cal). Заметим, что при рассмотрении однопучковой диаграммы (см. рис. 3.143) в качестве характеристического для поля I был принят парагенезис $\text{Q}+\text{Ta}+\text{Cal}$, получаемый в результате реакции l_4 . Для мультисистемы этот парагенезис недостаточен для построения всех дивариантных равновесий, так как остается неясным соотношение коннод Ta Dol и Sp Cal . Обратим на это внимание читателей: изменение фазового пространства или, проще, области составов на диаграмме может приводить к изменению характеристических парагенезисов.

При переходе к полю II осуществляется реакция $l_2 \text{ Ta} + \text{Cal} = \text{Q} + \text{Dol}$, соответственно для этого поля характеристическим парагенезисом будет $t_4 \text{ Q Ta Dol}$. Дополнительные парагенезисы поля - $t_6 \text{ Q Dol Cal}$ и $t_4 \text{ Ta Sp Dol}$. В поле III появляется тремолит по реакции l_5 , в то же время сохраняются парагенезисы $\text{Ta} + \text{Dol}$ и $\text{Q} + \text{Dol}$. Поэтому характеристическим для поля III будет уже не одно какое-либо трехфазовое дивариантное равновесие или парагенезис, а совокупность двух парагенезисов $t_2 \text{ Q Tr Dol}$ и $t_7 \text{ Tr Ta Dol}$. Причем парагенезис t_2 встречается только в III поле диаграммы, но ограничиться им нельзя, поскольку он не определяет однозначно все другие парагенезисы. Кроме характеристических равновесий t_2 и t_7 , дополнительными парагенезисами, устойчивыми в поле III, являются $t_6 \text{ Q Dol Cal}$ и $t_{14} \text{ Ta Sp Dol}$. В поле IV вместо ассоциации $\text{Q} + \text{Dol}$ устойчив парагенезис $\text{Tr} + \text{Cal}$. Характеристическим для поля является совокупность двух трехфазовых парагенезисов $t_9 \text{ Tr Cal Dol}$ и $t_7 \text{ Tr Ta Dol}$. Дополнительные парагенезисы: $t_3 \text{ Q Tr Cal}$, $t_1 \text{ Q Tr Ta}$, $t_{14} \text{ Ta Sp Dol}$. Поле V характеризуется сменой (по моновариантной реакции l_1) парагенезиса $\text{Tr} + \text{Dol}$ на $\text{Ta} + \text{Cal}$. Для этого поля по сравнению с IV был бы характерен специфический парагенезис $\text{Ta} + \text{Dol} + \text{Cal}$, но в таком случае не было бы отличия от поля I, а между тем в поле V присутствует Tr . И поэтому, хотя триангуляция парагенезисов Tr с Cal , Q , Ta однозначна, для поля V в качестве характеристического должен быть признан, кроме $t_{10} \text{ Ta Dol Cal}$ парагенезис с Tr , например $t_8 \text{ Tr Ta Cal}$. Дополнительные дивариантные парагенезисы поля V: $t_3 \text{ Q Tr Cal}$, $t_1 \text{ Q Tr Ta}$, $t_{14} \text{ Ta Sp Dol}$.

К полю VI переходной реакцией от поля II является сингулярное равновесие $\text{Ta} = \text{Sp} + \text{Q}$, фиксирующее исчезновение из парагенезисов талька. В соответствии с реакциями l_9 и l_7 характеристическим парагенезисом поля VI будет $t_{12} \text{ Q Sp Dol}$, а дополнительным - $t_6 \text{ Q Cal Dol}$. В поле VII вместо $\text{Q} + \text{Dol}$ устойчив парагенезис $\text{Sp} + \text{Cal}$. Характеристический парагенезис $t_{13} \text{ Q Sp Cal}$, дополнительный - $t_{16} \text{ Sp Dol Cal}$. Переход через сингулярную линию $l_9 = l_8 = l_{15}$ к полю VIII снова возвращает в область стабильности талька, поэтому характеристическим уже оказывается парагенезис $t_{15} \text{ Ta Sp Cal}$, который однозначно определяет существование дополнительных парагенезисов $t_5 \text{ Q Ta Cal}$ и $t_{16} \text{ Sp Dol Cal}$. В поле IX появляется тремолит и кроме парагенезиса $t_{15} \text{ Ta Sp Cal}$ в характеристическую ассоциацию входит все тот же парагенезис $t_8 \text{ Tr Ta Cal}$, фиксирующий появление тремолита. Дополнительные трехфазовые равновесия $t_1 \text{ Q Tr Ta}$, $t_3 \text{ Q Tr Cal}$ и $t_{16} \text{ Sp Dol Cal}$. Поле X отличается характеристическим парагенезисом $t_{20} \text{ Tr Sp Cal}$ и дополнительными $t_3 \text{ Q Tr Cal}$, $t_1 \text{ Q Tr Ta}$, $t_{18} \text{ Tr Ta Sp}$, $t_{16} \text{ Sp Dol}$. В поле XI вследствие реакции $l_{10} \text{ Sp} + \text{Cal} = \text{Tr} + \text{Dol}$ возникает характеристическая ассоциация двух трехфазовых парагенезисов: $t_{19} \text{ Tr Sp Dol}$ и $t_9 \text{ Tr Dol Cal}$. Дополнительные парагенезисы - $t_1 \text{ Q Tr Ta}$, $t_3 \text{ Q Tr Cal}$ и $t_{18} \text{ Tr Ta Sp}$. Наконец, последнее XII поле, расположенное выше сингулярного равновесия, ограничивающего поле талька, но в поле устойчивости тремолита, обладает характеристической ассоциацией парагенезисов $t_{17} \text{ Q Tr Sp}$ и $t_{20} \text{ Tr Sp Cal}$. Дополнительные парагенезисы поля XII: $t_3 \text{ Q Tr Cal}$ и $t_{16} \text{ Sp Dol Cal}$.

Суммировав распространенность дивариантных равновесий по полям диаграммы, можно убедиться, что из них характеристичны для какого-либо поля: t_2 (III), t_4 (II), t_{12} (VI), t_{13} (VII), t_{17} (XII), t_{19} (XI); другие распространяются на два поля: t_5 , t_7 , t_8 , t_9 , t_{10} , t_{15} , t_{18} , t_{20} , а некоторые, занимающие крайнее положение на диаграмме состав - парагенезис встречаются в трех и более полях: t_1 , t_3 , t_6 , t_{14} , t_{16} . В отличие от однопучковых диаграмм, для некоторых полей мультисистемы (например, поля III, IV, V, IX, XI, XII) характеристическими оказываются по два трехфазовых парагенезиса. Диаграмма построена, однозначность и непротиворечивость дивариантных равновесий подтверждает правильность проведенных расчетов и построений. Диаграмма показывает зависимость парагенезисов в выбранной части системы CaO-MgO-SiO_2 от величин химических потенциалов воды и углекислоты. Изменение μ_{CO_2} и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ вызывает смену триангуляции на

ис.3.157 Диаграмма составов
из части системы $SiO_2-H_2O-CO_2$

ультисистемы кварц (*Q*), тремолит (*Tr*), тальк (*Ta*), серпентин (*Sp*), агнезит (*Mzt*) и кальцит (*Cal*).

кции, нетрудно убедиться, что для этой фазой по отношению ко всем О. Точно так же для точки h_2 (Tr) к реакций, протекающих в краевой к h_1 и h_2 абсолютно одинаковы. В существует сингулярная стабильная и в этой точке отвечают бинарной

ПОЛОЖИВ ИХ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ,



Sp

Sp

Sp



Mst

Mst

Mst



$$\operatorname{tg} \alpha = 7, \alpha_{(17)} = 82^\circ$$

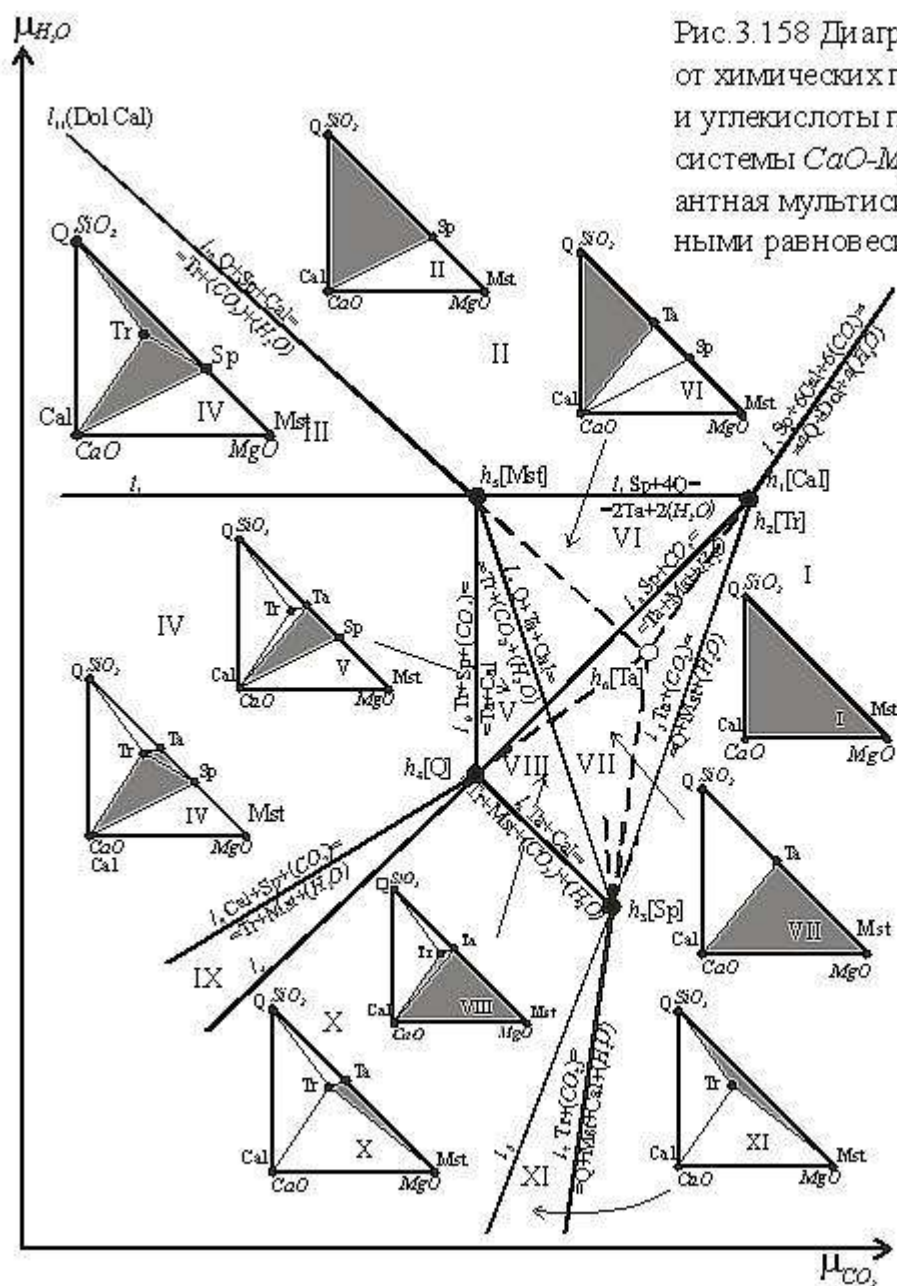


Рис.3.158 Диаграмма зависимости от химических потенциалов воды и уголекислоты парагенезисов части системы CaO-MgO-SiO_2 (одновариантная мультисистема с сингулярными равновесиями).

Построение диаграммы. Нанесем на диаграмме (рис. 3.158) в координатах $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ (ордината) - μ_{CO_2} (абсцисса) произвольно сингулярную точку h_1 (Cal)= h_2 (Tr) и проведем из нее влево стабильный луч (l_1) $\text{Ta} + (\text{H}_2\text{O}) = \text{Q} + \text{Sp}$, который расположится горизонтально. Соблюдая правила Скрейнемакенса (правила "реакций" и "углов"), нанесем линии (Ta) (Q) и (Sp). На произвольном (но удобном для построения) расстоянии на луче (Sp) обозначим точку h_3 (Sp), через которую проходит нетрансформируемый луч l_3 (Cal, Tr, Sp) с равновесием $\text{Ta} = \text{Q} + \text{Mst}$. Построим остальные три луча l_5 (Mst), l_6 (Q), l_7 (Ta), которые на пересечении с соответствующими лучами, исходящими из точек h_1 , h_2 образуют оставшиеся три невариантные точки: точка h_4 (Q) находится на пересечении лучей l_4 (Cal, Tr, Q) и l_6 (Sp, Q), точка h_5 (Mst) - на пересечении лучей l_1 (Cal, Tr, Mst) и l_5 (Sp, Mst), и метастабильная точка h_6 (Ta), расположенная на пересечении метастабильных лучей l_2 (Cal, Tr, Ta) и l_7 (Sp, Ta). После определения положения невариантных точек достроим также чисто геометрически недостающие моновариантные линии: l_8 (Ta, Q) - соединив метастабильным лучом точки h_6 (Ta) и h_4 (Q) и продолжив его как стабильный за точкой h_4 (Q); l_9 (Q, Mst) - стабильный луч между точками h_4 (Q), h_5 (Mst); l_{10} (Ta Mst) - стабильный луч расположится на продолжении метастабильного луча (Ta Mst). В соответствии с

физическим смыслом обозначим уравнения моновариантных линий и построим для каждого поля диаграммы состав - парагенезис, выделяя на них, как было сделано выше характеристические парагенезисы.

Обратим внимание на топологические особенности диаграммы с сингулярными равновесиями, ради которых и было проведено ее построение. Если полная диаграмма трехкомпонентной одновариантной мультисистемы содержит шесть невариантных пятифазовых точек, пятнадцать моновариантных четырехфазовых линий и двадцать трехфазовых дивариантных равновесий, то рассматриваемая система содержит пять невариантных точек, из которых одна сингулярная $h_1 (Cal) = h_2 (Tr)$. Сингулярная точка вырождается в систему, в которой моновариантные реакции идут только в краевой бинарной системе, и имеет, таким образом, четыре моновариантных линии l_1, l_2, l_3 и l_4 . Каждая из этих моновариантных линий (кроме l_2) оказывается нетрансформируемой сингулярной линией для трех других стабильных точек диаграммы l_3 для точки h_3 , l_4 для точки h_4 и l_1 для точки h_5 . Линия l_2 содержит метастабильную точку $h_6 (Ta)$, где сингулярные $(Ta Tr)$, $(Ta Cal)$ также метастабильны.

Диаграмма, изображенная на рис. 3.158, имеет ясный физико-химический смысл, характеризуя фации карбонатно-силикатных пород в зависимости от μ_{H_2O} и μ_{CO_2} . Повышение μ_{H_2O} (равносильное понижению температуры) приводит к смене парагенезисов с тремолитом и тальком парагенезисами с серпентином. Повышение μ_{CO_2} (глубинности) приводит к исчезновению в парагенезисах сначала серпентина, затем тремолита (или в обратной последовательности, в зависимости от μ_{H_2O}) и, наконец, талька, сменяющегося наиболее "карбонатными" парагенезисами $Q+Mst+Cal$. Рассмотренные парагенезисы (см. рис. 3.156 и рис. 3.158) охватывают не все минералы известково-магнезиальных силикатных пород различной степени метаморфизма. Для полноты картины следовало бы включить доломит, энстатит, волластонит, форстерит, а чтобы охватить все Т-р фации - учесть присутствие редких силикатов малых глубин (монтичелит, акерманит, тиллеит, мервинит и др.). Но в этом случае пришлось бы рассматривать многовариантные мультисистемы с $n = -2, -3, -4, \dots -8, -9$, в построении которых есть свои особенности и трудности.

О многовариантных мультисистемах

Подчеркнем еще раз, что характерная особенность природных систем состоит в том, что число возможных стабильных фаз в них намного превышает число инертных компонентов. Поэтому приложение методов многовариантных мультисистем - необходимый путь к выявлению зависимости фазовых равновесий от величин интенсивных параметров состояния.

Общая теория многовариантных мультисистем разработана пока несистематически. Тем не менее, некоторые главные соотношения достаточно определенно намечены (Коржинский, 1973, Жариков, 1976) и их обязательно следует учитывать при построении диаграмм состояния многовариантных мультисистем, поскольку эти диаграммы выводятся обычно индуктивно - от простейшего, известного - что может незаметно привести к недоразумениям и ошибкам.

Обратим внимание на некоторые важные особенности топологии диаграмм состояния мультисистем, опуская, для краткости, доказательство сформулированных правил.

1. Общее число геометрических элементов диаграмм, отражающих не-, моно- и дивариантные равновесия, определяется правилом сочетаний, согласно которому число

нонвариантных точек $h = C_{rs}^{r_0} = C_{k+2-n}^{k+2}$, число моновариантных линий $l = C_{rs}^{r_1} = C_{k+2-n}^{k+1}$ и число дивариантных равновесий $t = C_{rs}^{r_2} = C_{k+2-n}^k$, где $r_s = k + 2 - n$ - общее число фаз в системе, r_0 , r_1 и r_2 - число фаз в нонвариантном, моновариантном и дивариантном равновесиях. Нетрудно видеть, что число соответствующих элементов диаграммы зависит от k и n (табл. 3.6).

Таблица 3.6. Число фаз, нонвариантных и моновариантных равновесий в многовариантных мультисистемах

Число компонентов	Вариантность														
	n= -1			n= -2			n=-3			n=-4			n=-5		
	r_s	h	l	r_s	h	l	r_s	h	l	r_s	h	l	r_s	h	l
k=1	4	4	6	5	10	10	6	20	15	7	35	21	8	56	28
k=2	5	5	10	6	16	20	7	35	35	8	70	56	9	126	84
k=3	6	6	15	7	21	35	8	56	70	9	126	126	10	252	210
k=4	7	7	21	8	28	56	9	84	126	10	210	252	11	462	462
k=5	8	8	28	9	36	84	10	120	210	11	330	462	12	792	924

2. Каждая моновариантная линия многовариантной мультисистемы содержит 1-n нонвариантных точек, из которых в полной системе (т. е. без сингулярных равновесий) не более двух стабильных. Нетрудно видеть, что это правило весьма существенно облегчает построение диаграмм.

3. Для того чтобы построить полную диаграмму состояния n-вариантной мультисистемы, необходимо и достаточно знать положение 2-n моновариантных линий, из которых не более двух принадлежат одному пучку и которые содержат все $k+2-n$ фаз системы с известными термодинамическими характеристиками. Для того чтобы построить качественную схему диаграммы состояния n-вариантной мультисистемы, необходимо и достаточно определить положение 1-n независимых нонвариантных пучков содержащих все $r_s = k + 2 - n$ фаз системы (т. е. таких пучков которые имеют не более одной общей моновариантной линии). Под пучком, нетрудно видеть, как и ранее, понимаются нонвариантная точка и принадлежащие ей моновариантные линии.

Последнее правило очень важно для физико-химического анализа парагенезисов. Мы уже отмечали его значение при рассмотрении одновариантных мультисистем, но для многовариантных оно преумножается. Возьмем в качестве примера однокомпонентную систему SiO_2 . В системе, как известно, шесть твердых фаз: кристобалит, тридимит, α -кварц, β -кварц, коэсит, стишовит и расплав SiO_2 (газовую фазу SiO_2 , а также полиморфные разновидности кристобалита и тридимита для упрощения опускаем). Мультисистема SiO_2 из семи фаз имеет вариантность $n = 1 + 2 - 7 = -4$ и состоит из 35 нонвариантных точек, определить координаты которых экспериментально практически невозможно. В то же время, в соответствии с изложенным, для построения полной

диаграммы состояния четырехвариантной мультисистемы достаточно знать положение $2 - n = 6$ моновариантных линий или (для схемы) $1 - n = 5$ нонвариантных пучков, что представляет совершенно реальную задачу которая, близка к полному решению (см. ниже).

4. Мультисистема n -й вариантности имеет 2^{-n} вариантов диаграммы состояния, из которых стабилен только один.

Поскольку число возможных вариантов с увеличением фазового состава возрастает в степенной зависимости (для приводимой в качестве примера системы SiO_2 с $n = -4$ число вариантов равно $2^4 = 16$), рациональным способом построения диаграмм состояния (или их схем) многовариантных мультисистем, несомненно, является не формальный, а петрогенетический подход, позволяющий сразу выделить заведомо стабильные моновариантные и нонвариантные парагенезисы. Отсюда очевидно то особое значение, которое придается выявлению опорных стабильных парагенетических ассоциаций минимальной вариантности при петрологических и экспериментальных исследованиях.

Обратимся к уже упоминавшейся semifазовой однокомпонентной системе SiO_2 (кристобалит - Crb, тридимит - Td, β -кварц - Q_β , α -кварц - Q_α , коусит - Co, стишовит - St и расплав кремнезема L). Система четырехвариантна $n = k + 2 - r_s = 1 + 2 - 7 = -4$, и для того, чтобы построить диаграмму состояния нам необходимо знать положение $1 - n = 5$ нонвариантных точек или $2 - n = 6$ моновариантных линий, из которых только две принадлежат одному пучку. Для системы SiO_2 экспериментально определено положение в координатах Т-р семи моновариантных линий, правда, не во всем диапазоне Т-р, но вполне достаточном для построения принципиальной схемы диаграммы. Прежде чем приступить к построению диаграммы напомним, что в четырехвариантной мультисистеме каждая моновариантная линия проходит через $1 - n = 5$ нонвариантных точек, из которых стабильными могут

быть не более двух, поскольку однокомпонентная система не содержит сингулярных равновесий.

В табл. 3.7 указаны стабильные моновариантные лучи диаграммы и принадлежащие соответствующим линиям стабильные и метастабильные точки. На рис. 3.159 представлена стабильная диаграмма системы

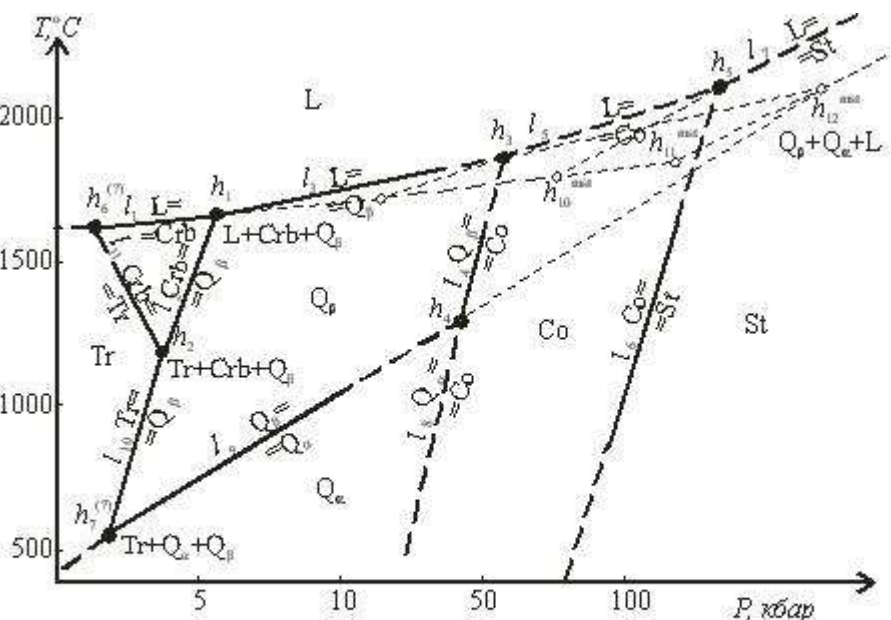


Рис. 3.159 Диаграмма состояния однокомпонентной мультисистемы SiO_2 в координатах Т-р для semifазового минерального ансамбля ($n = k + 2 - 7 = -4$). Объяснения в тексте, на табл. 3.9.

SiO_2 , где пунктиром показаны недостаточно изученные экспериментально части моновариантных линий. Метастабильные элементы для облегчения диаграммы показаны мелким пунктиром (линии) и полыми точками (с индексом mst) только для моновариантной линии l_1 Crb L. Стабильные лучи l_1 Crb=L и l_2 Crb= Q_β , положение

которых определено экспериментально, на пересечении образуют стабильную точку h_1 Crb Q β L.. Из точки h_1 выходит также экспериментально изученный в значительной части луч плавления кварца l_3 Q β = L. На продолжении этого луча при пересечении с лучом равновесия кварц-коусит l_4 Q β =Co расположится неинвариантная точка h_3 Q β Co L, которая также содержит линию плавления коусита l_5 Co=L. Координаты этой линии показаны крупным пунктиром, поскольку изучены недостаточно полно ($(dT / dp)_1 \cong 0.26 - 0.29$ град / бар). Пересечение l_5 с экспериментально изученной линией равновесия коусит-стишовит l_6 Co=St (уравнение, аппроксимирующее экспериментальные данные, приведено на рис. 3.159, P_{16} (кбар) = $73 + 0.0241T(^{\circ})$) образует неинвариантную точку h_5 Co St L. Эта точка содержит третью моновариантную линию l_7 St=L, положение которой на диаграмме показано приблизительно.

Таблица 3.7 Топологические элементы диаграммы SiO₂ (см. рис. 3.159).

Моновариантные линии	Неинвариантные точки				
l_1 Crb L	Crb Q β L h_1	Crb L Td $h_6(?)$	Crb L Q α h_{11}^{mst}	Crb L Co h_9^{mst}	Crb L St h_{10}^{mst}
l_2 Crb Q β	Crb Q β L h_1	Crb Q β Td h_2	Crb Q β Q α h_9^{mst}	Crb Q β Co h^{mst}	Crb Q β St h^{mst}
l_3 Q β L	Crb Q β L h_1	Q β L Co h_3	Q β L Td h^{mst}	Q β L Q α h^{mst}	Q β L St h^{mst}
l_4 Q β Co	Q β Co L h_3	Q β Co Crb h_3	Q β Co St h^{mst}	Q β Co Crb h^{mst}	Q β Co Td h^{mst}
l_5 Co L	Co L Q β h_3	Co L St h_5	Co L Q α h^{mst}	Co L Td h^{mst}	Co L Crb h^{mst}
l_6 Co St	Co St L h_5	Co St Q α $h_8(?)$	Co St Q β h^{mst}	Co St Crb h^{mst}	Co St Td h^{mst}
l_7 St L	St L Co h_5	St L Q α h^{mst}	St L Q β h^{mst}	St L Td h^{mst}	St L Crb h^{mst}
l_8 Q β Co	Q α Co Q β h_3	Q α Co St $h_8(?)$	Q α Co Crb h^{mst}	Q α Co St h^{mst}	Q α Co L h^{mst}
l_9 Q β Crb	Q β Q α Co h_3	Crb Td L $h_7(?)$	Q β Q α Crb h^{mst}	Q β Q α St h^{mst}	Q β Q α L h_{12}^{mst}
l_{10} Td Q β	Td Q β Crb h_2	Td Q β Q α $h_7(?)$	Td Q β Co h^{mst}	Td Q β St h^{mst}	Td Q β L h^{mst}
l_{11} Crb Td	Crb Td Q β h_2	Crb Td L $h_6(?)$	Crb Td Co h^{mst}	Crb Td St h^{mst}	CrbTd Q α h^{mst}

Примечания:	$h_1, \dots, h_5$	-	реальные стабильные	нонвариантные	точки;
h_6 (?)	$\dots, h_8$ (?)	-	возможные стабильные	нонвариантные	точки;
h^{mst}	-		метастабильные	нонвариантные	точки;
тонкий пунтир - метастабильные лучи.					

Достроим диаграмму в области субсолидуса. Пересечение стабильного луча $l_4 Q_\beta = Co$, выходящего из точки h_3 с линией равновесия β -кварц = α -кварц: $l_9 Q_\beta \leftrightarrow Q_\alpha$, образует стабильную нонвариантную точку h_4 . Из точки h_4 в область более низких температур уходит стабильный луч $l_8 Q_\alpha \leftrightarrow Co$. Угол между лучами l_4 и l_5 - равновесия коусита с Q_α и Q_β - близок к 180° , вследствие близости термодинамических свойств α и β . Общая линия равновесия кварц - коусит аппроксимируется уравнением $P_{18} = 18 + 0.012T(^{\circ})$. Пересечение линий $l_2 Crb=Q_\beta$ и $l_{10} Td=Q_\beta$ образует стабильную точку $h_2 Crb Td Q_\beta$, из которой в направлении линии $l_1 Crb=L$ выходит стабильный луч $l_{11} Crb=Td$. Пересечение стабильных лучей l_1 и l_{11} обозначает точку $h_6 Crb Td L$, которая может быть существует как стабильная при очень низких давлениях. Точно также пересечение линий $l_9 Q_\beta = Q_\alpha$ и $l_{10} Td = Q_\beta$ при низких температурах и очень низких давлениях может образовать стабильную точку $h_7 Td Q_\beta Q_\alpha$. Стабильные лучи $l_8 Q_\alpha=Co$ и $l_6 Co=St$, также направленные в область низких температур, могут образовать стабильную точку $h_8 Q_\alpha Co St$ только при очень низких температурах, в условиях равенства их термодинамических потенциалов.

Покажем на рис. 3.159 для линии $l_1 Crb L$ положение метастабильных точек. Как уже отмечалось, каждая моновариантная линия четырехвариантной мультисистемы содержит $1 - n = 5$ нонвариантных точек. На линии l_1 расположены две стабильные точки $h_1 Crb Q_\beta L$ и $h_6 Crb Td L$, и три метастабильные $h_9^{mst} CrbCoL$ (на пересечении метастабильных лучей l_1 и l_5), $h_{10}^{mst} CrbStL$ (на пересечении метастабильных лучей l_1 и l_6) и $h_{11}^{mst} CrbQ_\alpha L$. Для построения последней точки нужно предварительно определить положение метастабильной точки $h_{12}^{mst} Q_\beta Q_\alpha L$ (на пересечении метастабильных лучей $l_3 Q_\beta L$ и $l_9 Q_\alpha Q_\beta$), и затем на пересечении метастабильных лучей $l_1 Crb L$ и $l Q_\alpha L$ находим пятую метастабильную точку $h_{11}^{mst} CrbQ_\alpha L$. Поскольку все фазы этой системы имеют постоянный состав, моновариантные равновесия (суть линии полиморфных переходов) с хорошим приближением могут быть представлены прямыми линиями. Физический смысл представленной диаграммы очевиден: в зависимости от T и p кремнезем в природных системах представлен различными полиморфными разновидностями, присутствие которых является, в свою очередь, индикаторами T и p . Эти индикаторы не очень чувствительны к изменению T и p , поскольку занимают широкие дивариантные поля. Особое петрологическое значение имеют многовариантные равновесия кварц - коусит и коусит - стишовит, фиксирующие переходы в области высоких и сверхвысоких давлений.

Нелинейные мультисистемы

Выше рассмотрены три мультисистемы, отличающиеся составом ($CaO - MgO - SiO_2$ и SiO_2), вариантностью ($n = -1, n = -4$), топологией и координатными интенсивными параметрами $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$ и $T - p$. Однако во всех случаях моновариантные линии были выражены линейными уравнениями: $-\Delta m_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \Delta m_{CO_2} d\mu_{CO_2} = 0$ (3.54) и (3.55), в которых содержание виртуальных инертных компонентов ($-\Delta m_{H_2O}, \Delta m_{CO_2}$) во всех фазах было постоянно. Точно также были приняты постоянными энтропийные ΔS и объемные ΔV эффекты моновариантных реакций в системе SiO_2 . Вследствие этого все моновариантные линии диаграммы в системе $CaO - MgO - SiO_2$ были построены при постоянных $tg \alpha = - \Delta m_{CO_2} / \Delta m_{H_2O}$, а для системы SiO_2 для построенных линий $tg \alpha =$

$\Delta S/\Delta V$ были взяты из экспериментальных данных и экстраполированы с известным приближением.

В то же время хорошо известно, что большинство природных минералов являются твердыми растворами, в том числе и в отношении содержания вполне подвижных компонентов. Это означает, что состав их в зависимости от $\mu_{\text{в.п.к.}}$ будет изменяться, и соответствующие моновариантные линии будут представлены кривыми. На Т-р диаграммах только твердофазовые реакции могут быть с допустимой погрешностью аппроксимированы прямыми линиями, все же другие моновариантные линии, особенно с переменным содержанием летучих и других вполне подвижных компонентов, всегда представлены кривыми. Иначе говоря, в уравнениях $-\Delta m_j d\mu_j - \Delta m_k d\mu_k = 0$ (3.54), $-\Delta S dT - \Delta V dp = 0$ (3.55) коэффициенты, стоящие перед переменными, зависят от них и уравнения (3.54) и (3.55) являются нелинейными.

Необходимое число моновариантных линий для Т-р диаграммы должно быть определено и рассчитано по экспериментальным термодинамическим данным. Качественные схемы имеют топологическое назначение. Примеры различных Т-р диаграмм мультисистем будут приведены ниже, после обсуждения общих принципов количественного расчета всех типов диаграмм (см. главу 4).

Для диаграмм в координатах химических потенциалов вполне подвижных компонентов могут быть построены надежные качественные диаграммы, учитывающие зависимость состава минералов - твердых растворов от величин $\mu_{\text{в.п.к.}}$. Рассмотрим в качестве примера одну из таких диаграмм.

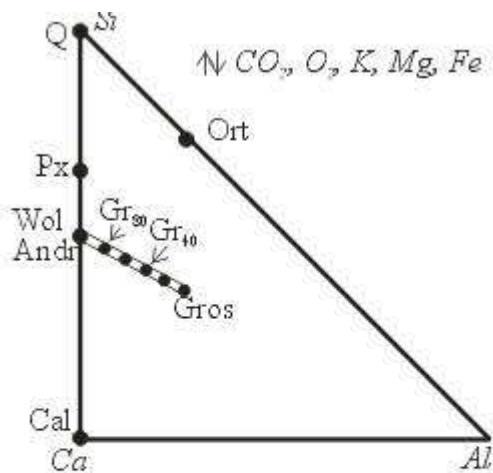
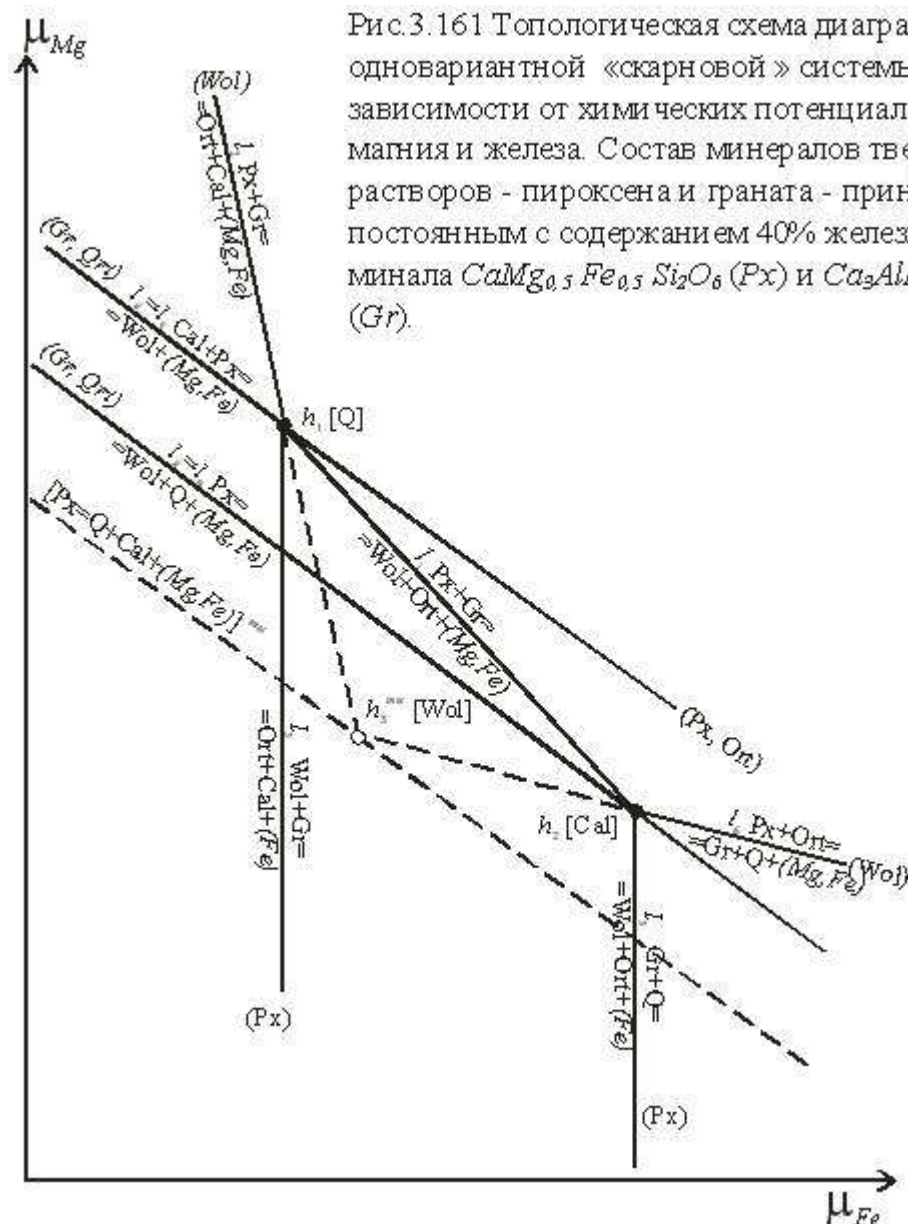


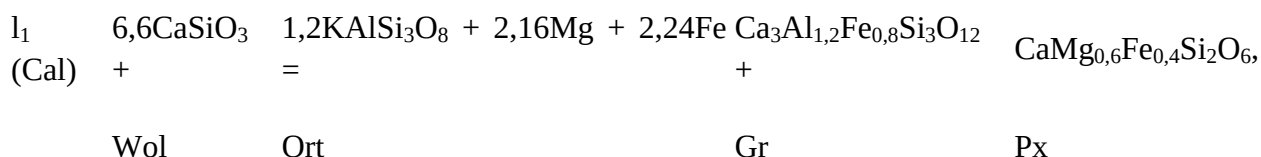
Рис.3.160 Диаграмма составов минералов «скарновой» мультисистемы. Показан ряд твердых растворов гранатов (*Gr*) от гроссуляра (*Gros*)- $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ до андрадита (*Andr*)- $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.



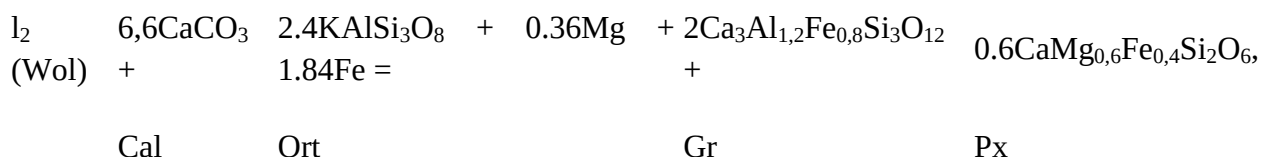
Возьмем одновариантную мультисистему, сложенную распространенными минералами "скарнового ансамбля": пироксен (Px), состав которого может изменяться от диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ до геденбергита $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$; гранат переменного состава от гроссуляра $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ до андрадита $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; волластонит (Wol) CaSiO_3 ; ортоклаз (Ort) KAlSi_3O_8 ; кальцит (Cal) CaCO_3 и кварц (Q) SiO_2 . Инертные компоненты Si, Al, Ca; виртуальные вполне подвижные Mg, Fe; индифферентные вполне подвижные K, CO_2 , O_2 . Диаграмма составов представлена на рис. 3.160, где хорошо видна переменность состава граната вследствие изоморфизма $\text{Al}=\text{Fe}$ (составы всех пироксенов проектируются в одну точку Px).

рассчитанная для постоянных составов пироксена и граната: $\text{CaMg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_3\text{Al}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, содержащих по 40% железистых миналов. Опуская роспись всех невариантных и моновариантных равновесий, а также расчет моновариантных реакций, выполненных, как и выше, с использованием определителей, приведем уравнение моновариантных линий, проходящих через стабильные точки h_1 (Q) Px, Gr, Ort, Wol, Cal и h_2 (Cal) Px, Gr, Ort, Wol, Q (в реакциях уравнены инертные и только виртуальные вполне подвижные компоненты).

Точка h_1 (Q):

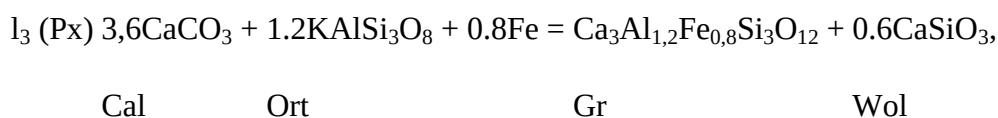


$$\text{tg } \alpha = -\Delta m_{\text{Fe}} / \Delta m_{\text{Mg}} = -1.04, \alpha_{11} = -46^\circ$$

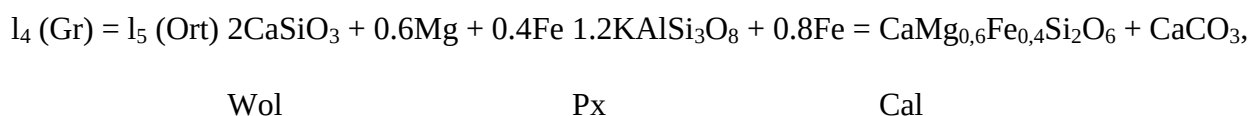


$$\text{tg } \alpha = -5.1, \alpha_{12} = -79^\circ$$

$$\text{tg } \alpha = -\Delta m_{\text{Fe}} / \Delta m_{\text{Mg}} = -1.04, \alpha_{11} = -46^\circ$$

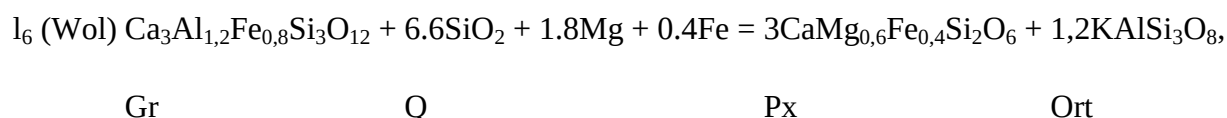


$$\text{tg } \alpha = \infty, \alpha_{13} = 90^\circ$$

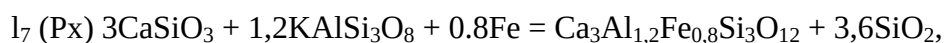


$$\text{tg } \alpha = -0.66, \alpha_{14, 15} = -33^\circ$$

Точка h_2 (Cal)

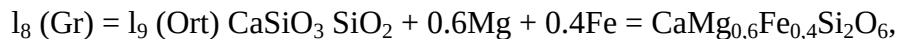


$$\text{tg } \alpha = -0.22, \alpha_{16} = -13^\circ$$



Wol Ort Gr Q

$$\operatorname{tg} \alpha = \infty, \alpha_{17} = 90^{\circ}$$



Wol Q Px

$$\operatorname{tg} \alpha = -0.66, \alpha_{18-19} = -33^{\circ}$$

Расположим в центре диаграммы стабильный моновариантный луч l_1 , который соединяет две стабильные точки h_1 (Q) и h_2 (Cal). Обозначим моновариантную реакцию, происходящую на луче l_1 $\text{Wol} + \text{Ort} + (\text{Mg,Fe}) = \text{Px} + \text{Gr}$, и в соответствии с топологическими правилами одновариантных мультисистем и, учитывая вычисленные углы наклона линий, построим топологическую схему диаграммы (рис. 3.161).

также
располага
ется в
бесконеч
ности.

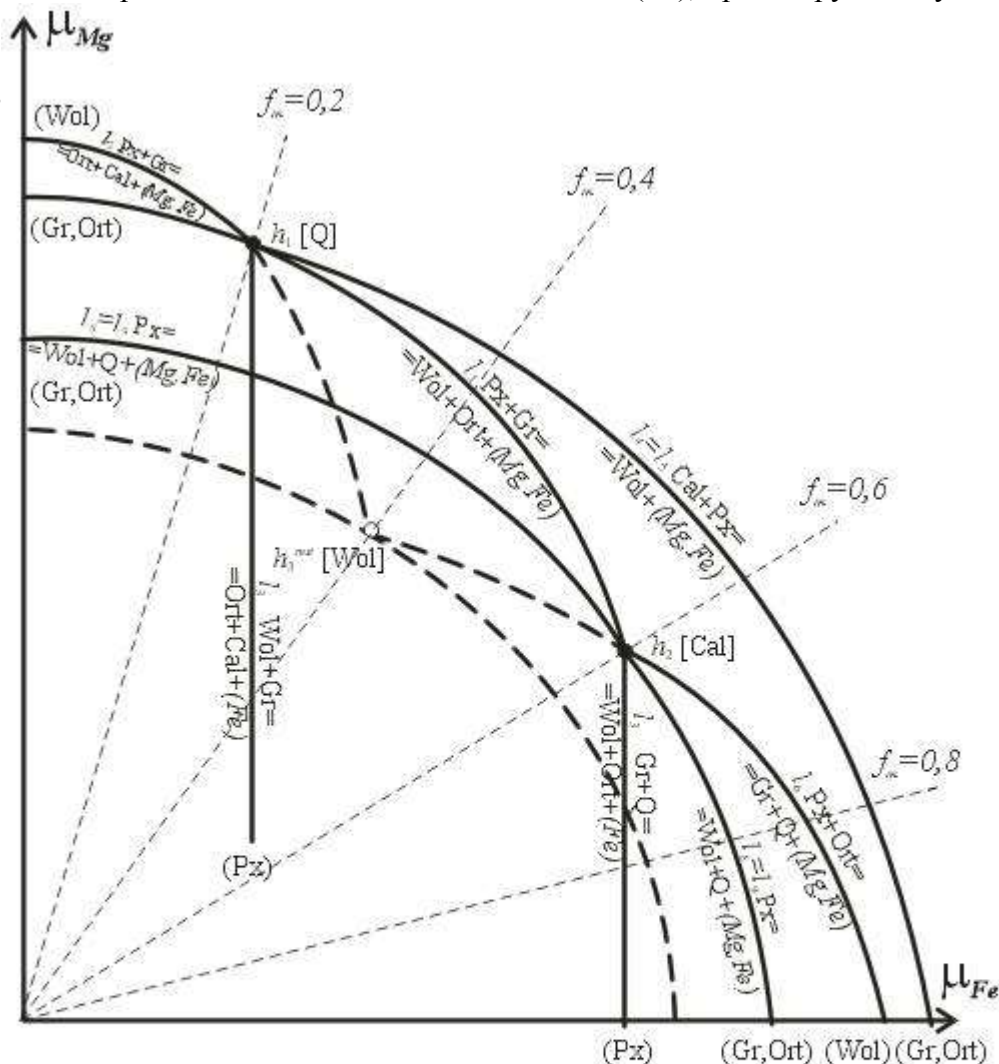


Рис. 3.162 Диаграмма зависимости скарных парагенезисов с переменным составом пироксена ($CaMgSi_2O_6$ - $CaFeSi_2O_6$) и граната ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3FeSi_3O_{12}$). Изолинии 20%, 40%, 60% и 80% содержания железистых молекул показаны пунктиром. Содержания железистых минералов в пироксене и гранате принято, для упрощения, одинаковым. В природных парагенезисах железистость сосуществующих пироксена и граната чаще различна и распределение Fe между Px и Grt (см. ниже) зависит от кислотности растворов.

Схема (рис. 3.161) показывает принципиальное соотношение топологических элементов мультисистемы. Но она отвечает случаю, когда составы пироксена и граната являются постоянными. Для построения полной диаграммы нужно учесть зависимость от μ_{Mg} и μ_{Fe} составов пироксена и граната. Строго подходу, нужно знать зависимость состав - активность для каждого из минералов - твердых растворов, и, в свою очередь, влияние на константы моновариантных реакций μ_{Mg} и μ_{Fe} , или $(\mu_{\text{Mg}} - \mu_{\text{Mg}}^0) / RT = \ln a_{\text{Mg}}$ и $(\mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Fe}}^0) / RT = \ln a_{\text{Fe}}$. Эти расчеты достаточно сложны и будут рассмотрены в [главе 4](#). Здесь же ограничимся приближенной схемой диаграммы.

Для этой цели нанесем на диаграмму $\mu_{\text{Mg}} - \mu_{\text{Fe}}$ (рис. 3.162) изолинии равной железистости минералов: $f_m = 0,2$, $f_m = 0,4$, $f_m = 0,6$, $f_m = 0,8$ (эти линии показаны мелким пунктиром). Напомним, что для упрощения мы приняли равную железистость для пироксена и граната, хотя в различных скарновых месторождениях (как мы покажем ниже) обычны разные соотношения железистости сосуществующих пироксена и граната.

Расположим на $f_m = 0,2$ точку h_1 (Q) и рассчитаем для составов $Px = \text{CaMg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_6$ и $Gr = \text{Ca}_3\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ уравнения моновариантных линий и углы наклона их. Получим в точке h_1 : $\alpha_{11} = -20^\circ$, $\alpha_{12} = -39^\circ$, $\alpha_{13} = -90^\circ$, $\alpha_{14-15} = -14^\circ$. Рассчитаем реакцию, отвечающую l_1 , и определим углы наклона этой линии для $f_m = 0,4$ ($\alpha_{11} = -46^\circ$) и $f_m = 0,6$ ($\alpha_{11} = -70^\circ$). Проведем, интерполируя углы наклона, линию l_1 от точки h_1 ($f_m = 0,2$) до пересечения с изолинией $f_m = 0,6$, и на пересечении расположим точку h_2 (Cal).

Рассчитаем углы наклона моновариантных линий в точке h_2 : $\alpha_{16} = -27^\circ$, $\alpha_{17} = -90^\circ$, $\alpha_{18-19} = -56^\circ$. Рассчитаем углы наклона линий $l_4=l_5$ для $f_m = 0,4$ ($\alpha_{14-15} = -33^\circ$) для $f_m = 0,6$ ($\alpha_{14-15} = -57^\circ$) и $f_m = 0,8$ ($\alpha_{14-15} = -76^\circ$); линии $l_8=l_9$ для $f_m = 0,2$ ($\alpha_{18-19} = -14^\circ$), $f_m = 0,4$ ($\alpha_{18-19} = -33^\circ$), $f_m = 0,6$ ($\alpha_{18-19} = -56^\circ$), и $f_m = 0,8$ ($\alpha_{18-19} = -76^\circ$), и линий l_6 для $f_m = 0,8$ ($\alpha_{18-19} = -53^\circ$). Интерполируя значения углов наклона для промежуточных значений f_m (или, при надобности, рассчитывая их), построим моновариантные линии во всем диапазоне железистости от $f_m = 0$, что отвечает оси ординат, где все линии (кроме линий (Px)) горизонтальны, поскольку зависят только от μ_{Mg} , до $f_m = 1,0$ где все линии вертикальны, так как равновесия зависят только от μ_{Fe} . Каждое из дивариантных полей обычным образом может быть охарактеризовано диаграммой состав-парагенезис. При этом следует иметь в виду, что состав граната будет переменным в пределах изменения f_m в соответствующем поле. Любопытно, что для самого внешнего поля (за линиями l_2 , $l_4=l_5$) состав граната будет непрерывно изменяться от чистого гроссуляра ($f_m = 0$) до чистого андрадита ($f_m = 1,0$). Заметим, что рассматриваемые скарновые парагенезисы, включающие также $Px + \text{Ort}$, $Gr + \text{Ort}$, $\text{Wol} + \text{Ort}$, отвечают условиям высокой щелочности (высокого μ_K). При построении диаграммы μ_K принят постоянным (произвольным, но определенным и высоким), вообще же условия образования скарновых парагенезисов в зависимости от $\mu_K - \mu_{\text{Na}}$ многообразны и частично будут рассмотрены ниже.

5 ДИАГРАММЫ ЗАВИСИМОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ОТ ИНТЕНСИВНЫХ И ЭКСТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ (Т-Р-Х ДИАГРАММЫ)

Типы диаграмм

В 3 этой главы подробно рассмотрены Т-х диаграммы бинарных и тройных систем, вывод их при помощи поверхностей термодинамических потенциалов, зависимость фазовых соотношений от температуры и состава. Т-х диаграммы, как отмечалось, представляют изобарические сечения более общего типа Т-р-х диаграмм, которые обсуждаются в этом разделе. Легко видеть, что даже бинарная система в Т-р-х координатах может быть изображена только в трехмерном пространстве, а диаграммы с большим числом компонентов, как и диаграммы зависимости термодинамического потенциала от Т-р-х, не могут быть представлены графически в полном виде, возможно лишь изображение их в виде проекций, сечений и т.д. Все это предопределяет подход к рассмотрению Т-р-х диаграмм, и хотя в основе этих диаграмм лежит тот же геометрический образ пространственной многомерной фигуры термодинамического потенциала фаз и фазовых ассоциаций системы, построение и изучение их проводятся сразу в Т-р-х координатах при помощи проекций и сечений.

Т-р-х диаграммы (как например, и μ -р-х, Т- μ -х диаграммы) могут быть построены для всех разновидностей систем. Однако приложение их к конденсированным системам с фазами постоянного и переменного составов мало оправдано. Сложности построения не компенсируются полученной новой информацией. В этом случае рациональнее обратиться к Т-р диаграмме, и для каждого дивариантного поля диаграммой состав-парагенезис охарактеризовать фазовые соотношения. Поэтому Т-р-х диаграммы в физико-химической петрологии используются почти исключительно для изображения и анализа систем с летучими компонентами, в которых вариации состава в зависимости от Т и р определяют фазовые равновесия с газовой или флюидной фазой. Возможен различный выбор компонентов и в системах с летучими. Для нас особый интерес представляют такие модельные системы, которые позволили бы осветить главные физико-химические и топологические закономерности этих диаграмм и которые, в какой-то степени, моделировали главные особенности природных систем. В качестве такой модельной системы может быть выбрана система силикат (труднорастворимая соль) - хлорид (легкорастворимая соль) - вода - уголекислота (т.е. летучие, в основном слагающие природный магматогенный флюид и различающиеся растворимостью и физико-химическими свойствами). Однако даже такая упрощенная система недоступна для непосредственного графического изображения (она требует пятимерного пространства), поэтому целесообразно рассмотреть главные закономерности при помощи краевых систем: соль (хлорид) - летучий (вода), силикат - летучий (вода), а потом уже обсудить особенности более сложных систем: силикат-соль-летучий, силикат-два летучих и т.д.

Существуют и определенные физико-химические предпосылки для такого разделения системы. Как известно, все водно-солевые системы могут быть подразделены на две группы. Первую группу составляют соли, растворимость которых в воде относительно велика и непрерывно растет с повышением температуры таким образом, что осуществляется непрерывный переход от чистой воды (расплав H_2O) к расплаву соли. К этой группе относятся соли хлоридов щелочных металлов, карбонатов и фторидов щелочных металлов и некоторые другие. Ко второй группе относятся соли, которые трудно растворяются в воде и у которых (это главное) в каком-то интервале при повышении температуры растворимость уменьшается. В таких системах при повышении температуры обязательно наступают критические явления, непрерывный переход вода (расплав H_2O) $\rightarrow$ расплав соли невозможен. Соответственно, системы с летучими компонентами разделяются на два класса: а) без критических явлений, которые можно обозначить как системы соль-летучий (H_2O) и б) с критическими явлениями, которые принято называть силикат-летучий (H_2O). В такой последовательности они и обсуждаются ниже.

Т-р-х диаграмма бинарной системы без критических явлений

Рассмотрим диаграмму бинарной системы, состоящей из двух компонентов: летучий (вода) - а и нелетучий (соль) - с, причем компоненты а и с не образуют между собой соединений. Факторы состояния Т, р, x_a и x_c . Обратим внимание, что в рассматриваемой системе независимыми параметрами для компонентов, в том числе и для летучего, являются их содержания в системе, выраженные в мольных долях. Таким образом, в предлагаемой модели летучий является инертным компонентом, что, в общем-то, противоречит режиму летучих компонентов, например воды, в природных процессах и, в частности, в магматических процессах, моделью которых служат Т-р-х диаграммы с летучими. Тем не менее эта модель достаточно наглядно отражает влияние летучих компонентов на поведение магматических систем. Отметим также, что диаграммы в координатах x_a и x_c намного проще, чем в координатах V-тс поскольку не требуют

знания плотностей и объемов фаз при различных температурах и давлениях, и выражены в

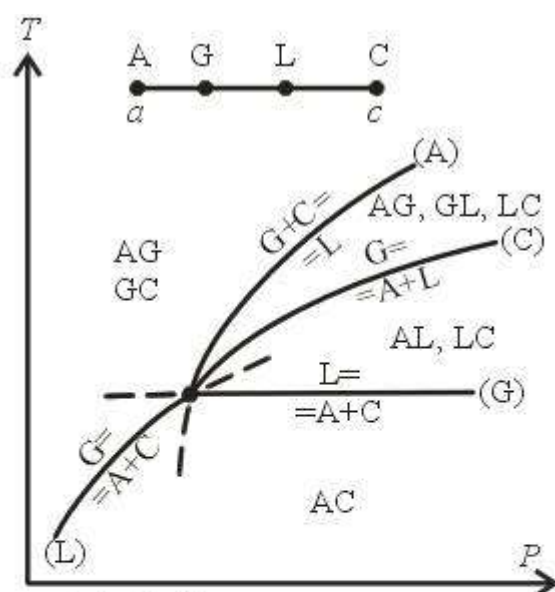


Рис. 3.163. Топологическая схема T - p диаграммы бинарной системы летучий - соль. A, C - твердые фазы чистых компонентов a и c , G - газ, L - расплав.

удельных (мольных) параметрах.

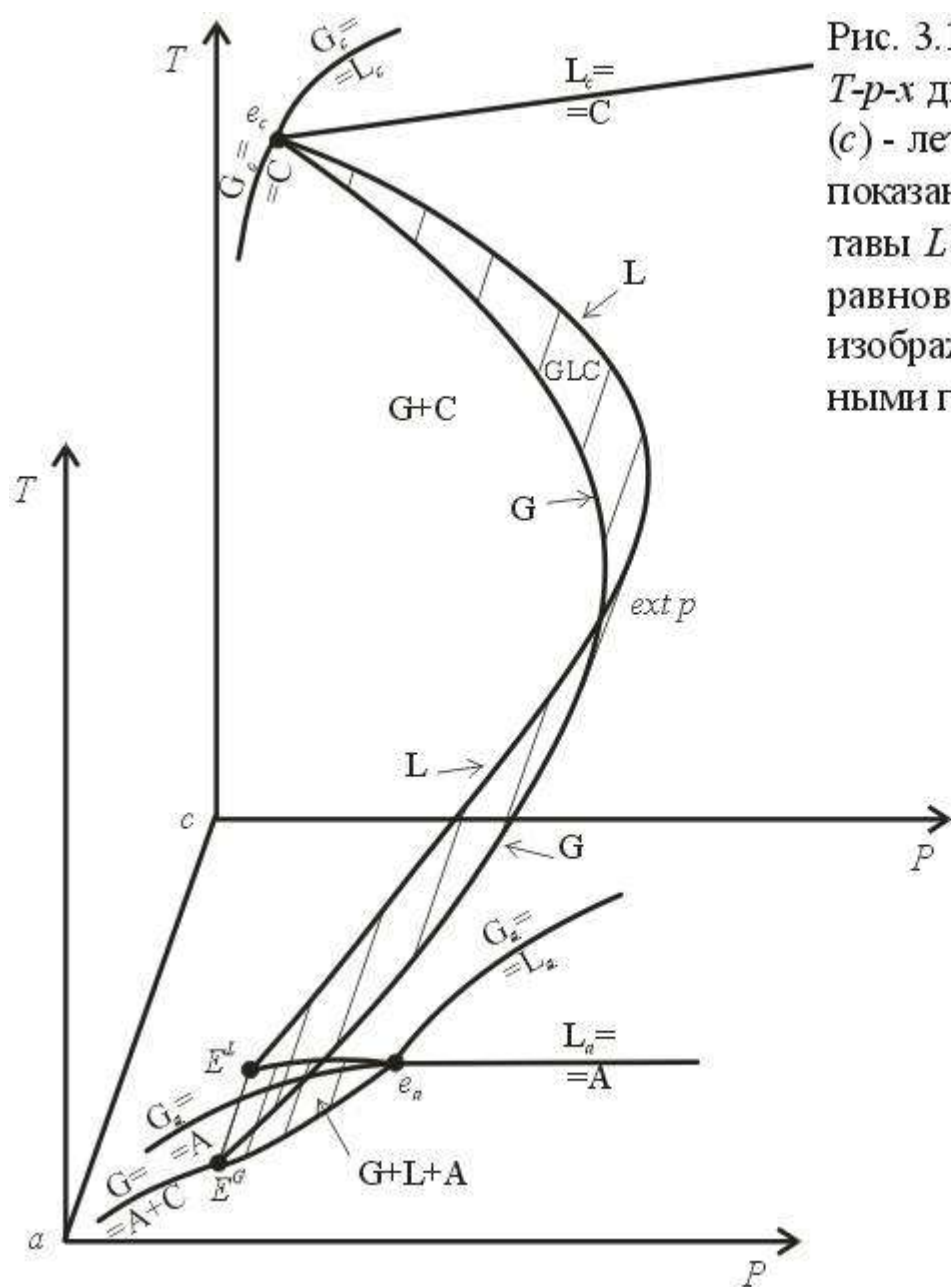


Рис. 3.164. Пространственная T - p - x диаграмма системы соль (c) - летучий (a). На диаграмме показаны сосуществующие составы L и G для трехфазовых равновесий $G+C=L$ и $A+L=G$, изображенных заштрихованными поверхностями GLC и GLA

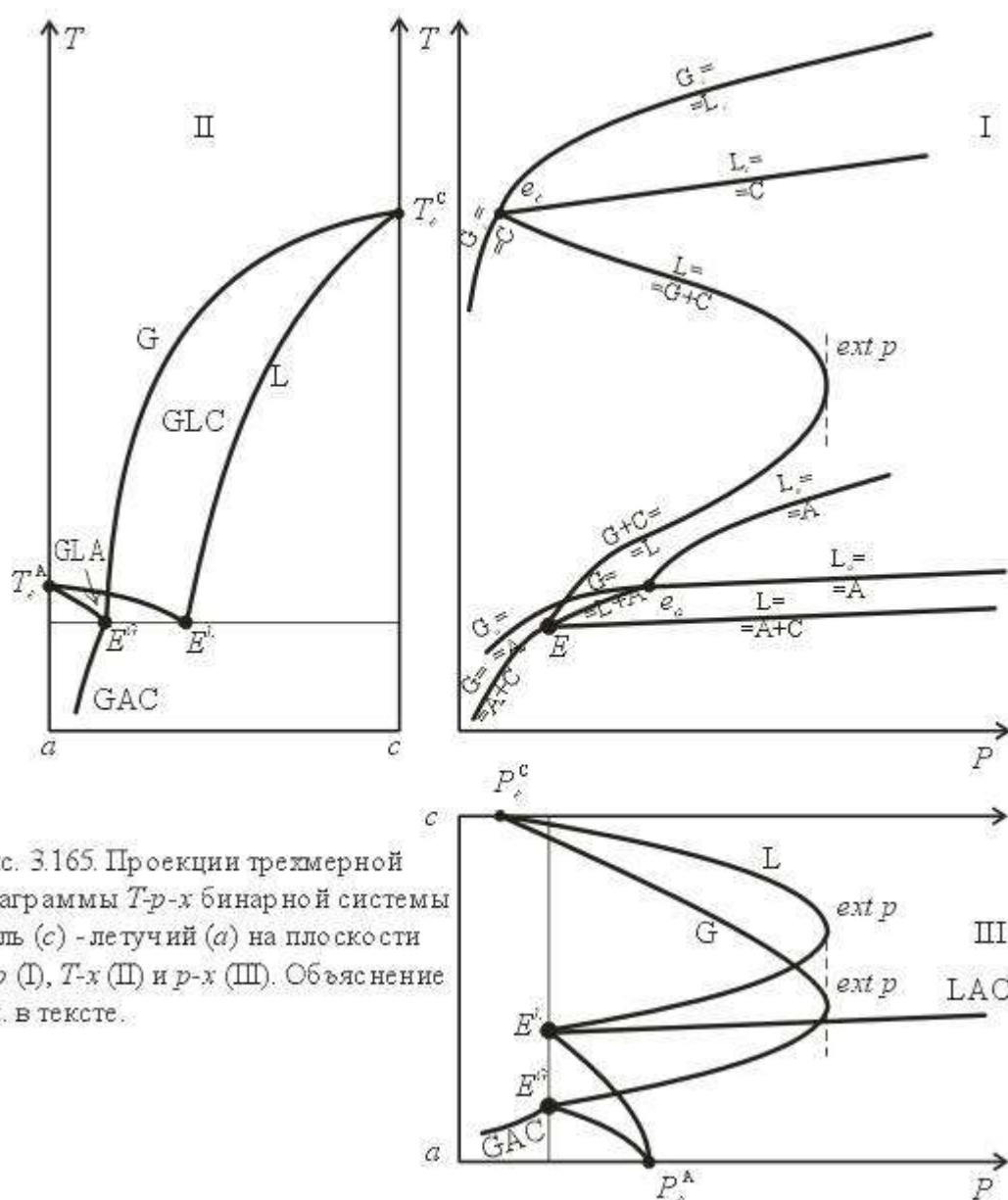


Рис. 3.165. Проекция трехмерной диаграммы T - p - x бинарной системы соль (c) - летучий (a) на плоскости T - p (I), T - x (II) и p - x (III). Объяснение см. в тексте.

Топологическая схема T - p диаграммы бинарной системы a - c представлена на рис.3.163; здесь же показана диаграмма составов фаз. Составы газовой и жидкой фаз взяты произвольно. Они отражают только очевидные соотношения: газ (G) в бинарной системе всегда богаче летучим, чем жидкость (L), A и C - чистые твердые фазы компонентов a и c . Топология бинарной четырехфазовой системы проста - одна невариантная точка, где устойчивы все четыре фазы A , C , L , G ; четыре моновариантные линии (A) CGL , (C) AGL , (L) ACG , (G) ACL и шесть дивариантных равновесий AC , AL , AG , CL , CG и LG , занимающих четыре поля диаграммы (см. рис. 3.163). Чередовательность моновариантных линий (A) (L) (G) (C) - против часовой стрелки, и направления реакций легко определяются по диаграмме составов, положение линий на T - p диаграмме показано в соответствии с физическим смыслом моновариантных равновесий. Действительно, невариантная точка E , где находятся в равновесии все четыре фазы, представляет эвтектическую точку, в которой из расплава-раствора L кристаллизуются две твердые фазы A и C в присутствии насыщенного пара G , который имеет иной состав, чем расплав, и из которого конденсируются фазы A и C . Из невариантной точки выходят четыре невариантные линии. Линия (L) $G=A+C$ отражает кривую сублимации. Естественно, она направлена в сторону более низких T и p из невариантной точки. Линия (G) $L=A+C$ показывает зависимость температуры эвтектического плавления от давления, для

большинства веществ она направлена под небольшим положительным наклоном к оси давлений. Моновариантные линии (A) $G+C=L$ и (C) $G=A+L$ представляют трехфазовые равновесия без участия другой твердой фазы. Обе они имеют положительный наклон, поскольку в обоих случаях образуется (или исчезает) газовая фаза, а относительное положение их однозначно определяется тем, что линия (C) ограничивает поле газа и должна быть ниже по температуре и выше по давлению, чем линия (A), на которой газ принимает участие в реакции. Напротив, линия (A) ограничивает поле расплава и должна быть выше по T и ниже по p, чем (C), где идет реакция с участием расплава.

Рассмотрим теперь поведение моновариантных линий, отражая возможность широкого изменения состава системы от чистого компонента а до чистого компонента с. На рис.3.164 приведена пространственная диаграмма системы соль (с) - летучий, а на рис.3.165 три проекции этой диаграммы, соответственно, на плоскости T-p(I), T-x(II) и p-x(III). Обсудим их подробнее, проследив при этом изменение составов сосуществующих фаз. Поскольку твердые фазы A и C имеют постоянный состав, для нас представляет интерес изменение состава газа и расплава. При этом, вследствие термодинамических свойств а и с в любом состоянии (при изменении T и p) состав газа будет обогащен летучим компонентом а.

Положение линий (G) эвтектики $A+C=L$ и линии (L) сублимации $A+C=G$ не претерпевает каких-либо существенных изменений и ограничений на диаграмме. Положение линий определится на T-p диаграмме зависимостью $dT / dp = \Delta V / \Delta S$, где ΔV и ΔS объемный эффект соответствующих моновариантных реакций. Поскольку в каждой из реакций участвует только одна из фаз переменного состава (газ или жидкость), то на T-x и p-x проекциях соответствующие моновариантные линии будут отражать различную растворимость A и C в зависимости от индивидуальных dT / dp зависимостей фаз. Для линии сублимации растворимость в газе соли C при понижении T и p заметно меньше, чем летучего A (линии GAC), а изменение соотношений A и C в эвтектике менее существенно (линия ACL показана только на проекции p-x в зависимости от $(dT / dp)^A$ и $(dT / dp)^C$ она может иметь разный наклон).

Линия $G = A + L$ (C) исходит из точки E, причем состав газа и жидкости в эвтектике различен, как и показано на рис.3.164 и проекциях T-x (II, рис.3.165) и p-x (III, рис.3.165), причем, очевидно, газ богаче летучим а по сравнению с жидкостью, содержащей больше соли с. Повышение температуры и давления вызывает, как это видно на T-x и p-x проекциях, увеличение содержания компонента а вплоть до инвариантной трехфазовой точки AL_aG_a в однокомпонентной системе, где сходятся все моновариантные линии, отвечающие краевой системе а, физический смысл поверхности ALG особенно ясен, если мы исходим из краевой точки чистого компонента а (e_a). Добавление в систему другого компонента с приводит, по принципу эвтектики, к понижению температуры системы. Аналогично на p-x проекции можно видеть, что летучий компонент а имеет наибольшее давление пара в инвариантной точке e^A и добавление труднолетучего с понижает давление пара в системе. Уравнение трехфазового моновариантного равновесия $G = L + A$ в T-p координатах лучше записать в виде раскрытого уравнения Клаузиуса-Клайперона, поскольку в зависимости от T и p происходит изменение относительных количеств фаз (x^G , x^L , x^A - мольные доли фаз):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{x^G V^G - (x^L V^L + x^A V^A)}{x^G S^G - (x^L S^L + x^A S^A)} \quad (3.56)$$

Главная особенность системы и диаграммы ее состояния состоит в поведении моновариантной линии (A) $G+C=L$, которая имеет экстремум по давлению. При T и p вблизи точки E отношение

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{(x^G V^G + x^C V^C) - x^L V^L}{(x^G S^G + x^C S^C) - x^L S^L} \quad (3.57)$$

для этой моновариантной реакции положительно, поскольку количество расплава в системе невелико и $x^G V^G + x^C V^C \gg x^L V^L$, а $x^G S^G + x^C S^C > x^L S^L$. По мере повышения температуры и давления происходит увеличение количества расплава и уменьшение количеств твердой фазы C (плавление) и газовой фазы G (растворение в расплаве). При этом в силу того, что $V^G \gg V^L$, величина ΔV сохранит положительное значение, а ΔS станет отрицательной: $\Delta S = x^G S^G + x^C S^C - x^L S^L < 0$, так как $x^L S^L > x^G S^G + x^C S^C$, проходя при этом через экстремальное значение, когда $x^G S^G + x^C S^C = x^L S^L$ и $dT / dp = \Delta V / 0 = \infty$. В физическом отношении, наверное, более наглядным является такое объяснение экстремума: по мере повышения температуры давление газа в системе возрастает, но в тоже время увеличивается количество расплава и уменьшается количество газовой фазы таким образом, что при определенной температуре давление газа достигает максимума. После экстремума линия (A) $G+C=L$ имеет отрицательный наклон и заканчивается в тройной невариантной точке e_c : $C+G_c+L_c$, которая расположена при высоких T и небольших p , так как упругость паров нелетучего C в невариантной ассоциации невелика. При изменении T - p параметров, следуя по моновариантной кривой (A), происходит не только изменение относительных количеств фаз, но и их составов, что хорошо видно на T - x и p - x проекциях рис. 3.165 и, может быть не так наглядно, на пространственной диаграмме рис.3.164. При этом для любых T и p расплав содержит больше c , а газ больше летучего a .

Для построения полной T - p проекции диаграммы осталось обозначить на проекции моновариантные линии для каждой краевой однокомпонентной системы: в невариантной точке e_a линии $A=L_a(G_a)$, $A=G_a(L_a)$ и $L_a=G_a(A)$, и в невариантной точке e_c : $C=L_c(G_c)$, $C=G_c(L_c)$ и $L_c=G_c(C)$. Эти линии также нанесены на рис.3.165, и эта диаграмма представляет, таким образом, полную T - p проекцию T - p - x диаграммы бинарной системы соль-летучий (без критических явлений). Обратим еще раз внимание на то, что линии сублимации (твердое=газ) и плавления (твердое=расплав) для чистых компонентов располагаются при больших температурах, чем для бинарной системы.

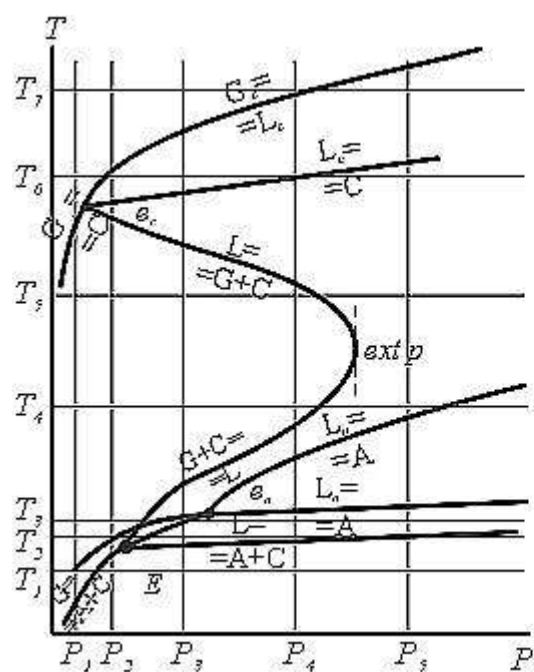


Рис. 3.166. T - p проекция бинарной диаграммы летучий - соль (без критических явлений) с нанесенными изотермическими и изобарическими сечениями $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ и $p_1 < p_2 < p_3 < p_4 < p_5$

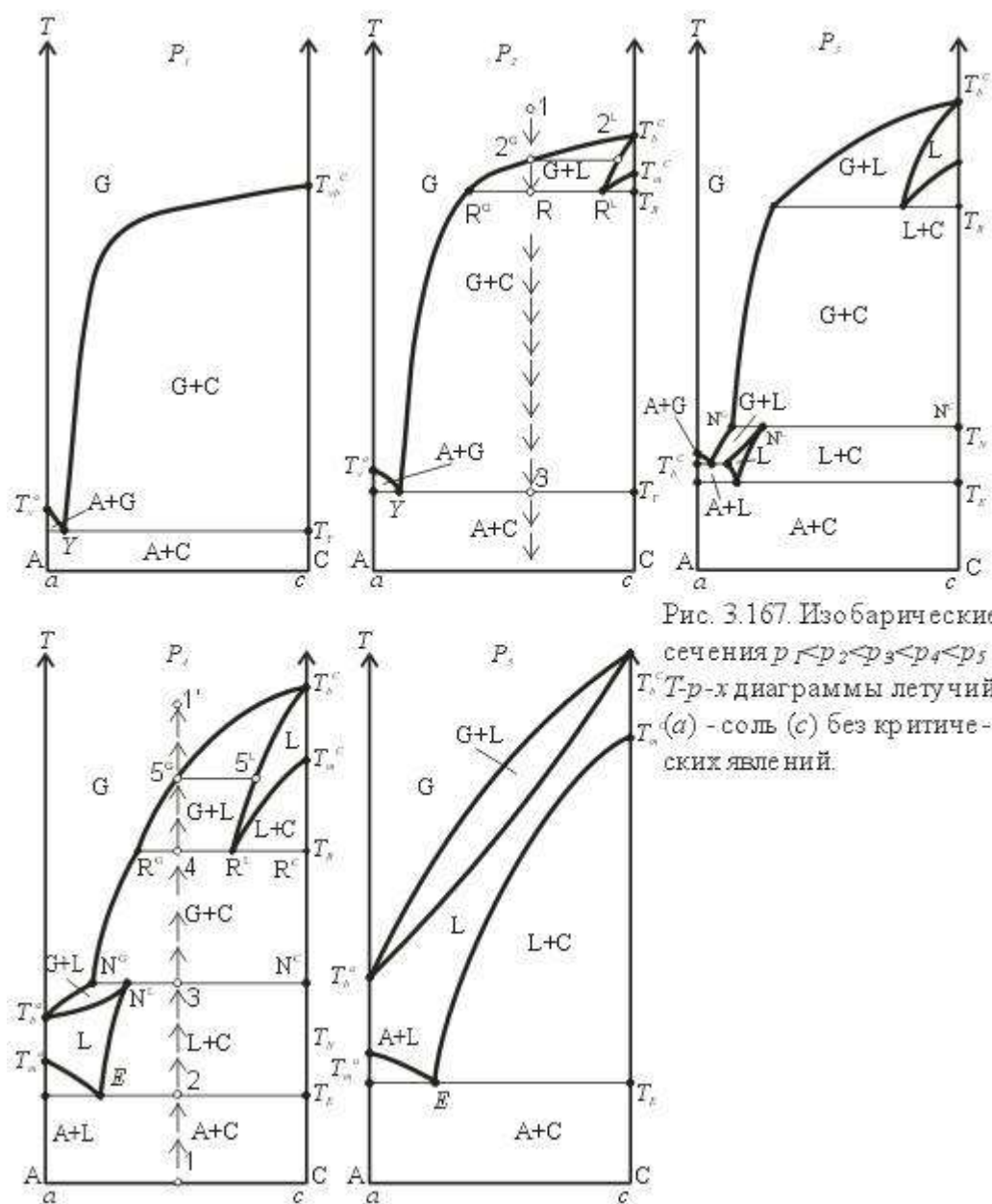


Рис. 3.167. Изобарические сечения $p_1 < p_2 < p_3 < p_4 < p_5$ T - p - x диаграммы летучий T_c (a) - соль (c) без критических явлений.

Наиболее рациональным способом раскрытия и исследования T - p - x диаграммы служит построение и изучение изобарических (T - x) и изотермических (p - x) сечений. Построим пять изобарических сечений диаграммы для давления $p_1 < p_2 < p_3 < p_4 < p_5$ и пять изотермических сечений для температур $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$, которые исчерпывают все фазовые особенности диаграммы. На рис.3.166 повторена T - p проекция системы, на которой показаны соответствующие сечения: пять изобарических и пять изотермических.

Рассмотрим сначала изобарические сечения, иначе говоря, T - x диаграммы, которые показаны на рис.3.167. Построение их проводится следующим образом. Проводим координатные оси T - x диаграммы, где ось x в барицентрических координатах и произвольном масштабе отвечает составам а-с, масштаб оси T соответствует масштабу T - p диаграммы. Проводим на T - p диаграмме сечение, например p_1 , и переносим на T - x диаграмму температуры пересекаемых моновариантных линий. Эти температуры на T - x диаграмме будут характеризовать соответствующие неинвариантные точки (изобарическое сечение, согласно правилу фаз, понижает на единицу вариантность диаграммы, т.е. $n = k + 1 - r$).

Сечение p_1 отвечает наименьшему давлению, пересекает обе линии сублимации в однокомпонентных системах а и с и линию сублимации смеси А и С. Обозначив через Y и v (ипсilon) точки сублимации смеси и отдельных фаз, наносим на ординате температуру сублимации фазы А - T_v^a , температуру сублимации фаз С - T_v^c и температуру сублимации смеси фаз А и С - T_Y^{A+C} . В точке T_v^A в равновесии находятся две фазы: твердая А и газ состава а [Ga 18](#). В краевом сечении система невариантна, $\Delta G=0$ и $\Delta H_v^A = T\Delta S_v^A$, где ΔH_v^A , ΔS_v^A , теплота и энтропия сублимации фазы А. Аналогичная ситуация при T_v^c для фазы С. При температуре T_Y^{A+C} - невариантная ассоциация трех фаз А+С+G. Проведем конноду А-С, совпадающую с изотермой T_Y^{A+C} . Состав газа, сублимирующего из смеси А+С, т.е. точку Y можно определить, решая совместно уравнения линий сублимации фаз А и С $d \ln x_a^G = (\Delta S_v^a / RT) dT$ (3.58) и $d \ln x_c^G = (\Delta S_v^c / RT) dT$ (3.59) для температуры T_Y (аналогично тому, как определяется точка эвтектики). На рис. 3.167 точка Y выбрана произвольно, сообразуясь с физическим содержанием системы: температура сублимации для летучего А намного меньше, чем для фазы С, и, следовательно, точка Y расположена вблизи координаты $x_a=1$. Из точек T_v^A и T_v^c проведем линии сублимации в точку Y, подпишем поля фазовых равновесий, и сечение T-x при p_1 построено.

Сечение p_2 отличается от сечения p_1 (см.рис.3.165 и 3.166, p_2) тем, что в высокотемпературной части оно пересекает линию кипения компонента с: $L_c=G_c$, линию плавления компонента с: $L_c=C$ и линию трехфазового равновесия $L = G + C$. Все эти пересечения образуют невариантные точки на T-x диаграмме: двухфазовые для однокомпонентной системы с, соответственно, T_v^c и T_m^c , и трехфазовую для двухкомпонентной системы а-с (T_R). Нанесем на ординате $x_c = 1$ температуру кипения с- T_b^c , для которой $n = k + 1 - r = 1 + 1 - 2 = 0$, $\Delta G=0$ и $\Delta H_b^c = T_b^c \Delta S_b^c$. Обозначим температуру плавления T_m^c , для которой также $n=0$, $\Delta G=0$ и $\Delta H_m^c = T_m^c \Delta S_m^c$. Проведем конноду GLC, совпадающую с изотермой T_R , нанесем на ней состав газа (точка R^G), который, очевидно, наиболее богат летучим а и состав расплава (R^L), равновесного при данной температуре с твердой фазой С и газом. Обозначим линию состава газа, соединив R^G с T_v^c , линию состава расплава в равновесии с газом, соединив R^L с T_v^c и линию состава расплава в равновесии с твердой фазой С, соединив R^L с T_m^c . Остальная часть диаграммы тождественна рассмотренному выше сечению p_1 : линия сублимации фазы С: R^G -Y отражает состав газа, равновесный с твердой фазой С, T_v^A - линия сублимации фазы А, Y - точка сублимации смеси АС с наименьшей температурой сублимации (при данном p_2), коннода А-SB-С ограничивает по температуре область солидуса А+С. Обозначив фазовые составы в соответствующих полях (G, G+L, L, L+C, G+C, A+G, A+C) закончим построение T-x сечения.

Рассмотрим несколько подробнее особенности фазовых соотношений в высокотемпературной части диаграммы. Нанесем фагуративную точку 1 (состав ее $\cong 40\%$ а и 60% с). При понижении температуры в точке 2^G начнется сжижение газа с выделением расплава (2^L). Сосуществующие составы газа и жидкости при понижении температуры от T_2 до T_R определяются по уравнениям Ван-Лаара или Ван-дер-Ваальса. Напомним их:

$$d \ln \frac{a_c^G}{a_c^L} = \frac{\Delta S_b}{RT} dT \quad (3.60)$$

или

$$d \ln \frac{x_c^G}{x_c^L} = \frac{\Delta S_b}{RT} dT - d \ln \frac{\gamma_c^G}{\gamma_c^L} \quad (3.61)$$

В случае зависимости S от x (уравнение Ван-дер -Ваальса):

$$-\frac{dx}{x(1-x)} = \frac{\left[S^G - S^L - (x^G - x^L) \frac{\partial S}{\partial x} \right]}{RT(x^G - x^L)} dT \quad (3.62)$$

В упрощенном виде - идеальные растворы и S не зависят от x и T:

$$d \ln \frac{x_c^G}{x_c^L} = \frac{(S_c^G - S_c^L)}{RT} dT = \frac{\Delta S_v^c}{RT} dT, \quad (3.63)$$

в интегральной форме:

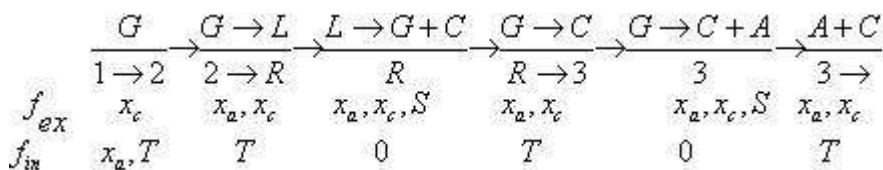
$$d \ln \frac{x_c^G}{x_c^L} = \frac{\Delta S_v^c}{R} \ln \frac{T}{T_v^c}, \quad (3.64)$$

где x_c^G, x_c^L - мольные доли компонента с в газовой и жидкой фазе. Поскольку T_v^c - температура кипения компонента с - выше температур диапазона T (T_2-T_R), газ содержит меньше компонента с, чем жидкость.

При достижении T_R (точка R) в условиях отвода тепла в системе происходит реакция исчезновения расплава с образованием равновесия твердая фаза - газ. Эта реакция протекает невариантно вплоть до исчезновения расплава, когда в системе остается двухфазовая ассоциация G+C и возможно моновариантное понижение температуры без изменения фазового состава. Рассмотренная реакция $L \rightarrow G+C$ носит название **реакции ретроградного кипения**, соответственно R, T_R - точка и температура ретроградного кипения. Само явление ретроградного кипения, т.е. превращение жидкости в газ при понижении температуры - важная особенность систем летучий - соль. Используя свойства барицентрических координат для точки R, легко определить составы системы, жидкости и газа, их относительные количества и относительные изменения составов при ретроградном кипении.

Дальнейшее понижение температуры вызовет некоторую десублимацию системы G+C, а при T_Y^{A+C} - "эвтектоидное" осаждение из газа A+C вплоть до полного исчезновения его с переходом к ассоциации твердых фаз A+C.

На сечении p_2 показано изменение фазовых соотношений при остывании фигуративного состава, заданного точкой 1. Эти изменения хорошо видны из диаграммы и мы запишем их краткой формулой, обозначая при этом факторы состояния системы:



Отметим два невариантных состояния - состояние ретроградного кипения и эвтектидного осаждения из газа (состава, отвечающего точке Y) твердых фаз А и С.

Т-х диаграмма, отвечающая сечению при давлении p_3 , имеет наиболее сложное строение. Изобара p_3 на Т-р проекции (рис.3.166) пересекает моновариантные линии C_cL_c , L_cC , LGC , снова GCL , G_aA , GLA и LAC . Нанесем на Т-х диаграмму (рис.3.167, p_3) температуры соответствующих пересечений. Строим диаграмму начиная с высокотемпературной части. Верхняя часть диаграммы, включая точку ретроградного кипения R, аналогична высокотемпературной части сечения p_2 . Однако, при понижении температуры поле G+C в сечении p_3 ограничено повторным пересечением трехфазовой кривой GLC с образованием невариантного состояния, в котором происходит сжижение газа, и в результате реакции его с твердой фазой образуется существенно водный расплав (или рассол) с содержанием в нашем примере 25% с и 75% а. Состав газа существенно богаче летучим а (85% а в нашем случае). Невариантная реакция $G+C \rightarrow L$ протекает до исчерпания с (в узком диапазоне составов для фигуративной точки от N^G до N^L) или газа (при составах от N^L до N^C).

Ниже по температуре точки N в сечении наблюдается еще два невариантных состояния: при пересечении трехфазовой кривой $G=A+L$ и трехфазовой эвтектики $L \rightarrow A+C$. Нанеся соответствующие конноды и точки, сообразуясь с относительным содержанием а и с в газовой, жидкой фазе и эвтектике, а также линии ликвидуса и состава газа (в равновесии с А и L) получим полную схему Т-х диаграммы изобарического сечения p_3 . Это сечение характеризует небольшую область Т-р-х диаграммы и более подробное рассмотрение его мы опустим.

Наиболее представительным для Т-р-х диаграммы летучий - соль является Т-х изобарическое сечение p_4 . Оно охватывает значительную и наиболее интересную часть диаграммы. От высоких температур к более низким в сечении представлены равновесия кипения компонента с ($G_c=L_c$), плавление компонента с ($L_c=C$), дважды пересекаемое трехфазовое равновесие GLC (точка R - ретроградного кипения $L \rightarrow G+C$ и N - конденсация $G+C \rightarrow L$) кипения ($G_a=L_a$) и плавления ($L_a=A$) компонента а, и эвтектика системы ($L=A+C$). Нанесем на Т-х диаграмму соответствующие невариантные точки и конноды и проведем линии моновариантных равновесий.

От точек T_b^c и T_m^c к невариантной точке R проходят линии равновесия газа и расплава (рассчитываемые по уравнению Ван-дер-Ваальса) и линия ликвидуса С (определяемая уравнением Шредера). В точке R происходит невариантная реакция ретроградного кипения жидкость $\rightarrow$ газ + твердая фаза С. Для этого состояния свободная энергия равна нулю $\Delta G_R = 0$, а уменьшение энтальпии равно $\Delta H_R = T_R[(S_R^G + S_R^C) - S_R^L]$, которое лучше записать, выражая изменение количества фаз: $\Delta H_R = T_R[(x^G S_R^G + x^C S_R^C) - x^L S_R^L]$. По исчерпании L система становится моновариантной с двухфазовой ассоциацией газ + твердая фаза (G+C). Кривая состава газа ($R^G \rightarrow N^G$) отражает уменьшение содержания компонента с в газе при понижении температуры и описывается уравнением, имеющим вид уравнения Шредера $d \ln x_c^G = (\Delta S_v / RT) dT$, где x_c^G - мольная доля с в газе.

При температуре T_N - второе пересечение трехфазовой кривой (А) GLC, но уже с обратной реакцией конденсации газа и растворением в образующейся жидкости некоторого количества твердой фазы С (газ + твердое $\rightarrow$ жидкость). Реакция также невариантна: $\Delta G_N = 0$, $\Delta H_N = T_N[x^L S_N^L - (x^G S_N^G + x^C S_N^C)]$, и протекает вплоть до образования определенного (x^L) количества жидкости. Дальнейший отвод тепла от системы вызовет понижение температуры и распад невариантной трехфазовой ассоциации на две двухфазовые: первая существенно водная G+L и вторая водно-солевая

L+C. Поле устойчивости первой ассоциации ограничивается точкой кипения (T_b^a) летучего. Вторая ассоциация ограничена эвтектикой $L \rightarrow A+C$.

Проследим теперь фазовые изменения при повышении температуры для фигуративного состава, заданного точкой 1. Эта точка расположена в области солидуса, состав ее представлен двухфазовой ассоциацией A+C, которая моновариантна ($n = k + 1 - r = 2 + 1 - 2 = 1$) и сохраняется при повышении температуры до точки 2. Точка 2 расположена на конноде эвтектики и при постоянной T_E , при подводе тепла к системе происходит выплавление эвтектики $A+C \rightarrow L$. Если летучий (A) H_2O , то состав эвтектики существенно водный (79% H_2O). Такие водно-солевые эвтектики в специальной литературе обычно называют эвтоникой (эвтоническая точка, эвтонический состав, эвтоническая температура и т.д.) В некоторых конкретных случаях мы также будем использовать этот термин, но в основном предпочтительный и более общий - эвтектика. Эвтектическое состояние для состава 2 сохраняется до полного выплавления фазы A. После этого система становится моновариантной (фазы L и C) и при нагревании происходит плавление фазы C (точнее растворение, поскольку жидкость - состав ее показывает кривая EN^L - сложена в основном летучим компонентом а). При температуре, отвечающей точке 3, фиксирующей низкотемпературное пересечение трехфазовой кривой (A) GLC, происходит неинвариантное кипение жидкости $N^L \rightarrow N^G + N^C$ вплоть до полного исчезновения жидкости. Выше по температуре между точками 3 и 4 существует моновариантная ассоциация газ + твердая фаза C. При температуре точки 4 - высокотемпературное пересечение трехфазовой кривой - точка, названная нами выше точкой ретроградного кипения. При подходе к этой точке со стороны более низких температур реакция протекает обратно ретроградному кипению $G+C \rightarrow L$ и может быть обозначена, как "ретроградная" конденсация. Обратим внимание на существенные различия состава жидкости в точках N^L и R^L . В точке R^L жидкость представляет расплав твердой фазы C или, иначе говоря, солевой расплав, насыщенный в большинстве изученных систем водой, как летучим компонентом. В точке N^L жидкость - водный раствор, содержащий компонент с в соответствии с его растворимостью при данных T и p. В каждой из реальных систем составы жидкостей в точках R^L и N^L специфические (т.е. присущие только этой системе), однако различие в составах R^L и N^L обычно более существенное, чем это показано на схеме. После конденсации, при повышении температуры заданный фигуративный состав попадает в поле G+L, где по мере повышения температуры происходит выкипание жидкости. Состав газа при этом меняется по кривой R^G-5^G , состав жидкости - по линии R^L-5^L . Сопряженная пара кривых R^G-5^G и R^L-5^L описывается, как было показано выше, уравнением Ван-Лаара. После точки 5^G заданный фигуративный состав будет существовать в виде гомогенной газовой фазы.

Изобарическое сечение p_5 пересекает пять моновариантных линий. В краевой системе с линия кипения компонента с и линия плавления фазы с образуют на T-x диаграмме неинвариантные точки кипения T_v^c и плавления T_m^c . В краевой системе а, аналогично, существуют точки кипения T_v^a и плавления T_m^a . Наконец, в бинарной системе пересечение эвтектической линии указывает нам температуру эвтектики T_E , изотерма которой образует неинвариантную конноду $A+C \rightarrow L_E$. Состав эвтектики сильно сдвинут в сторону легкоплавкого компонента а. В большинстве систем существенно заметнее, чем показано нами для наглядности на схеме (E: 75% а, 25% с). Соединив эвтектическую точку E с T_m^A и T_m^C получим обычную диаграмму плавкости бинарной системы, подробно рассмотренную выше. Для построения полного сечения осталось рассмотреть равновесие газ = расплав. Нам известны точки кипения чистых компонентов, где составы жидкости и пара совпадают. В бинарной системе от точки A к точке C пройдут две кривые, описываемые уравнением Ван-Лаара. Верхняя - отражающая состав пара, равновесного с жидкостью, ее можно обозначить, как кривую конденсации. Нижняя кривая обозначает

состав жидкости - кривая кипения. Мы уже неоднократно отмечали, что из уравнения Ван-Лаара (3.60), или, более строго, из уравнения Ван-дер-Ваальса (3.61), непосредственно вытекает первый закон Коновалова (иногда его называют законом Гиббса-Коновалова): газовая фаза будет всегда содержать больше легколетучего и легкоплавкого компонента, чем равновесная с газом жидкая фаза. Заметим, что равновесиям газ = жидкость посвящена обширная физико-химическая и термодинамическая литература, интересующиеся могут получить в ней дополнительные сведения: о законах Коновалова, законах Вревского, о строении сложных диаграмм неидеальных растворов.

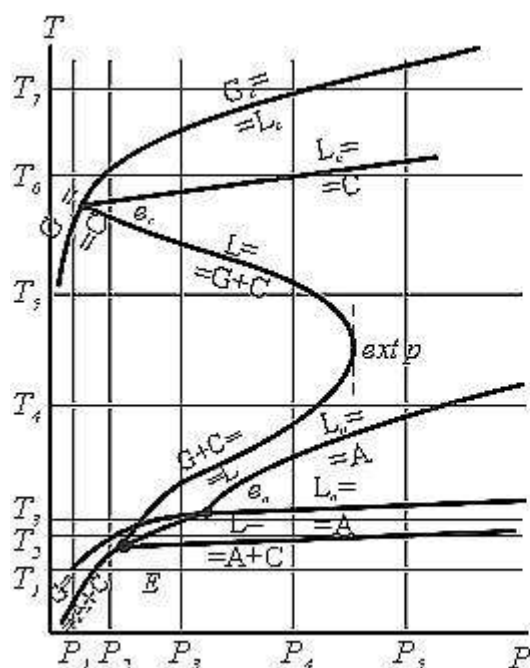


Рис. 3.166. T - p проекция бинарной диаграммы летучий - соль (без критических явлений) с нанесенными изотермическими и изобарическими сечениями $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ и $p_1 < p_2 < p_3 < p_4 < p_5$

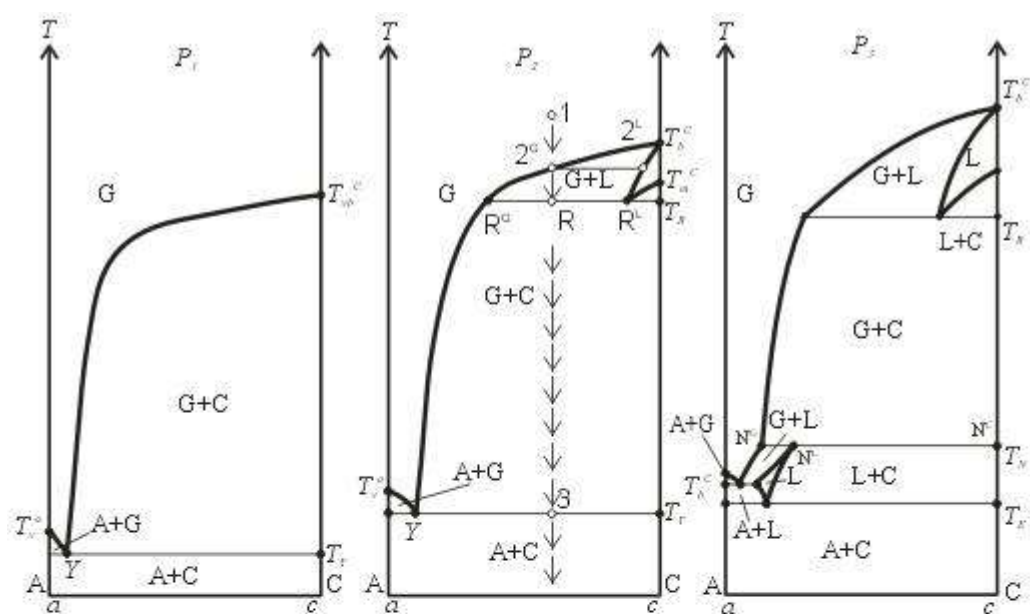
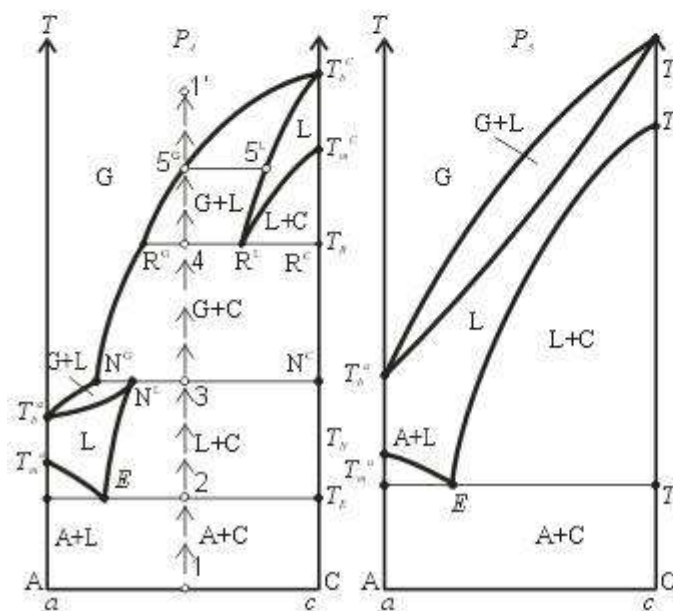


Рис. 3.167. Изобарические сечения $p_1 < p_2 < p_3 < p_4 < p_5$ T - p - x диаграммы летучий T_c (а) - соль (с) без критических явлений.



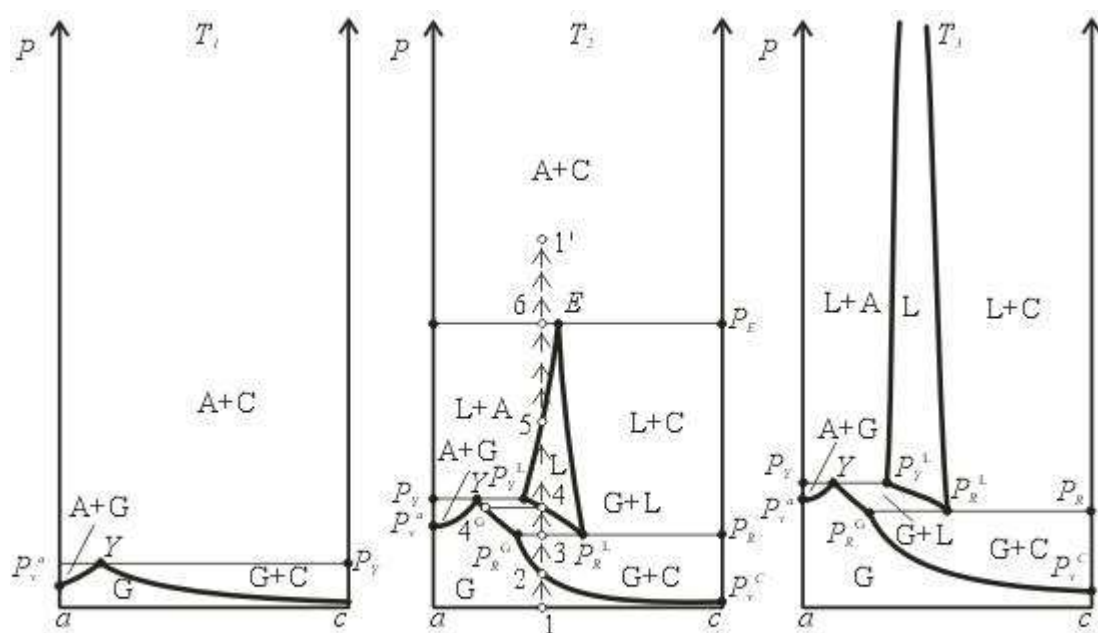


Рис. 3.168. Изотермические сечения $T_1 < T_2 < T_3$ T - p - x диаграммы летучий (а) - соль (с) без критических явлений.

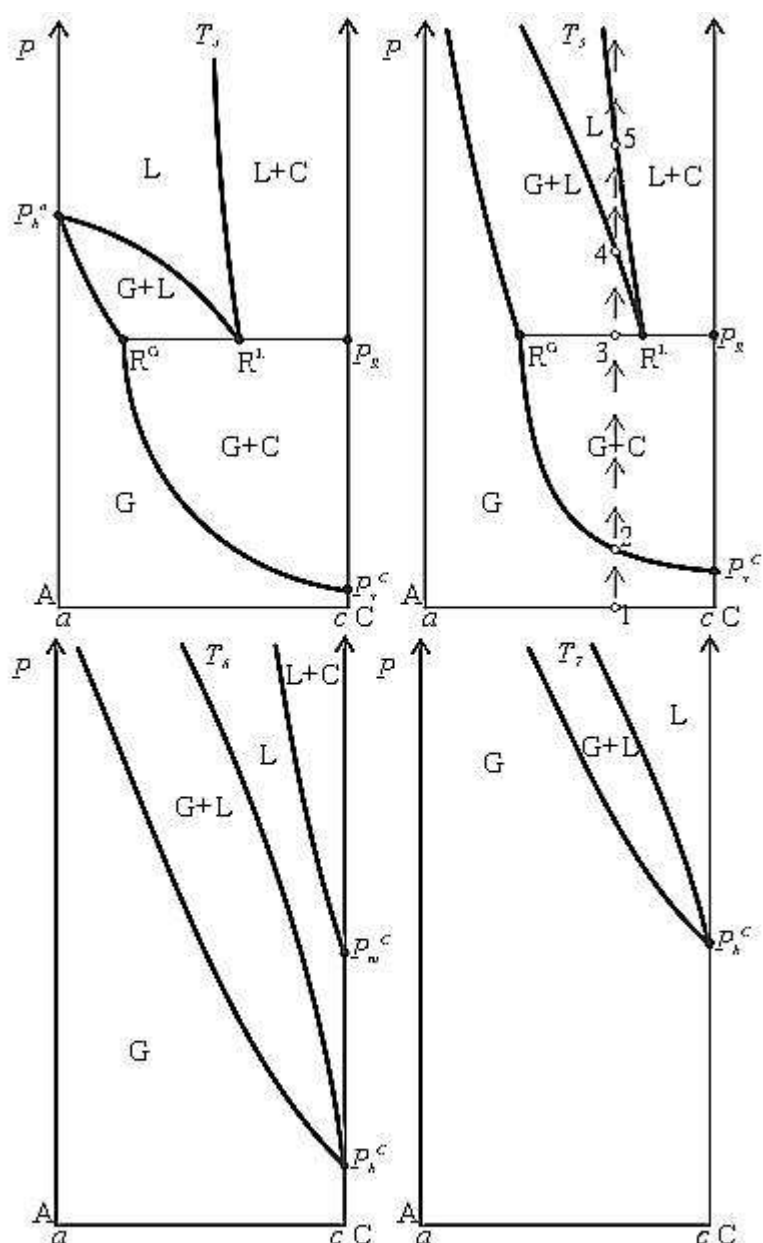


Рис. 3.169. Изотермические сечения $T_4 < T_5 < T_6 < T_7$ T - p - x диаграммы летучий (а) - соль (с) без критических явлений.

Рассмотрим теперь изотермические p - x диаграммы системы летучий - соль. На рис.3.166 T - p проекции системы проведено семь изотермических сечений, причем $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$. Построение p - x сечений производится точно так же, как и изобарических. Проводим на T - x диаграмме линии, отвечающие выбранным T_1, T_2, T_3, T_4 и T_5 . Снимаем с T - p диаграммы координаты p , отвечающие каждому из пересечений моновариантных линий и переносим их на p - x диаграммы.

Рассмотрим последовательно изотермические сечения диаграммы. Они проведены на рис.3.168 и 3.169. При наименьшей температуре (T_1 , рис.3.168) существуют только равновесия твердых фаз А и С с газом. Кривые сублимации фаз С и А сходятся в "эвтектоидной" точке (Y) сублимации смеси фаз. Повышение давления вызывает, естественно, конденсацию твердых фаз из газа. Соответствующая зависимость термодинамически обосновывается обычным способом. Например, для фазы С: $\mu^C = \mu_c^G$, $d\mu^C = d\mu_c^G$. Для изотермических условий подставляем значения $d\mu$:

$$V^C dp = V_c^G dp + RT \ln a_c^G \quad (3.65)$$

$$\text{откуда} \\ d \ln a_c^G = -\frac{V_c^G - V^C}{RT} dp \quad (3.66)$$

$$\text{или} \\ d \ln x_c^G = -\frac{V_c^G - V^C}{RT} dp - d \ln \gamma_c^G \quad (3.67)$$

$$\text{и для идеальных условий} \\ d \ln x_c^G = -\frac{V_c^G - V^C}{RT} dp \quad (3.68)$$

Поскольку объем компонента с в газовой фазе (V_c^G) всегда больше объема твердой фазы С (V_c), увеличение давления вызывает конденсацию компонента с. Форма кривой конденсации (см. все сечения) зависит от относительных значений объемов при данных Т и р.

Изотермическое сечение T_2 имеет более сложное строение. Оно пересекает по мере увеличения давления кривую сублимации компонента с: $G \rightarrow G+C$, трехфазовую кривую $L \rightarrow G+C$, кривую сублимации легколетучего компонента а: $G \rightarrow G+A$, кривую конденсации бинарной системы $G \rightarrow L+A$, и пересечение эвтектической линии $L \rightarrow A+C$. Перенесем неинвариантные точки (в простых системах) и неинвариантные трехфазовые конноды (в бинарных системах) GLC, GLA и LAC. На трехфазовых коннодах важно правильно расставить точки составов G и L. Очевидно, что состав газа всегда будет расположен ближе к вершине А, т.е. более обогащен летучим а по сравнению с жидкостью, но сопоставлять точки в различных изотермических сечениях следует, опираясь на Т-х и р-х проекции (см. рис.3.166) и физический смысл изменения составов в зависимости от Т и р, по возможности отразив эти изменения составов (заметим, что вертикальный масштаб на сечении T_2 для ясности схемы на отрезке p_R - p_Y несколько увеличен по сравнению с Т-р проекцией). Сообразуясь также с Т-р зависимостями растворимости а и с в газе и жидкости проводим моновариантные линии. Соединим p_v^C с p_R^G и p_R^G с Y (точкой эвтектоидной сублимации), p_v^A с Y, и наконец, треугольник p_R^L - p_Y^L -Е ограничит нам дивариантное поле жидкости. Остальные поля - двухфазовые, кроме гомогенного поля G, расположенного при малых р и расширяющегося в области составов, обогащенных летучим а.

Термодинамическое описание равновесий А-Г и С-Г мы уже разобрали. На равновесии G-L остановимся несколько ниже. Равновесия А+L и С+L описываются уравнениями, сходными уравнениями Шредера, но только в зависимости от р. Так же, как и для равновесий G-С, но уже для сосуществующих L_c -С будем иметь $\mu^C = \mu_c^L$, $d\mu^C = d\mu_c^L$, и подставляя $d\mu$ для изотермических условий:

$$V_c^L dp + RT d \ln a_c^L = V^C dp$$

и симметрично уравнениям (3.58-3.60) получим:

$$d \ln a_c^L = \frac{V^C - V_c^L}{RT} dp = -\frac{V_c^L - V^C}{RT} dp \quad (3.69)$$

$$\text{или} \\ d \ln x_c^L = -\frac{V_c^L - V^C}{RT} dp - d \ln \gamma_c^L \quad (3.70)$$

и при идеальных условиях:

$$d \ln x_c^L = -\frac{V_c^L - V^C}{RT} dp \quad (3.71)$$

Поскольку объем компонента в расплаве (V_c^L) больше, чем твердой фазы V_c , то увеличение давления уменьшает содержание компонента c в расплаве.

Рассмотрим теперь изменение фазовых соотношений при кристаллизации вследствие увеличения давления на примере фигуративного состава, заданного точкой 1. От точки 1 до точки 2 - однофазовое поле газа. Согласно правилу фаз $n = k + 1 - r = 2$ система дивариантна (один экстенсивный параметр, например $f_{ex}=x_c$, два интенсивных: $f_{in} - p$ и x_a). От точки 2 до точки 3 - двухфазовое состояние: два экстенсивных параметра - x_c , определяющих количество фазы C , и x_a , определяющей количество газа G , один интенсивный - p . Система моновариантна: увеличение давления вызывает перемещение общего состава из точки 2 в точку 3, состав газа при этом изменяется по кривой $2-p_R^G$. В точке 3 система оказывается в невариантном состоянии (пересечение T_2 трехфазовой кривой GLC, рис. 3.168). Для состава 3 невариантная (при постоянном давлении) реакция $G+C \rightarrow L$ протекает до полного растворения фазы C в возникающем расплаве (очевидно, что если бы точка исходного состава проектировалась на невариантную конноду между точками p_R^L и p_R ($x_c=1$), то реакция заканчивалась бы исчезновением газа в системе). Нонвариантное состояние описывается тремя экстенсивными параметрами f_{ex} : x_a , x_c и V . Термодинамические соотношения $\Delta G = 0$, $\Delta G = \Delta F - (p\Delta V) = 0$, $\Delta F = -p_R\Delta V = -p_R [x^L V^L - (x^G V^G + x^C V^C)]$.

После полного растворения C система становится моновариантной $G+L$, и при увеличении давления общий состав перемещается из точки 3 в точку 4, состав газа изменяется по кривой $p_R^G-4^G$, состав жидкости - по кривой $p_R^L \rightarrow 4$. Выше по давлению точки 4 система находится в состоянии гомогенного расплава, состав которого может быть задан мольным количеством любого из компонентов. В точке 5 из расплава начнет кристаллизоваться фаза A . Состав системы изменяется от точки 5 до точки 6. Состав расплава - по кривой 5-Е, уравнения которой выражают зависимость ликвидуса от давления и приведены выше (3.61 - 3.63). Кристаллизация в системе закончится в точке 6, представляющей эвтектику при данном давлении (p_E). В этой точке происходит обычная эвтектическая кристаллизация $L \rightarrow A+C$ при данных постоянных p (p_E) и T (выбранное изотермическое сечение T_2).

Изотермическое сечение T_3 , расположенное чуть выше по температуре сечения T_2 , отличается только тем, что в рассмотренном диапазоне давлений линии ликвидусов фаз A и C не образуют эвтектическую точку: эвтектика при T_3 расположена при более высоких давлениях.

Еще четыре изотермических сечения T_4 , T_5 , T_6 и T_7 (см. рис.3.169) характеризуют более высокотемпературную часть T - p диаграммы летучий (а) - соль (с). Общим для всех сечений являются значительные области двухфазовых равновесий газ - расплав. Поведение моновариантных линий конденсации (состав газа) и кипения (состав жидкости) в зависимости от давления определяется аналогично тому, как выводилось уравнение Ван-Лаара, но только теперь для зависимости x от p . При постоянной температуре из равенства химических потенциалов $\mu_c^G = \mu_c^L$ и их дифференциалов $d\mu_c^G = d\mu_c^L$ следует $V_c^G dp + RT \ln a_c^G = V_c^L dp + RT \ln a_c^L$. Откуда:

$$d \ln \frac{a_c^G}{a_c^L} = - \frac{V_c^G - V_c^L}{RT} dp \quad (3.72)$$

$$d \ln \frac{x_c^G}{x_c^L} = - \frac{V_c^G - V_c^L}{RT} dp - d \ln \frac{\gamma_c^G}{\gamma_c^L}, \quad (3.73)$$

или

$$d \ln \frac{x_c^G}{x_c^L} = - \frac{V_c^G - V_c^L}{RT} dp. \quad (3.74)$$

и для идеальных растворов

Поскольку объем компонента с в газовой фазе (V_c^G) всегда больше, чем в расплаве (V_c^L), то из (3.72-3.74) следует, что содержание компонента с в газовой фазе всегда меньше, чем в расплаве, и по мере увеличения давления содержание компонента "с" в газовой фазе и расплаве уменьшается. Для более полной характеристики фазовых соотношений в более сложных системах (где $V=f(x)$) используют уравнения Ван-дер-Ваальса: из (3.25) при $T=\text{const}$ следует:

$$\frac{dx}{x(1-x)} = - \frac{V^G - V^L - (x^G - x^L) \frac{\partial V}{\partial x}}{RT(x^G - x^L)} dp, \quad (3.75)$$

однако отмеченные принципиальные зависимости достаточно наглядно выступают и в приведенных выше уравнениях (3.72-3.74). В соответствии с этими зависимостями на p - x сечениях T_4 - T_7 проведены моновариантные линии конденсации (состав газа) и кипения (состав расплава).

Подставив в уравнения (3.72-3.74) $x_c=1-x_a$ получим обратные соотношения для компонента а: газовая фаза всегда более богата летучим и легкоплавким компонентом, который обладает большей упругостью пара (что наглядно видно на изотермических сечениях T_2 , T_3 , рис.3.168, и T_4 , рис. 3.169, где p_v^A всегда больше p_v^C). Отметим, что именно через упругость пара принято во многих учебниках по физической химии выражать первый закон Коновалова.

Приведенные на рис.3.169 четыре изотермических p - x сечения сравнительно просты топологически и не требуют детального рассмотрения. Сечение T_4 и T_5 объясняет то, что они проходят через трехфазовую кривую GLC. Различие между ними состоит в том, что при T_4 достигается точка кипения легколетучего компонента (p_b^a) и поле газовой фазы ограничено по давлению этой точкой. При температуре T_5 давление летучего компонента столь велико, что поле газа не ограничено в принятом диапазоне давлений. Ниже, в виде схемы показана последовательность кристаллизации при увеличении давления в сечении T_5 для фигуративного состава 1, охватывающего наибольшее число фазовых переходов:

$$\frac{G}{1 \rightarrow 2} \rightarrow \frac{C \rightarrow G}{2 \rightarrow 3} \rightarrow \frac{C+G \rightarrow L}{3} \rightarrow \frac{L \rightarrow G}{3 \rightarrow 4} \rightarrow \frac{L}{4 \rightarrow 5} \rightarrow \frac{L \rightarrow C}{5 \rightarrow}$$

Изотермические p - x сечения T_6 и T_7 (см. рис.3.169) расположены выше (по температуре) трехфазовой кривой и характеризуют при T_6 зависимость от давления ликвидуса фазы С и двухфазовое равновесие кипения (L) - конденсации (G). При самой высокой температуре

(сечение T_7) в системе существуют только газ, жидкость и область двухфазового равновесия (G+L) между ними. Твердые фазы отсутствуют при этих T и p во всем диапазоне составов. Рассмотренные выше диаграммы (T - p - x , T - x и p - x) используются в качестве модельных для системы летучий (обычно вода) - соль. К этому типу относятся многие экспериментально изученные системы вода - хлориды (Na, K, Ca, Mg, Li и др.), вода - гидроокиси (K, Na, Rb, Cs и др.), вода - фториды (K, NH₃) и другие. Однако экспериментальные данные даже по хорошо изученным системам (H₂O-NaCl, H₂O-KCl) ограничены наиболее показательными равновесиями. Обычно это T - p - x координаты трехфазовых кривых (GLC) и координаты LC кривых растворимости в водной части системы (равновесия EN^L сечения T - x - p_3 , p_4 , низкотемпературная часть p_5 , см. [рис.3.167](#)), иногда данные T - x равновесия газ - водный раствор также в низкотемпературной части систем.

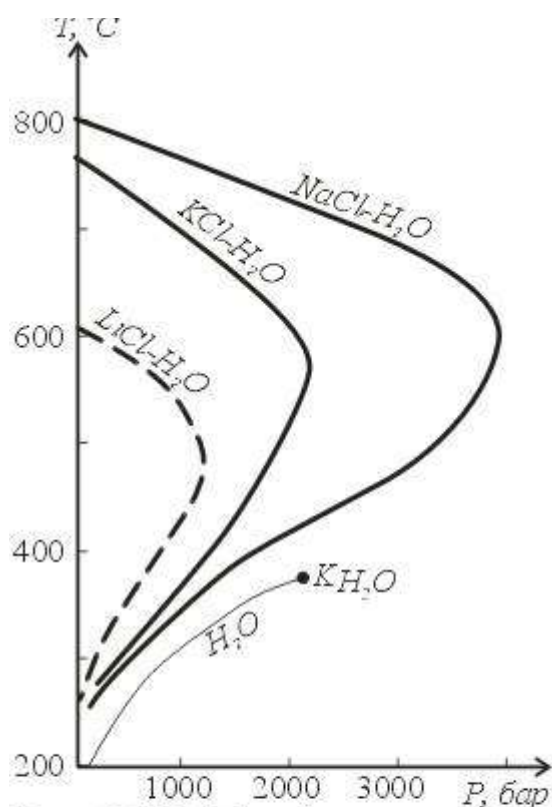


Рис. 3.170. Трехфазовые кривые (A) GLC для систем $NaCl-H_2O$, $KCl-H_2O$ по детальным экспериментальным исследованиям, для системы $LiCl-H_2O$ - по отдельным оценочным определениям М.И.Равича и В.М.Валяшко.

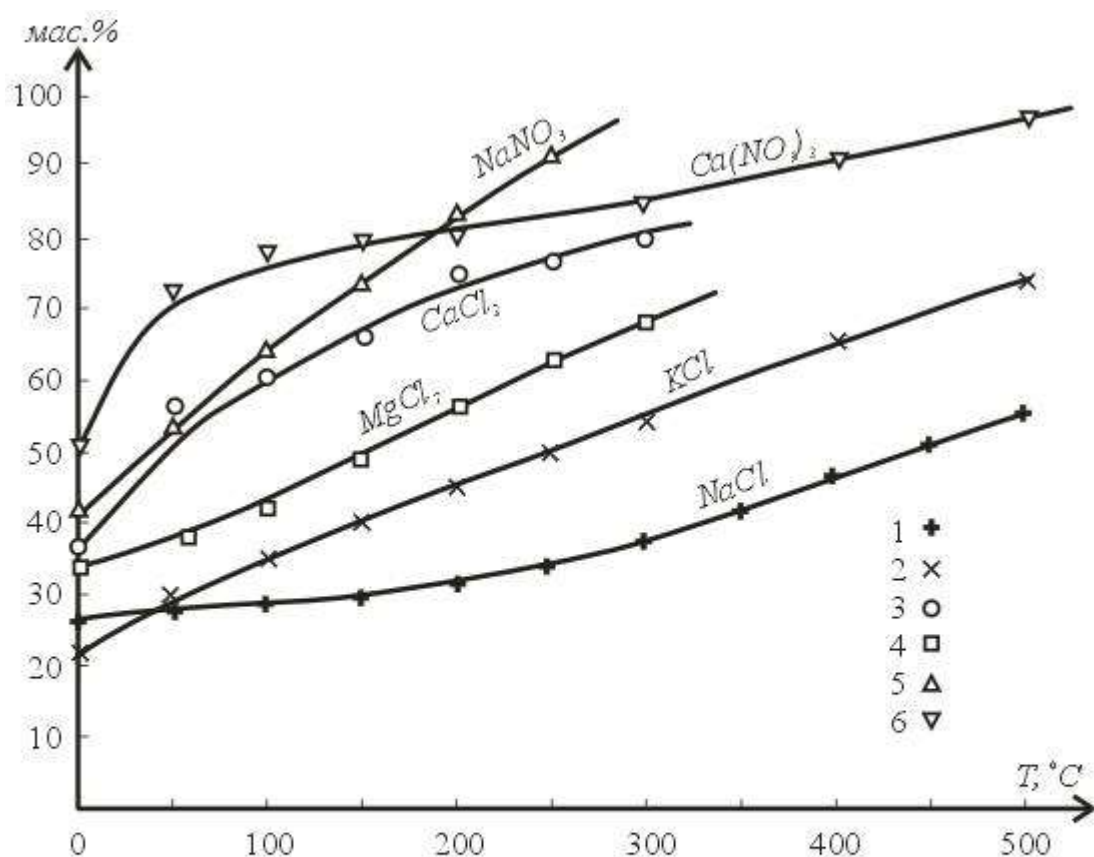


Рис. 3.171. Кривые растворимости некоторых водно-солевых систем. Условные обозначения: 1 - NaCl , 2 - KCl , 3 - CaCl_2 , 4 - MgCl_2 , 5 - NaNO_3 , 6 - $\text{Ca(NO}_3)_2$. Равновесие водный раствор - твердая фаза.

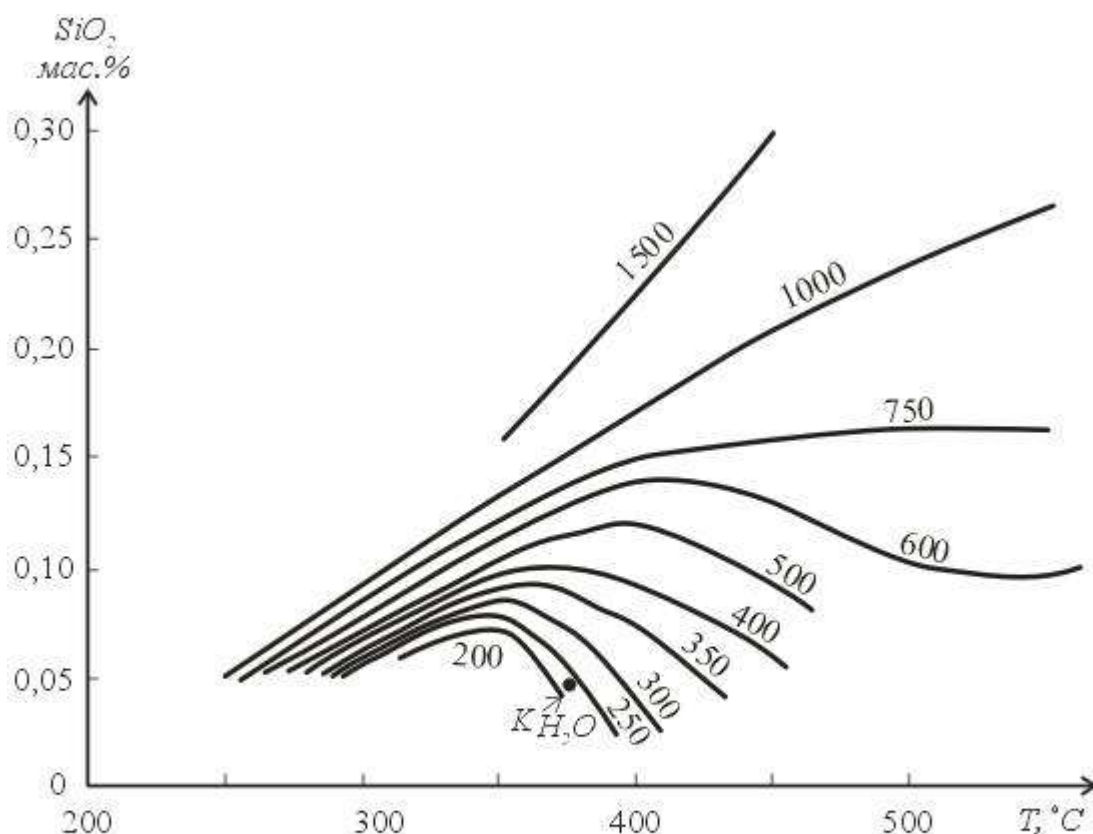


Рис. 3.172. Изобары растворимости кварца в воде по данным Г.Кеннеди. Давление обозначено цифрами. Показано положение критической точки воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$).

В качестве примера реальных диаграмм на рис.3.170 показано положение трехфазовых кривых GLC (проекция на Т-р плоскость) для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$, по данным М.И.Равича и В.М.Валяшко. Для наиболее интересных применительно к геологическим процессам систем $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ имеются достаточно полные данные по составам газа и жидкости при различных значениях Т-р трехфазовой кривой. Эти данные, а также обширные сведения по растворимости можно найти в справочной литературе (см. справочники по растворимости солевых систем). На рис.3.171 в качестве примера (и для сравнения с системами II типа) приведены данные по растворимости некоторых солевых систем.

Рассмотренные в этом разделе диаграммы представляют простейший тип бинарных систем. Главные усложнения, с которыми приходится считаться при анализе природных систем, состоят в следующем. Существование бинарных соединений, представленных крайними компонентами системы, например, $\text{NaPO}_3-\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (А) или $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_6-\text{H}_2\text{O}$ (В). В первой системе соединение плавится конгруэнтно, соответственно система имеет две эвтектические точки и на Т-р проекции кроме них три однокомпонентные неинвариантные точки с соответствующими моновариантными кривыми (G-L, L-S и G-S), две трехфазовые кривые с максимумом давления и другие кривые, присущие диаграммам с летучими (в зависимости от Т, р координат точек фазовых переходов однокомпонентных систем строение Т-р проекций и Т-х ир-х сечений может быть достаточно сложным).

Еще более сложную топологию имеют диаграммы системы В, где бинарное соединение ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) плавится (или растворяется) инконгруэнтно. Как отмечалось выше, для систем с летучий-соль обычно имеется ограниченное число экспериментальных данных. Еще меньше их для систем с соединениями. Поэтому построение диаграмм состояния таких систем требует существенных усилий, выходящих за рамки даже повышенных учебных программ. Общая сводка возможных топологических схем пока еще отсутствует в литературе и заинтересованный читатель может попробовать свои силы в этом направлении.

Т-р-х диаграмма бинарной системы с критическими явлениями

Большинство систем силикат - летучий (H_2O) относится ко второй группе водно-солевых систем, в которых при повышении температуры обязательно наступают критические явления. Они обусловлены тем, что силикаты представляют труднорастворимые соли, и хотя присутствие их в растворе повышает критическую температуру раствора, растворимость оказывается недостаточной, чтобы воспрепятствовать вскипанию раствора и обеспечить непрерывный переход раствора в расплав (как это наблюдается в водно-солевых системах I типа). Признаком систем второй группы является уменьшение растворимости в каком-то интервале возрастающих температур. Аномальное поведение растворимости фиксирует надкритические и "околокритические" состояния в системе. Для иллюстрации этих соотношений на рис. 3.172 приведена диаграмма растворимости кварца в воде при различных температуре и давлении. Давление обозначено цифрами на соответствующих изобарах растворимости. Анализируя диаграмму растворимости SiO_2 (рис. 3.172) и сравнивая ее с кривыми растворимости в водно-хлоридных системах (рис. 3.171), отметим следующее, главное. Для легко растворимых солей (3.171) повышение температуры вызывает увеличение концентрации солей в растворе вплоть до чистого расплава соли. В системах с трудно растворимыми соединениями, каким является SiO_2 , положительная зависимость растворимости от температуры во всем интервале температур наблюдается только при достаточно высоких давлениях - 1000 бар и более, т.е. в условиях, при которых вода сохраняет свойства жидкости и при высоких температурах. При более низких давлениях кривая растворимости (см. на рис. 3.172 изобару 600 бар) приобретает характерный S-образный вид: при низких температурах она имеет положительный наклон, при околокритических значениях - имеет максимум и затем растворимость падает тем существенней, чем ближе изобара растворимости к критической. При дальнейшем повышении температуры изобары растворимости проходят через минимум и снова приобретают положительный наклон. На экспериментальной диаграмме Г.Кеннеди это хорошо видно лишь для изобары 600 бар, для меньших давлений исследованы только область максимума и отрицательный наклон изобар, фиксирующих переход к надкритическому состоянию.

Рассмотрим топологию и физико-химические особенности диаграмм летучий (А) - труднорастворимая твердая фаза (В) подробнее, используя Т-р-х проекции, изотермические и изобарические сечения, подобно тому, как это было сделано для систем I типа. Системы II типа - с критическими явлениями - в геохимической и петрологической литературе нередко называют силикат (В) - летучий (А), подразумевая в качестве летучего H_2O), хотя конечно критические явления наблюдаются и в других водно-солевых системах, в системах с другими летучими. Просто для понимания процессов магматизма первостепенное значения имеет модельная система силикат или алюмосиликат - вода.

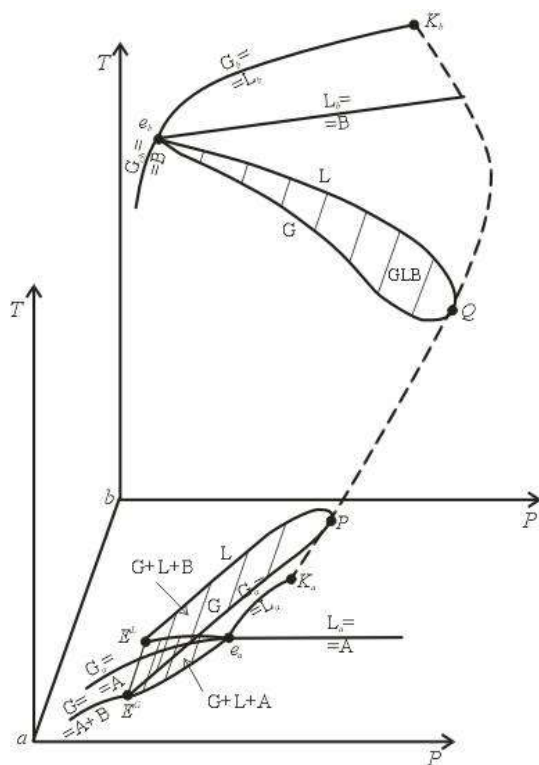


Рис. 3.173. Пространственная T - p - x диаграмма системы силикат (b) – летучий (a) с критическими явлениями. k_a, k_b – критические точки компонентов a и b ; P, Q – нижняя и верхняя критические точки в бинарной системе. Пунктир – критическая кривая. Остальные обозначения обычные.

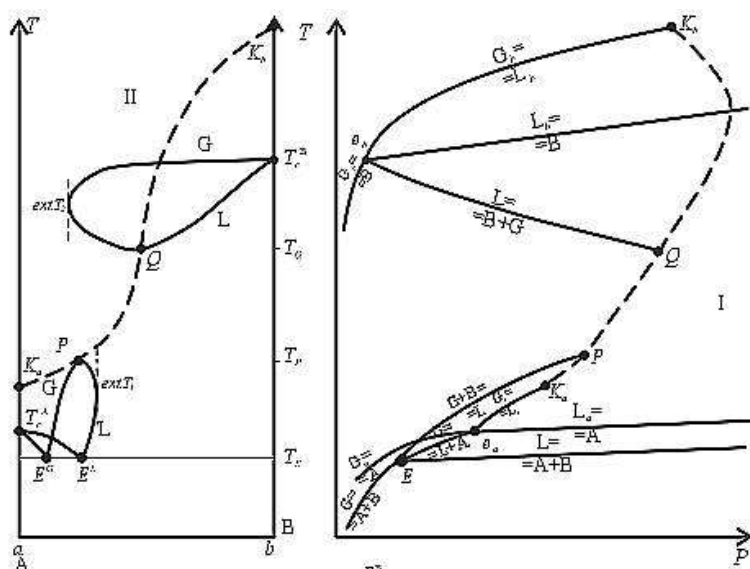


Рис. 3.174. T - p (I), T - x (II) и p - x (III) проекции бинарной системы силикат (B) – летучий (A) с критическими явлениями. $ext T_1, ext p_1$ – экстремумы составов по температуре и давлению на кривой жидкости, $ext T_2, ext p_2$ – экстремумы составов по температуре и давлению на кривой газа. Остальные условные обозначения те же, что и на рис. 3.173.

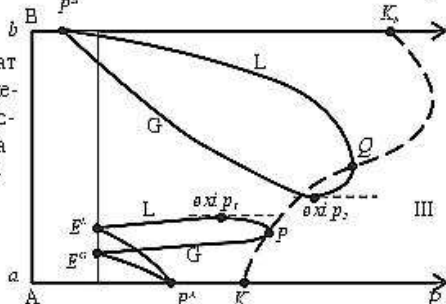
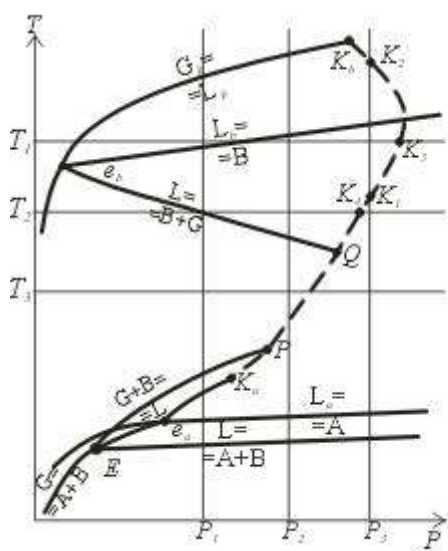


Рис. 3.175. T - p проекция бинарной системы силикат (B) – летучий (A) с критическими явлениями. p_1, p_2, p_3 – изобарические сечения, T_1, T_2, T_3 – изотермические сечения, рассмотренные ниже. P, Q – критические точки в бинарной системе. k_a, k_b – критические точки чистых компонентов, k_1, k_2, k_3, k_4 – пересечение критической кривой $k_a k_b$ изобарическим (p_3) и изотермическими (T_1, T_2) сечениями.



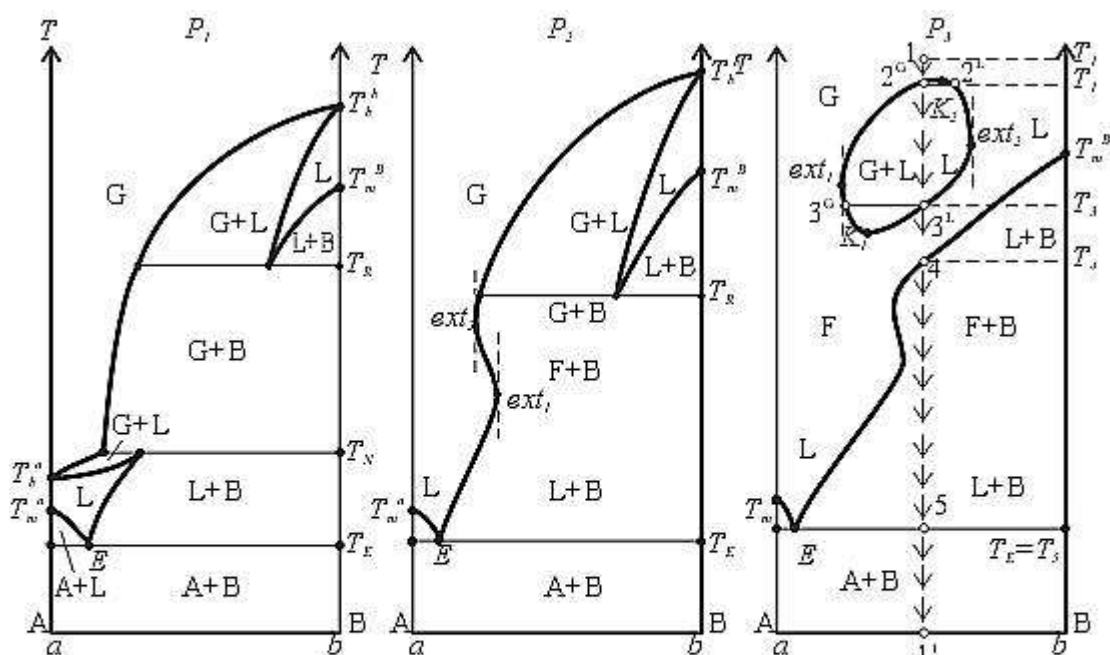


Рис. 3.176. Изобарические T - x сечения (p_1), (p_2), (p_3) – диаграммы бинарной системы с критическими явлениями (положение сечений см. на рис. 3.175). Условные обозначения те же. Объяснение в тексте.

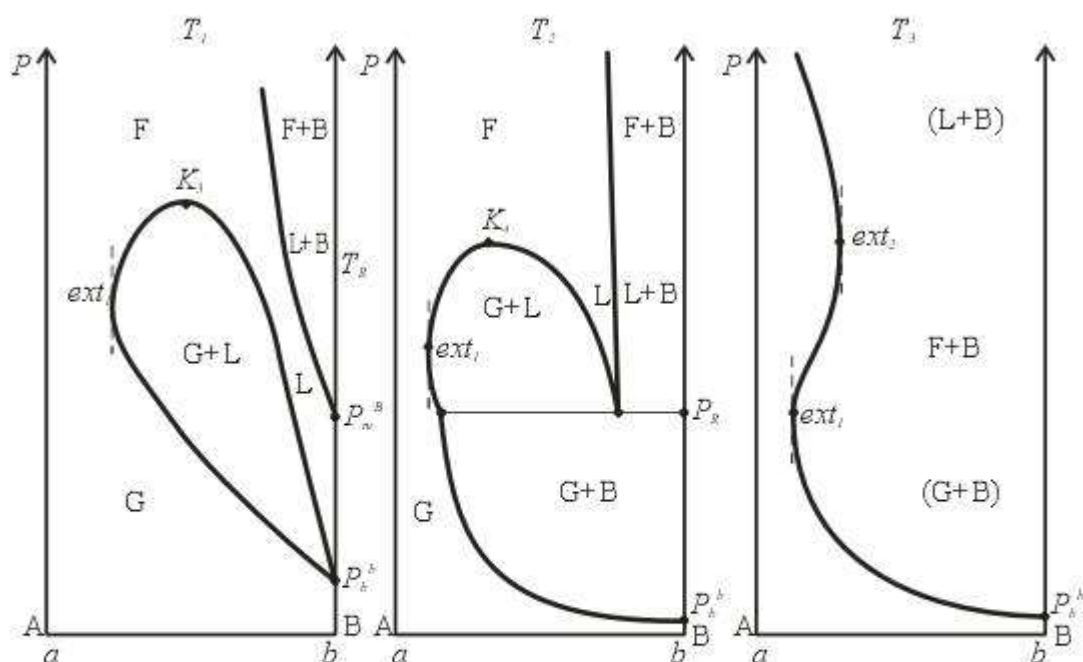


Рис. 3.177. Изотермические p - x сечения (T_1 , T_2 , T_3) бинарной системы силикат - летучий с критическими явлениями (положение сечений см. на рис. 3.175). Условные обозначения те же. Объяснение в тексте.

На рис.3.173 приведена пространственная T - p - x диаграмма бинарной системы силикат (b)-летучий (a). На рис.3.174 показаны три проекции этой пространственной диаграммы на плоскости T - p (I), T - x (II) и p - x (III). Приведенные на рис.3.173, 3.174 (и ниже, на рис.3.175, 3.176 и 3.177) диаграммы представляют схемы диаграмм силикат-летучий. Для наглядности изображения положение эвтектических точек E^G и E^L , кривых составов газа и

жидкости сдвинуты в направлении координаты b , в действительности содержание силиката В в соответствующих равновесиях значительно меньше и все они прижаты к координате $x_a=1$.

Существование критических явлений в насыщенных растворах отражается на всех этих диаграммах в пересечении поверхности трехфазового равновесия GLB и ее проекций критической кривой K_aK_b (K_aK_b - критическая кривая от критической точки чистого компонента а- K_a до критической точки чистого компонента б- K_b). Критическая кривая показана на рис.3.173 и 3.174 пунктиром. Пересечение GLB критической кривой K_aK_b образует на трехфазовой GLB две критические точки: нижнюю - Р и верхнюю - Q. Между этими критическими точками кроме твердого В возможно только одно агрегатное состояние - надкритическое или, как его первоначально называли, флюидное 19. В пределах существования этого состояния, изменяя Т и р можно постепенно, без фазовых превращений, перейти от флюида со свойствами газа (малые р, высокие Т) к флюиду со свойствами жидкости (большие р, меньшие Т).

Подчеркнем, что надкритические и околокритические состояния характеризуются аномальными свойствами жидкости и газа. Так, вблизи критической точки Р содержание трудно растворимого компонента в жидкости уменьшается при повышении температуры вместо нормального увеличения растворимости с ростом температуры. Это особенно видно на Т-х проекции (см. рис.3.174, II). Кривая L имеет положительный наклон, поднимаясь по температуре от точки E_L , достигает максимума растворимости в точке экстремума $extT_1$ и затем растворимость b уменьшается вплоть до точки Р. Для сравнения обратитесь к приведенной выше диаграмме растворимости SiO_2 в зависимости от температуры (см. рис.3.172).

Вблизи критической точки Q аномальное поведение обнаруживает растворимость b в газе. В обычных условиях растворимость b в газе уменьшается при повышении давления ($V_b^G \gg V_b^S$) и увеличивается при повышении температуры ($S_b^G \gg S_b^S$) - см. уравнения (3.58, 3.59, 3.66 - 3.68). Вблизи критической точки происходит инверсия этих соотношений. Кривая зависимости состава газа от давления (см. рис.3.174, III, нижняя ветвь двухфазовой кривой, выходящей из точки P_b) проходит через экстремум $extP_2$ и дальнейшее повышение давления вызывает увеличение растворимости труднолетучего компонента в газовой фазе вплоть до критической точки Q.

Четко выражен экстремум вблизи точки Q и на Т-х проекции верхней части двухфазовой кривой (см. рис. 3.174, II). На отрезке $T_e^B - extT_2$ понижение температуры сопровождается резким уменьшением растворимости b в газе. В точке $extT_2$ происходит инверсия, и при понижении температуры до критической точки Q приводит к существенному увеличению растворимости труднолетучего b в газе. Это ретроградное повышение растворимости труднолетучего компонента b в газе представляет примечательную особенность систем с критическими явлениями и имеет существенное значение для понимания процессов переноса и осаждения петрогенных и рудных компонентов в послемагматических процессах.

Рассмотрим особенности фазовых соотношений в бинарных системах силикат - летучий при помощи изобарических и изотермических сечений. На рис.3.175 повторена Т-р проекция диаграммы и показаны три изобарических (p_1, p_2, p_3) и три изотермических (T_1, T_2, T_3) сечения, а также пересечение критической кривой K_aK_b : точки Р, Q и K_1, K_2, K_3, K_4 . Аналогично тому, как это было сделано при построении Т-х и р-х сечений диаграммы соль-летучий перенесем Т-р координаты всех пересекаемых моновариантных линий на соответствующие Т-х и р-х диаграммы.

На рис.3.176 приведены три изобарических сечения диаграммы p_1 , p_2 и p_3 (масштабы T и p отвечают T -х проекции, а масштаб x взят произвольным). T - p диаграмма сечения p_1 не отличается от T -х диаграммы системы без критических явлений для соответствующего сечения (см. рис.3.167, сечение p_4). Равным образом все фазовые соотношения при давлениях, меньших p_1 , будут идентичными с системой без критических явлений и здесь не рассматриваются. Отличия начинаются в сечениях, проходящих через критическую кривую. Верхняя часть T -х диаграммы p_2 (рис.3.176) аналогична изобарическому сечению p_1 . Однако ниже нонвариантной точки ретроградного кипения, отвечающей пересечению трехфазовой кривой (A) $L \rightarrow G+B$, диаграмма приобретает принципиальные отличия. Они состоят в том, что нижняя нонвариантная точка кипения отсутствует, и осуществляется постепенный переход от газового состояния к жидкому через флюидное, надкритическое. По мере понижения температуры газ уплотняется, приобретает свойство надкритического флюида и затем постепенно переходит в жидкость. Область флюидного состояния отличается аномальным поведением растворимости, которая увеличивается при понижении температуры (ретроградное повышение растворимости). Эта область заключена между точками ext_2 и ext_1 . На T -х диаграмме аномальная растворимость, как и на проекциях, характеризуется обратным наклоном кривой состава газа (флюида).

T -х сечение p_3 расположено при давлениях, больших, чем в критических точках кривой Q и P , и пересекает критическую кривую $K_a K_b$. На T -х диаграмме пересечение критической кривой обозначит изолированную двухфазовую область $G+L$, заключенную между критическими точками K_1 и K_2 . Первая ветвь отвечает составу жидкости, левая - составу газа. Обратим внимание на аномальную растворимость компонентов a и b вблизи критических точек. Если обычная зависимость, как мы видели, состоит в том, что содержание труднолетучего компонента b увеличивается в жидкости и паре по мере повышения температуры (а мольная доля летучего соответственно уменьшается), то вблизи критических точек кривые состава жидкости (около точки K_2) и состава пара (около точки K_1) проходят через экстремумы ext_2 и ext_1 и меняют зависимость на обратную. Вблизи верхней критической точки (K_2), после экстремума (ext_2), в жидкости, находящейся в равновесии с паром, содержание труднолетучего по мере повышения температуры понижается, а легколетучего соответственно возрастает. Вблизи нижней критической точки наблюдается отмечавшаяся аномальная ретроградная растворимость (от точки ext_1 до точки K_1), при которой содержание труднолетучего по мере понижения температуры увеличивается, а летучего - уменьшается. Отмеченные аномальные зависимости, как можно видеть из уравнения Ван-дер-Ваальса, связаны с особыми термодинамическими свойствами фаз вблизи критических точек. Кроме критической кривой изобара p_3 пересекает кривые плавления фазы B: $L_b=B$, фазы A: $L_a=A$ и эвтектики $L=A+B$. При низких температурах система кристаллизуется как обычная эвтектика, но при повышении температуры при не очень больших давлениях кривая плавления B может проходить через флюидное или близкое состояние с соответствующим изломом, схематически обозначенное на рис.3.176 p_3 .

Последовательность изменения фазовых соотношений для любого состава определяется обычным способом. Выберем фигуративный состав1 ($1'$). При температуре T_1 - выше критической точки K_2 - система представлена надкритическим флюидом (точка 1). При понижении температуры в точке 2 происходит частичная конденсация флюида, система расслаивается на газ и жидкость, состав которых моновариантно ($n = k + 1 - r = 2 + 1 - 2 = 1$) изменяется по кривым газа (2^G-3^G) и жидкости (2^L-3^L), претерпевая при этом характерные изменения. В жидкости наблюдается ретроградное повышение растворимости b вплоть до температуры инверсии в точке ext_2 и затем ($ext_2 - 3^L$) обычное уменьшение растворимости b с понижением температуры. Состав газа, напротив, в начале ($2^G \rightarrow ext_1$) показывает обычное уменьшение растворимости b с понижением

температуры, а после инверсии, в точке экстремума ext_2 , происходит ретроградное повышение растворимости (ext_1-3^G).

Ниже точки 3 по температуре располагается однофазовое поле флюида - жидкости. При достижении температуры T_4 из жидкости начинает кристаллизоваться твердая фаза В, причем в интервале температур, отвечающих критическим точкам Q и Р, на кривой F+В будет выражен диапазон ретроградного повышения растворимости b с соответствующими экстремумами (они не показаны на рис.3.176 p_3). Кристаллизация закончится в эвтектической точке. Точка 5 отражает валовый состав системы. Ниже $T_E=T_5$ - субсолидусное моновариантное поле A+В.

На рис.3.177 представлены изотермические p - x сечения диаграммы силикат - летучий, построенные для диапазона с критическими явлениями.

P - x сечение T_1 при небольших p сходно с соответствующей p - x диаграммой системы соль - летучий (см. рис.3.169, рис. T_6). Отличие состоит в том, что рассматриваемая система проходит через критические явления и область G+L ограничена критической точкой K_3 , отвечающей пересечению изотермой T_1 на T - p проекции критической кривой K_aK_b . Вблизи критической точки на кривой G наблюдается экстремум растворимости b в газе ext_1 и далее, при повышении давления происходит аномальное повышение растворимости b .

P - x сечение T_2 в области небольших давлений совпадает с таковым (рис.3.169, сечение T_5) для системы без критических явлений. Однако после невариантного перехода $G+B \rightarrow L$ система проходит через критические явления: пересечению критической кривой K_aK_b на p - x диаграмме отвечает критическая точка K_4 , ограничивающая двухфазовую область G+L. Вблизи критической точки наблюдается аномальное увеличение растворимости В и кривая G проходит через ext_1 . При давлениях выше критического в системе существуют однофазовое поле F и двухфазовое поле F+В.

Обратим внимание, что состав системы в критической точке изменяется (сравни сечение T_1 и T_2) в зависимости от температуры: по мере понижения температуры критические явления характеризуют составы, все более обогащенные летучим компонентом а.

Наконец, p - x сечение T_3 проходит первоначально по области G+В, затем через область флюида, и в области высоких давлений флюид, уплотняясь, переходит в жидкость. Соответственно на p - x диаграмме располагается непрерывная кривая равновесных с В газа, флюида и жидкости. Интервал давлений, характеризующих флюидное состояние, отличается аномальной растворимостью В и ограничен двумя экстремумами ext_1 и ext_2 . Как уже отмечалось, если для обычных состояний характерно уменьшение растворимости В по мере увеличения давления, то переход от газа к жидкости через флюид отличается увеличением растворимости В при повышении давления, т.е. по мере уплотнения флюида.

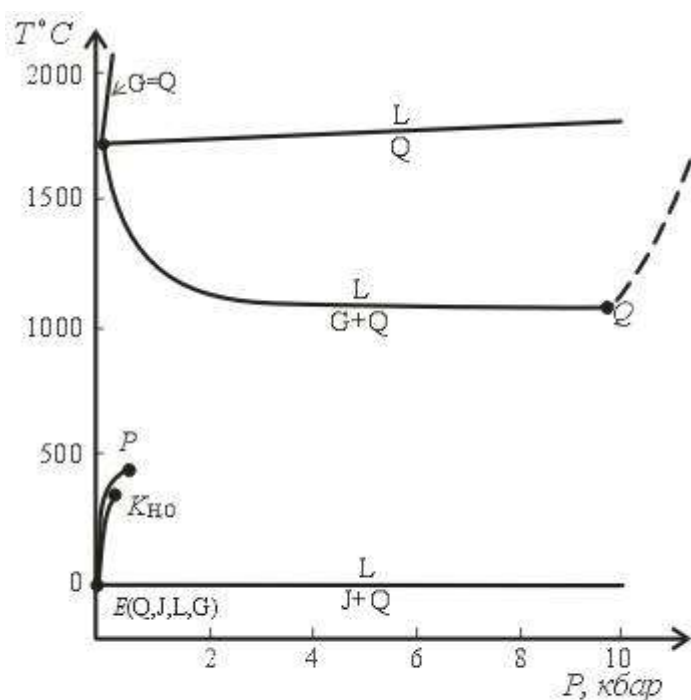


Рис. 3.178. Схематическая T - p проекция системы H_2O-SiO_2 (по данным Кеннеди). Условное обозначение Q - кварц, J - лед, G, L - как обычно, газ и жидкость. P, O - критические точки в бинарной системе, K_{H_2O} - критическая точка воды.

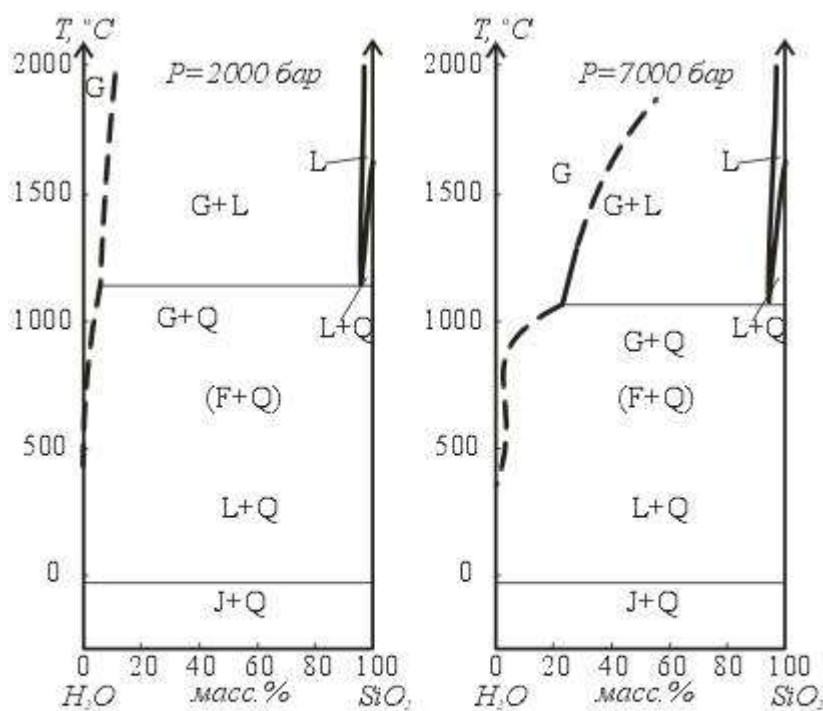


Рис. 3.179. Два изобарических сечения ($p=2$ кбар; 7 кбар) диаграммы H_2O-SiO_2 . Условные обозначения те же. Кривые состава газа показаны схематически.

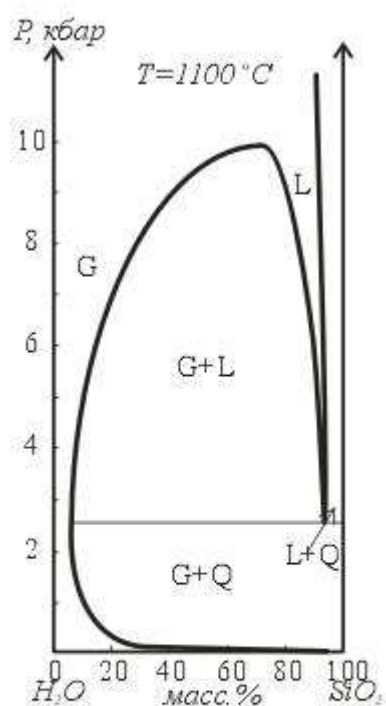


Рис. 3.180. Схематическое изотермическое сечение ($T=1100^\circ C$) диаграммы H_2O-SiO_2 .

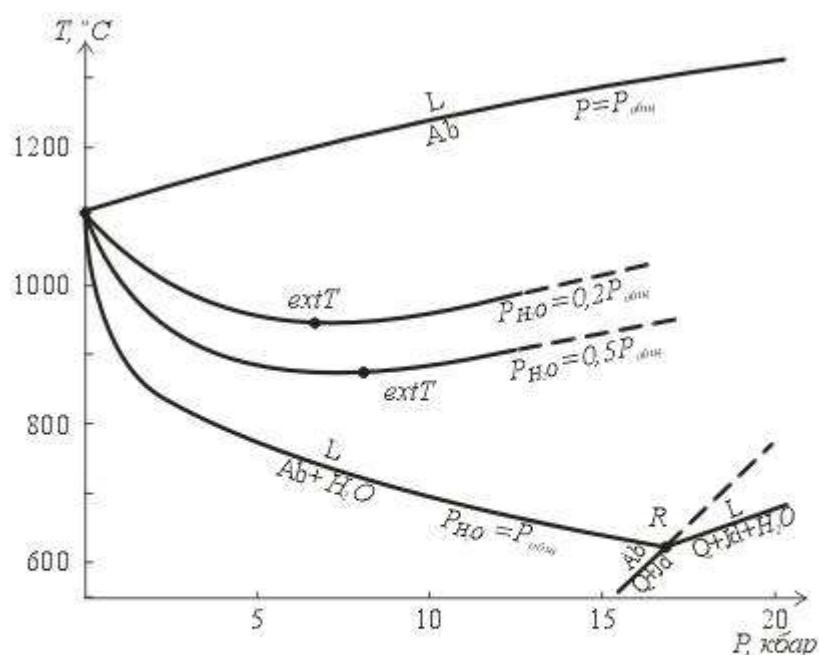


Рис. 3.181. T - p диаграмма плавления альбита в сухих условиях и под давлением паров воды по данным У. Бернема, Ф. Бойда, А. Бетчера, Дж. Ингланда и других. Кривые $p_{H_2O} = 0,2 p$, $p_{H_2O} = 0,5 p$, рассчитаны нами при условии дополнительного (p_d) инертного статического давления: $p_d = 0,2 p_{H_2O} + 0,8 p$, где p - общее давление. Точка R - фазовая реакция $Ab \rightarrow Q + Jd$ (жадеит) на кривой плавления; $ext T$ - точка минимума на трехфазовой кривой $Ab + L + H_2O$.

Система силикат - летучий с критическими явлениями имеет большое петрологическое значение, поскольку представляет простейшую модель природных магматических систем. Несмотря на большой объем экспериментальных работ по системам силикат - летучий (вода), в качестве примера может быть приведена пока только схематическая диаграмма системы SiO_2 - H_2O . При этом следует заметить, что экспериментальные данные Кеннеди и его соавторов по второй критической точке (Q) пока не подтверждены и некоторыми исследователями берутся под сомнение. На рис.3.178 представлена схематическая T - p проекция системы H_2O - SiO_2 , на рис.3.179 - два изобарических T - x сечения ($p=2000$ и 7000 бар), а на рис.3.180 - изотермическое ($T=1100^\circ C$) p - x сечение диаграммы. (Поля устойчивости стабильных полиморфных разновидностей SiO_2 - тридимита и кристобалита в области малых давлений на T - p проекции не показаны, кривые состава газа изображены схематически). Сравнивая приведенные диаграммы с диаграммами модельной системы, легко видеть их полное подобие, акцентированное на диаграммах реальной системы резким различием температур фазовых переходов и растворимости компонентов в системе H_2O - SiO_2 .

Экспериментальные данные не позволяют пока построить полные T - p - x диаграммы даже для бинарных систем с порообразующими минералами. Причиной этого служат значительные технические и методические трудности получения надежных результатов по растворимости силикатов в газовой и жидкой фазах, по координатам верхних критических точек (в бинарной системе и для силикатов) и т.д. Тем не менее принципиальные особенности систем H_2O порообразующие силикаты (или алюмосиликаты) в целом достаточно ясны. Они заключаются в следующем. 1. Силикаты и алюмосиликаты характеризуются очень малой растворимостью в газовой и жидкой водной фазах, и нижняя критическая точка бинарных систем (точка P) располагается вблизи критической точки воды. 2. Вода обладает существенной, но все-таки ограниченной растворимостью в расплаве. 3. Критические точки силикатов и алюмосиликатов располагаются при очень высоких температурах, не имеющих прецедентов в геологических процессах. 4. Координаты верхней критической точки Q

достоверно не установлены пока ни для одной бинарной системы H_2O - порообразующий силикат или алюмосиликат (кроме системы SiO_2 - H_2O с упомянутыми сомнениями). 5. Для большинства порообразующих минералов при высоких давлениях наблюдаются полиморфные превращения или реакции разложения с образованием фаз "высокого давления". Для этих фаз обычно устанавливается обратный (положительный)

наклон верхней ветви кривой трехфазового равновесия, т.е. $\frac{dT}{dp} = \frac{V^L - (V^G + V^B)}{S^L - (S^G + S^B)} > 0$. Это связано с тем, что после невариантной фазовой реакции становится $V^L > (V^G + V^B)$ в связи с малым молярным объемом фаз высокого давления и высокой плотностью (малым объемом) газа при высоких давлениях (напомним, что $S^L > (S^G + S^B)$ для верхней ветви кривой, как это было показано выше). На рис.3.181 в качестве примера приведены кривые плавления альбита. Кривая плавления при $p = p_{\text{H}_2\text{O}}$ при 16,8 кбар имеет реакционную точку R: $\text{Ab} = \text{Q} + \text{Jd}$ (жадеит), после которого кривая плавления эвтектики $\text{Q} + \text{Jd}$ имеет положительный наклон. 6. Ниже будет рассмотрено подробнее, здесь же заметим, что в условиях, когда $p_{\text{H}_2\text{O}} < p_t$ (общее давление) на кривой GLB наблюдается экстремум

(минимум температуры $\frac{dT}{dp} = \frac{V^L - (V^G + V^B)}{S^L - (S^G + S^B)} = 0$), после которого трехфазовая кривая приобретает положительный наклон. На рис.3.181 нанесены две кривые плавления альбита, рассчитанные нами для условий $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 p_t$ и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 p_t$ простейшим способом, т.е. без учета возможности растворения инертного газа, создающего дополнительное давления (p_d): $p_t = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_d$. Обе кривые плавления альбита имеют экстремум по температуре (extT), после которого температура трехфазовой кривой плавления увеличивается.

В свете изложенного потеряла актуальность проходившая в 1960-е годы острая дискуссия по поводу возможности "особого" типа систем с экстремумом и одной критической точкой Р (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961). Оказывается, что ни для одного из порообразующих минералов не обнаружен экстремум по температуре на кривой GLB при $p = p_{\text{H}_2\text{O}}$. Напротив, кривая плавления всегда имеет минимум в условиях $p_{\text{H}_2\text{O}} < p_t$ (по крайней мере, когда $p_{\text{H}_2\text{O}} < (0,8-0,9)p_t$), меняя наклон на положительный. Повышение давления, как отмечалось, приводит к полиморфным превращениям или реакциям с появлением фаз "высокого давления", кривые плавления которых имеют положительный наклон на Т-р диаграммах. В силу этих причин может оказаться, что в "геологически актуальном" диапазоне температур (0 - 1500°C) и давлений (1 - 20-30 кбар) верхняя критическая точка (Q) не будет достигнута и расположится только нижняя критическая точка Р. Однако, строго говоря, любая система силикат - летучий топологически будет правильной и физически осуществимой с двумя критическими точками, поскольку даже положительный наклон dT / dp трехфазовой кривой будет меньше, чем dT / dp наклон критической кривой. Отмеченные особенности поведения кривых плавления и другие свойства диаграмм имеют определяющее значение при анализе зарождения, эволюции и кристаллизации природных магматических расплавов.

Как отмечалось выше, экспериментальное изучение систем силикат - летучий требует много времени и усилий. Поэтому кроме рассмотренной выше предварительной диаграммы SiO_2 - H_2O в арсенале экспериментальной петрологии отсутствуют полностью изученные системы типа силикат-вода. Исследователи предпочитают изучать отдельные части систем, наиболее интересные в теоретическом или прикладном аспекте. Соответственно и результаты этих экспериментов представлены в виде фрагментов полных диаграмм.

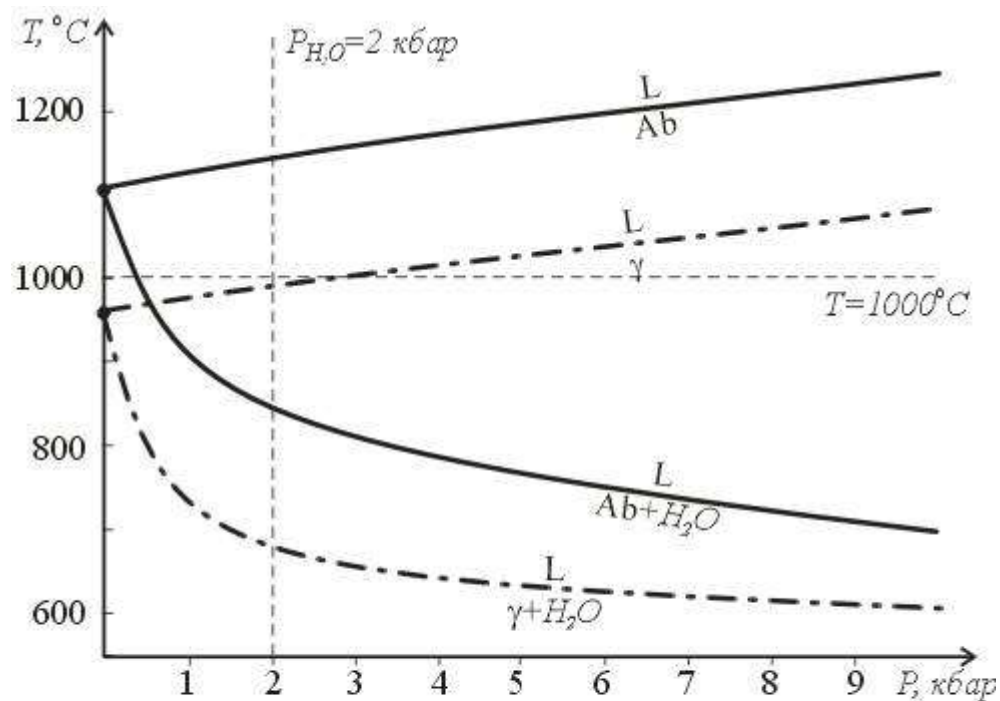


Рис. 3.182 T - p диаграмма плавления альбита (сплошные линии) и гранита (штрих - пунктир) в сухих условиях (давление инертного газа) и под давлением паров воды ($p = p_{\text{H}_2\text{O}}$). Пунктиром обозначены изобарическое и изотермическое сечения, представленные на рис. 3.183.

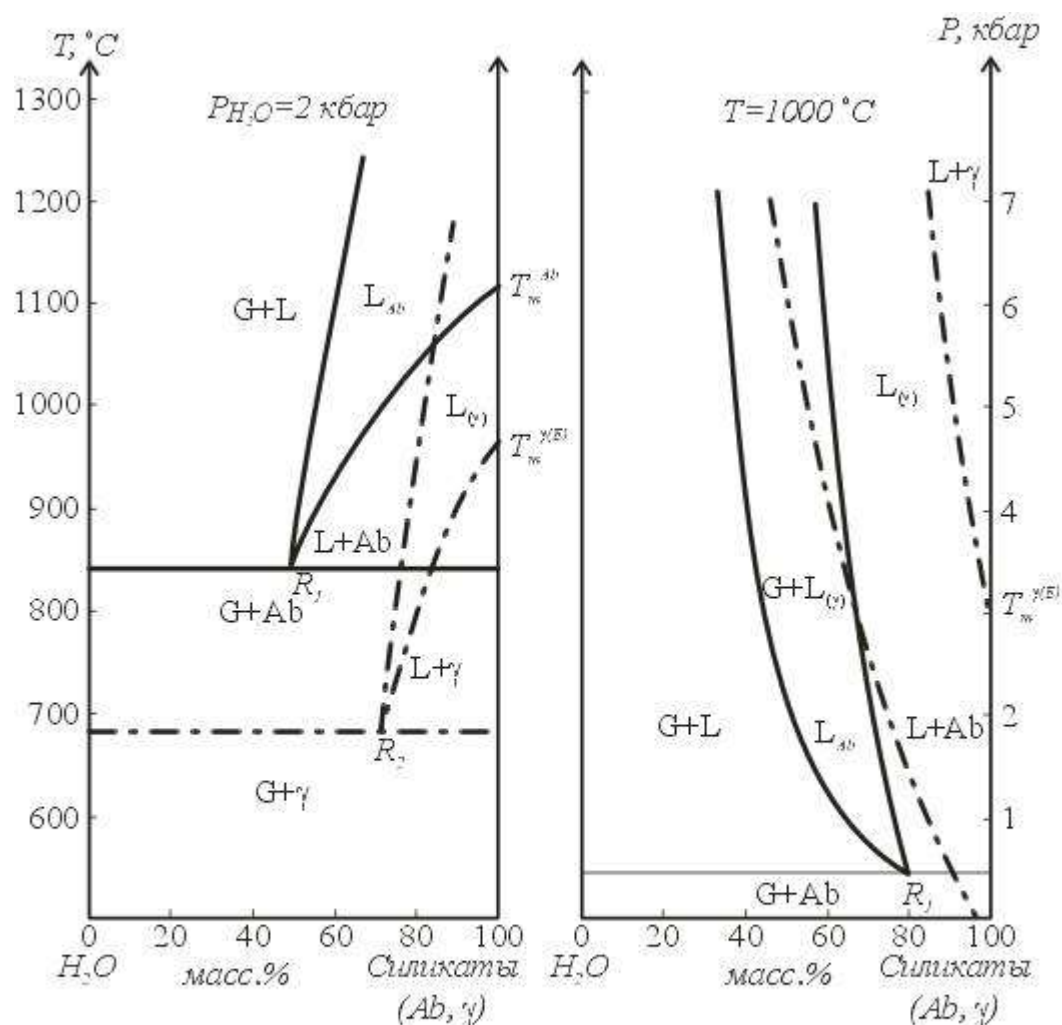


Рис. 3.183. Изобарическое ($p_{H_2O}=2$ кбар) и изотермическое ($T=1000^{\circ}C$) сечения высокотемпературных частей систем альбит - вода (сплошные линии), гранит - вода (штрих - пунктир).

Покажем это на наиболее распространенных примерах экспериментальных исследований плавления (и кристаллизации) водно-силикатных систем. На рис.3.182 приведены экспериментальные данные по плавлению альбита (сплошными линиями): моновариантные кривые плавления альбита в сухих условиях (под давлением инертного газа) $Ab=L$ и под давлением паров воды $p=p_{H_2O}$ ($L=Ab+H_2O$). Последняя линия представляет многократно обсуждавшуюся выше трехфазовую кривую (GLB), фиксирующую в изобарических сечениях точки ретроградного кипения.

На этой диаграмме (рис.3.182) также по экспериментальным данным (Минералы, 1962, Burnhern, 1970, и др.) штрих-пунктиром нанесены линии солидуса, т.е. эвтектического плавления гранита - в сухих условиях ($L = \gamma$) и под давлением паров воды $p=p_{H_2O}$ ($L=\gamma+H_2O$). Полное топологическое подобие солидусов альбита и гранита послужило основанием для многократного использования систем альбит - вода, калиевый полево шпат-вода, полевые шпаты (Ab, Kfs) - кварц - вода для экспериментального моделирования процессов кристаллизации в гранитных системах.

На рис. 3.183 приведены изобарическое (2 кбар) и изотермическое ($1000^{\circ}C$) сечения высокотемпературной части диаграммы альбит - вода (сплошные линии) и гранит - вода

(штрих-пунктир). На диаграммах по экспериментальным данным нанесены координаты пересечения трехфазовой линии ($Ab+L+G$; $T=845^{\circ}C$ при $p_{H_2O}=2$ кбары и $p=445$ бар при $T=1000^{\circ}C$, и для гранита: $\gamma+L+G$, $T=680^{\circ}C$ при $p_{H_2O}=2$ кбар; изотерма $1000^{\circ}C$ трехфазовую кривую $\gamma+L+C$ не пересекает), координаты моновариантных линий, разграничивающих поля $G+L$ и L , которые показывают максимальное содержание воды в расплавах альбита и гранита, а также координаты точек плавления альбита и гранитной эвтектики в сухих системах. Линии ликвидуса альбита и гранита интерполированы по конечным точкам (T_m^{Ab} и R , $T_m^{\gamma(E)}$ и R_2). Экспериментально растворимость воды вдоль линии ликвидуса обычно не изучается. Диаграммы построены в мольных процентах, т.е. отношение мольных количеств воды и альбита, воды и гранита (принятый "условный" гранит: 0,34 Ab , 0,31 Q , 0,30 Kfs , 0,05 Bi). Для гранита данные по растворимости отвечают условному эвтектическому составу, указанному выше. Отметим, что при экспериментальных исследованиях гранит часто заменяют упрощенной гаплогранитной системой: 0,37 Ab , 0,33 Q , 0,30 Kfs . Приведенные диаграммы полностью подобны рассмотренным выше теоретическим схемам или их фрагментам и не нуждаются в дополнительных пояснениях. Обратим еще раз внимание только на значительную растворимость воды в гранитном (до 29 мол. % при $p_{H_2O}=2$ кбар) и особенно в альбитовом (до 50 мол. % при $p_{H_2O}=2$ кбар) расплавах. Возрастание давления приводит к еще большей растворимости воды в силикатных расплавах.

Наибольший интерес вызывает изучение кристаллизации и ее зависимости от различных факторов для реальных многокомпонентных гранитных расплавов. Выше мы рассмотрели теоретические диаграммы (см. например, диаграммы зависимости парагенезисов гранитоидов от μ_{K_2O} и μ_{Na_2O}), показавшие многообразие схем кристаллизации. Однако экспериментальные данные в этом направлении единичны. Приведем (по данным П.Даллагнола с соавторами, 1999) пример экспериментального изучения последовательности кристаллизации роговообманково-биотитового монцогранита из восточной части Амазонского кратона. Исходный материал для экспериментов был приготовлен в виде стекол из образцов монцогранита и имел химический состав SiO_2 - 72,1, TiO_2 - 0,8, Al_2O_3 - 13,4, FeO - 3,7, MgO - 0,7, CaO - 2,2, Na_2O - 3,8, K_2O - 3,4 (определение на электронном микрозонде). К стеклам добавлялась вода в количестве от 2 до 8 вес. %. Опыты проводились в ампулах $Ag_{70}Pd_{30}$ и Au на установке с внутренним нагревом, водородной мембраной и в присутствии окислительно - восстановительного буфера $Ni-NiO$. Общее давление 3 кбары. Опыты, проведенные при температурах 700, 800, 850 и $900^{\circ}C$.

Полное графическое изображение диаграмм кристаллизации (или плавления) многокомпонентных систем невозможно. Поэтому результаты обычно представляют в виде диаграмм Т-содержание H_2O , или p_{H_2O} , на которые нанесены линии, ограничивающие поля кристаллизации отдельных минералов, например, начала кристаллизации Cpx in, Hrb in и т.д., и окончания кристаллизации (или точнее, окончание

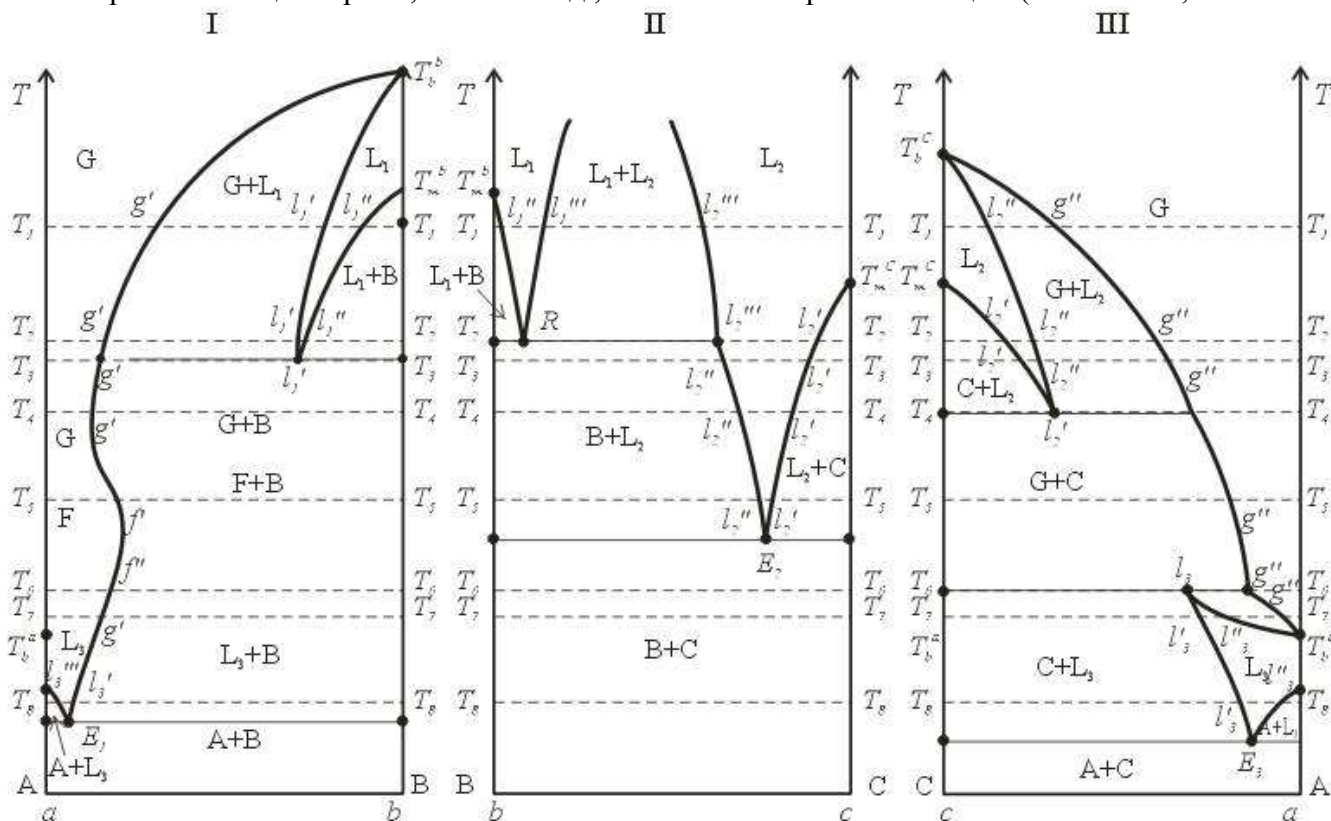


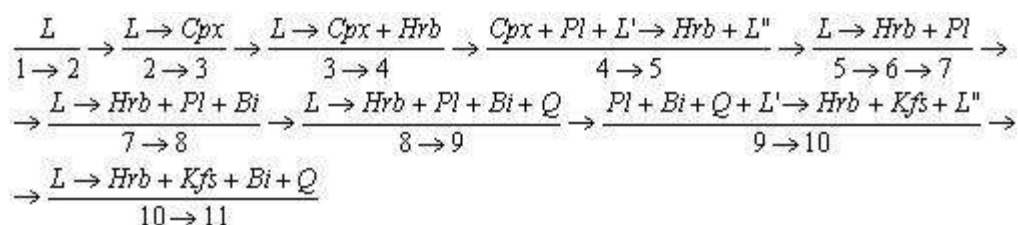
Рис. 3.185. Изобарические Т-х. диаграммы краевых бинарных систем трехкомпонентной системы летучий ($A-H_2O$) - силикат (B) - соль (C). Пунктиром нанесены изотермические сечения $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7 > T_8$, диаграммы составов которых приведены на рис. 3.186.

существования с расплавом) Cpx out, Hrb out и т.д.

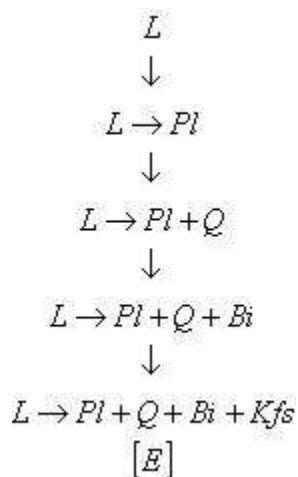
Соответствующая диаграмма кристаллизации монzogранитов представлена на рис.3.184, где в координатах Т - содержание H_2O (вес. %) показаны экспериментально выявленные линия солидуса гранита и линии, ограничивающие поля кристаллизации минералов: Cpx in, Cpx out, $Pl^{>50}$ in, Pl^{40} in, Pl^{25} in, Hrb in, Bi in, Q in, Kfs in. Разберем последовательность реакций при кристаллизации для двух состояний системы I-I, отвечающая сечению 6,9 вес. % H_2O ($p_{H_2O} = 2$ кбар в эвтектической точке), и II-II - система с 2,8 вес. % H_2O ($p_{H_2O} = 0,5$ кбар в эвтектической точке).

Для сечения I-I в точке 1 существует один расплав. В точке 2 начинается кристаллизация клинопироксена: $L \rightarrow Cpx$. В точке 3 к клинопироксену присоединяется кристаллизация роговой обманки: $L + Cpx + Hrb$. В точке 4 из расплава начинает кристаллизоваться плагиоклаз и осуществляется инконгруэнтная реакция $Cpx + Pl + L' \rightarrow Hrb + L''$. Инконгруэнтная реакция по крайней мере дивариантна ($n = k + 1 - r$, где $r = 4$, $k = 5$ - SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , $(Mg, Fe)O$) и при заданном составе продолжается при понижении температуры до точки 5, в которой весь Cpx будет исчерпан. От точки 5 до точки 7 из расплава кристаллизуются $Pl + Hrb$, т.е. существует ассоциация $L + Pl + Hrb$. Причем Pl по мере кристаллизации становится более кислым (точка 6 фиксирует Pl^{40}), замещая при этом ранее выделившийся Pl или образуя зональные кристаллы. В точке 7 к

кристаллизующейся ассоциации прибавляется биотит: $L \rightarrow Pl + Hrb + Bi$, а в точке 8 - кварц: $L \rightarrow Pl + Hrb + Bi + Q$. В точках 9-10 практически при одной и той же температуре происходит смена кристаллизующегося полевого шпата - начинает кристаллизоваться калиевый полевой шпат (т.9) и прекращается кристаллизация плагиоклаза (т.10). Далее кристаллизуется эвтектическая для монцогранитов ассоциация $L \rightarrow Kfs + Q + Bi + Hrb$. Эта ассоциация отвечает полю II - подщелоченных гранитоидов диаграммы Д.С.Коржинского (см. рис. 3.147), к которым принадлежат монцограниты. При вполне подвижном поведении щелочей эвтектическая кристаллизация протекает при постоянной температуре. На диаграмме рис. 3.184 кристаллизация эвтектики занимает небольшой температурный интервал 690-670°C, что скорее всего связано с кинетическими причинами (или ограниченной подвижностью щелочей, что тоже по существу кинетический фактор). Точно также смена кристаллизации полевых шпатов (точки 9, 10) отвечает инконгруэнтной реакции перехода к подщелоченным гранитоидам $Bi + Pl + Q + L' \rightarrow Hrb + Kfs + L''$. Эта моновариантная реакция ($n = k + 1 - r$, где $r=6$: $Bi, Pl, Q, Hrb, Kfs, L, k=SiO_2, Al_2O_3, (Mg,Fe)O, CaO, Na_2O, K_2O$), отвечающая лучу (Cpx) диаграммы, в экспериментах протекает практически невариантно ($\Delta T=5-10^\circ C$). Запишем рассмотренную последовательность кристаллизации из точки 1 в виде краткой схемы, принятой нами ранее:



Рассмотрим теперь последовательность кристаллизации стекол монцогранитов в сечении II-III при малом содержании воды (2,8 вес% H_2O), что отвечает $p_{H_2O} = 500$ бар в эвтектике при температуре солидуса). Точка 1 проектируется в поле кристаллизации плагиоклаза, и наиболее высокотемпературной (те же 1000°C) в данном случае будет ассоциация $L \rightarrow Pl$. В точке 2 кроме плагиоклаза начнет кристаллизоваться кварц $L \rightarrow Pl + Q$. В точке 3 появляется биотит $L \rightarrow Pl + Q + Bi$, а вскоре и Kfs : $L \rightarrow Pl + Q + Bi + Kfs$. Последняя ассоциация эвтектическая, но вместо изотермической или близкой к ней кристаллизации, вследствие малого количества воды и существенной роли кинетических факторов, кристаллизация растягивается на 150°C. Только при температуре 720°C исчезает последняя капля жидкости. Вследствие особенностей исходного состава и кинетических причин при температуре ниже точки 5 в экспериментальных образцах не обнаруживается вновь кристаллизующийся Pl (пунктирная линия Pl out). Однако на самом деле плагиоклазовая составляющая расплава (содержание ее незначительно) нарастает на ранее выделившиеся кристаллы плагиоклаза. Роговая обманка при малых содержаниях воды не кристаллизуется (Hrb out). Если пренебречь кинетическими отклонениями, то последовательность кристаллизации в сечении II-II можно изобразить следующей вертикальной схемой:



Сопоставляя еще раз последовательность кристаллизации, выявленную при экспериментальных исследованиях с рассмотренными выше теоретическими схемами последовательности смены парагенезисов в зависимости от температуры и величин химических потенциалов K_2O и Na_2O обратим внимание на следующее важное обстоятельство. Можно убедиться, что в водонасыщенных магмах или близких к ним с содержанием воды в нашем случае более 4-5 вес% экспериментально выявленная последовательность кристаллизации полностью отвечает теоретическим моделям водных гранитоидных магм как систем с вполне подвижным поведением щелочей, осложняясь незначительно кинетическими факторами. В водонасыщенных магмах существенна роль кинетических факторов. Эти соотношения еще раз подтверждают отмеченную выше роль гидроксильных групп R-OH в свободном объеме расплава для обеспечения вполне подвижного поведения щелочей.

Рассмотренный пример представляет, конечно, схему последовательности кристаллизации и смены парагенезисов. И для многокомпонентной системы никакого другого графического образа предложить невозможно. Однако для трех- и четырехкомпонентных систем удастся построить строгие изобарические и изотермические сечения или их фрагменты, которые выявляют многие важные особенности кристаллизации и отделения летучих природных магм.

Особенности Т-р-х диаграмм многокомпонентных систем с летучими

Системы с летучими и с числом компонентов три и более могут быть строго исследованы графически только при помощи проекций и сечений. Построение таких диаграмм представляет сложную задачу, и поэтому вид сечения или проекции выбирается всякий раз применительно к цели исследования. Для физико-химической петрологии особый интерес представляют трехкомпонентные системы силикат - соль - летучий (H_2O) и силикат - два летучих (H_2O и CO_2), а также четырехкомпонентная система силикат - соль - два летучих. Рассмотрим кратко некоторые особенности построения диаграмм состояния этих систем.

А. Система силикат (В) - соль (С) - летучий (А- H_2O). Для построения диаграммы состояния этой системы, как и других многокомпонентных систем, используются данные по крайним бинарным системам. Т-р-х диаграммы крайних систем соль - летучий и силикат - летучий обсуждались выше. Также в одном из предыдущих разделов подробно рассмотрены Т-х диаграммы конденсированных систем силикат - соль и влияние на их строение давления, на основании чего нетрудно построить Т-р-х диаграмму конденсированной системы.

Для построения Т-р-х диаграммы трехкомпонентной системы необходимо знать влияние третьего компонента на каждую из бинарных систем, и, если это известно, можно представить трехкомпонентную систему в виде трехмерных изобарических и изотермических сечений и их проекций на треугольник составов.

Другой подход состоит в построении Т-р диаграммы с изображением для каждого поля

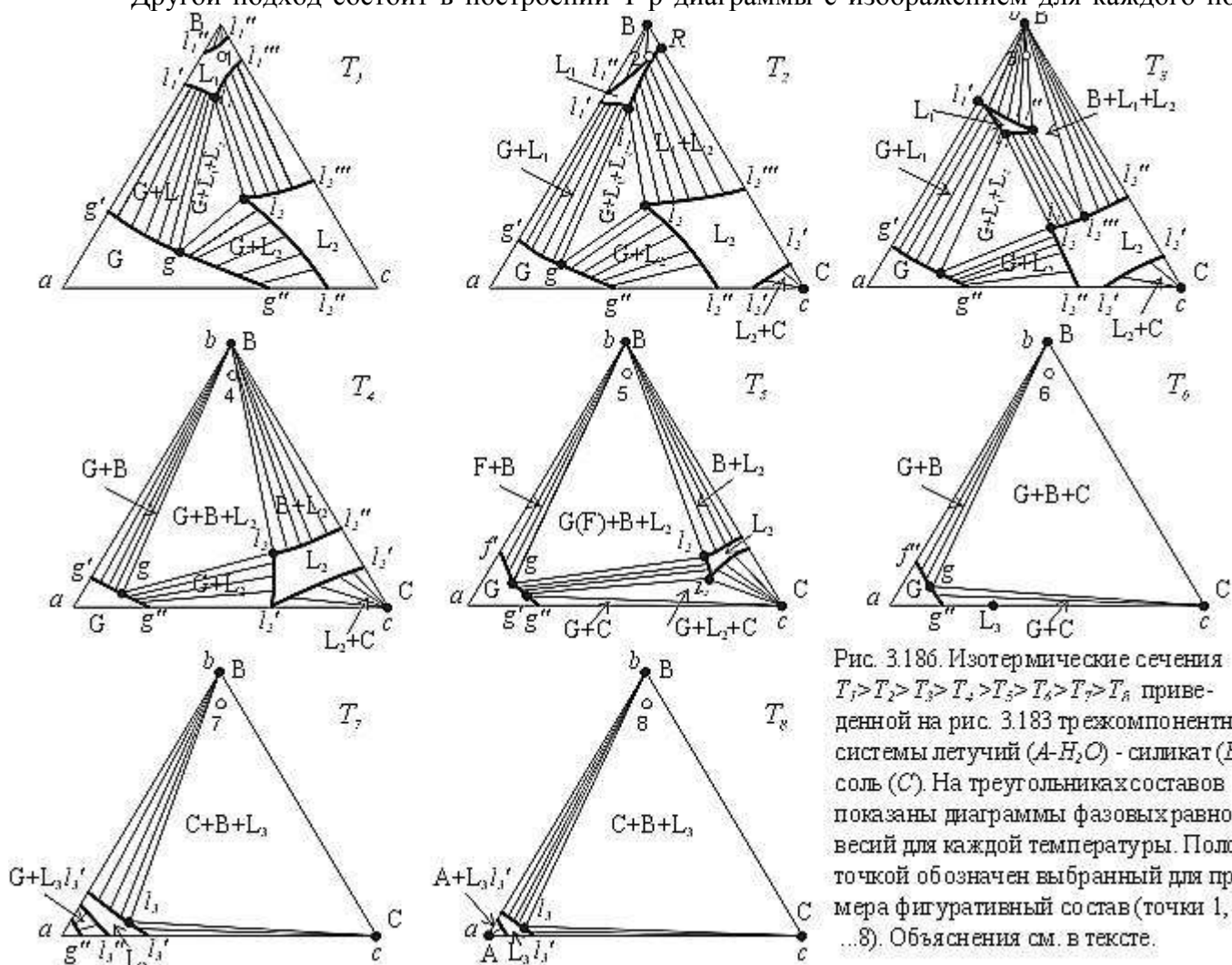


Рис. 3.186. Изотермические сечения $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7 > T_8$ приведенной на рис. 3.183 трехкомпонентной системы летучий (А-Н₂О) - силикат (В) - соль (С). На треугольниках составов показаны диаграммы фазовых равновесий для каждой температуры. Полной точкой обозначен выбранный для примера фигуративный состав (точки 1, 2, ...8). Объяснения см. в тексте.

составов сосуществующих фаз на треугольнике составов.

Рассмотрим в качестве примера **изобарическое сечение Т-р-х диаграммы трехкомпонентной системы силикат (В) - соль (С) - летучий (А-Н₂О)**, в которой силикат и соль образуют простую эвтектику с расслоением в области ликвидуса и субликвидуса, как это обычно наблюдается в системах типа силикат (или алюмосиликат) - хлорид. Выберем изобарическое сечение, пересекающее трехфазовые кривые на краевых диаграммах соль - летучий и силикат - летучий, причем в последнем случае изобара пересекает только верхнюю часть трехфазовой кривой, а при понижении температуры в краевой системе силикат - летучий происходят критические явления. Соответствующие Т-х диаграммы краевых систем представлены на рис.3.185. На основании этих краевых сечений и, учитывая влияние третьего компонента на фазовые соотношения каждой бинарной системы, можно построить пространственную Т-х диаграмму трехкомпонентной системы. Эта диаграмма наглядна только в виде пространственной модели, изображение ее на плоскости плохо читается и поэтому рациональней заменить ее серией изотермических сечений, отразив на трехкомпонентной диаграмме составов соответствующие фазовые соотношения. Таких сечений выбрано восемь: $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7 > T_8$, положение их показано на Т-х диаграммах рис.3.185. На рис.3.186

приведены соответствующие изотермо - изобарические диаграммы фазовых равновесий. Эти диаграммы строятся следующим образом. На сторонах треугольника для каждой температуры наносятся составы фаз по данным краевых систем. Затем, по имеющимся экспериментальным данным или известным физико-химическим соотношениям, интерполируются составы соответствующих фаз внутри трехкомпонентной системы и сосуществующие фазы соединяются коннодами.

Сечение T_1 . Переносим с T -х диаграммы составы фаз по крайевым системам: по системе ab - $g'l_1''l_1''B$, по системе bc - $Bl_1''l_1''l_1'''$, по системе ac - $g'l_1''$. Для того, чтобы построить трехкомпонентную систему, следует оценить влияние H_2O на ограниченную смесимость компонентов b и c в расплаве, а также влияние третьего компонента на составы газовых и жидких фаз. Примем, в соответствии с известными физико-химическими свойствами, что летучий увеличивает смесимость b и c , пусть для определенности при $x_a=0,6$ осуществляется полная смесимость расплава в системе. Тогда проекция кривой расслоения на треугольник составов выглядела бы замкнутой кривой с начальной точкой расслоения $x_a=0,5$, $x_b+x_c=0,5$, однако на изотермическом сечении стабильными окажутся отрезки кривой расслоения ($l_1'''-l_1$ и $l_1''-l_2$) определенные областью существования расплава при данных T_1 и p . Линия состава расплава $l_1'-l_1''$, равновесного с твердой фазой B (ограничивающая поле L_1+B), имеет обычный вид изотермы ликвидуса. Поле расплава L , кроме кривой расслоения ($l_1'''-l_1$), ограничено также линией состава расплава, равновесного с газом ($l_1'-l_1$), которая сходится с кривой расслоения в точке l_1 . Точка l_1 - одна из точек невариантного трехфазового равновесия GL_1L_2 , занимающего центральное положение на треугольнике составов. Определим положение других точек g и l_2 , входящих в невариантный парагенезис. Точка g расположится на кривой состава газа $g'g''$, соединяющей точки газа в бинарных системах g_1 (система ab) и g'' (система ac). Кривая $g'g''$ слегка вогнута, поскольку лучшая растворимость c в газе уменьшает относительную мольную долю летучего. Положение точки g на кривой $g'g''$ определяется тем, что в невариантном состоянии газ содержит больше лучше растворимого компонента c . Слева от точки g моновариантное равновесие $G+L_1$, справа $G+L_2$. Точка l_2 определяется пересечением кривых, ограничивающих поле солевого расплава L_2 - это кривая расслоения ($l_1'''-l_2$) и кривая равновесия расплава с газом ($l_1''-l_2$). Проведя конноды $g-l$, $g-l_2$, l_1-l_2 , завершим построение диаграммы сосуществующих составов в изотермическом сечении T_1 . Нетрудно видеть, что при T_1 в системе существуют один трехфазовый невариантный парагенезис $G+L_1+L_2$, четыре моновариантных двухфазовых парагенезиса L_1+B , L_1+L_2 , L_1+G , L_2+G и три дивариантных поля L_1 , L_2 и G . Фигуративному составу, заданному точкой 1, отвечает однофазовое состояние расплава L_1 .

Сечение T_2 (рис.3.185, T_2) от T_1 отличается тем, что из расплава L_2 кристаллизуется твердая фаза C (поле L_2+C на треугольнике), поле L_1 существенно меньше, и в краевой системе bc при этой температуре происходит невариантная реакция $L_1 \rightarrow B+L_2$. Составы сосуществующих L_1 , L_2 и G по сравнению с T_1 содержат больше летучего компонента. К четырем моновариантным равновесиям добавляется пятое L_2+C .

Сечение T_3 (рис.3.185, T_3) имеет наиболее сложное строение. В краевой системе ab при этой температуре происходит реакция ретроградного кипения $L_1 \rightarrow G+B$. В то же время в трехкомпонентной системе существует небольшая область расплава L_1 (напомним, что добавление третьего компонента понижает температуру плавления B). Эта область ограничена кривыми равновесия L_1+B - линия $l_1'-l_1'''$, и равновесия $G+L_1$ - линия $l_1'-l_1$ и линия равновесия L_1 с L_2 (l_1-l_1''), фиксирующая с одной стороны сохранившуюся в центральной части системы область расслоения L_1+L_2 . В области составов, близких к краевой системе bc , устойчиво равновесие $B+L_2$. Поэтому между полями $B+L_1$, $B+L_2$ и

L_1L_2 существует неинвариантный трехфазовый парагенезис $B+L_1+L_2$, зафиксированный составами $B+I''_1+I''_2$. Остальные поля диаграммы наследуют ассоциации уже рассмотренные нами при анализе сечений T_1 и T_2 . Таким образом, при T_3 существуют два неинвариантных парагенезиса $B+L_1+L_2$ и $G+L_1+L_2$, шесть моновариантных парагенезисов $B+L_1$, $B+L_2$, $C+L_2$, L_1+L_2 , $G+L_1$, $G+L_2$, три однофазовых поля L_1 , L_2 , и G . Выбранный фигуративный состав так же, как и при T_2 - точка 2, при T_3 - точка 3, расположен в поле $B+L_1$.

Сечение T_4 характеризует температуры, при которых расплав L_1 , обогащенный компонентом b , уже не существует (в результате ретроградного кипения $L_1 \rightarrow G+B(+L_2)$), однако продолжает оставаться существенно солевой (компонент c) расплав. Обширную область составов занимает характерный парагенезис силикат (B)+газ (G)+солевой расплав (L_2), имеющий существенное значение для понимания процессов флюидно - магматической дифференциации компонентов при кристаллизации магматических расплавов. В краевой системе ac при этой температуре происходит ретроградное кипение: $L_2 \rightarrow C+G$, а в области, близкой к ab , существует новый парагенезис $G+B$. Остальные фазовые равновесия сохраняются: $B+L_2$, $C+L_2$, $G+L_2$, L_2 , G . Фигуративная точка выбранного состава (точка 4) представлена парагенезисом $B+L_2+G$.

Сечение T_5 проходит при температурах, когда существует очень небольшая область составов L_2 . Соответственно, узкой полосой протягивается двухфазовая область $G+L_2$, сужены также двухфазовые области L_2+B и L_2+C . Появились новые фазовые равновесия - неинвариантное трехфазовое $G+L_2+C$ и моновариантное двухфазовое $G+C$. Обширное поле занимает неинвариантная трехфазовая ассоциация $C+L_2+B$. В краевой системе ab - ретроградное повышение растворимости компонента b в связи с критическими явлениями в этой части системы (сравните положения точек g' в сечении T_4 и f' в сечении T_5).

Заметим при этом, что в системе ac критические явления отсутствуют, поэтому добавление c снижает "флюидность" системы и эффект ретроградного повышения растворимости (как это и показано линией $f'g$ на рис.3.183, T_5). При определенных содержаниях " c " критические явления в системе исчезают. На диаграмме (см. рис.3.185, T_5) это условно обозначено точкой g .

Сечение T_6 характеризует условия, когда в трехкомпонентной системе отсутствует расплав и только в бинарной части ac происходит конденсация жидкой, существенно водной фазы - гидротермального раствора: $G+C \rightarrow L_3$. Выбранный исходный состав при T_6 будет представлен парагенезисом $G+B+C$.

Сечение T_7 . При этой температуре в водной части системы в результате конденсации, при понижении температуры снова существует жидкая фаза L_3 , представляющая гидротермальный раствор с заметной солевой нагрузкой (см. точки I'_3 на сторонах ac и ab). Вблизи краевой системы ac существует небольшая гетерофазная область $g''-I''_3$. В системе одно трехфазовое равновесие $B+C+L_3$, занимающее обширную область составов, три двухфазовых равновесия $B+L_3$, $C+L_3$, L_3+G и небольшая однофазовая область раствора L_3 .

Сечение T_8 характеризует температуры несколько ниже 0°C (если летучий компонент H_2O). Кроме раствора (L_3) существуют двухфазовые равновесия $B+L_3$, $C+L_3$, вместо $G+L$ появляется равновесие льда (A) с раствором $A+L_3$, и практически всю область составов на диаграмме занимает неинвариантный парагенезис $B+C+L_3$.

Для того чтобы описать изменения фазовых соотношений в системе при кристаллизации твердых фаз или при их плавлении (при повышении температуры) надо нанести

фигуративную точку состава на треугольник составов и построить необходимое количество изобаро-изотермических сечений, на которых графически будут отражены фазовые соотношения для определенного состава. В качестве примера на рис.3.186 (T_1 - T_8) нанесена точка выбранного исходного состава под соответствующими температурам номерами: 1 $\rightarrow$ 8. Изменение фазовых соотношений при понижении температуры выразится краткой записью:

$$\frac{L_1}{1} \rightarrow \frac{L_1+B}{2,3} \rightarrow \frac{G+L_2+B}{4,5} \rightarrow \frac{G+B+C}{6} \rightarrow \frac{L_3+B+C}{7,8}$$

Для каждой из невариантных точек сосуществующие фазы имеют свой определенный состав и при переходе от одной температуры к другой ($n = k + 1 - r = 3 + 1 - 3 = 1$) составы газа и жидкости изменяются в зависимости от происходящих в системе процессов (которые были охарактеризованы при построении сечений). Число изобаро-изотермических сечений, необходимых для определения фазовых соотношений для любого состава зависит от числа фазовых границ, пересекаемых изобарическим T -х сечением для выбранного исходного состава. Можно убедиться на рассмотренном примере, что сечения T_3 , T_5 и T_8 не обнаруживают новых фазовых ассоциаций для выбранного фигуративного состава и их можно было бы опустить, за исключением T_5 , поскольку на T_5 отражено ретроградное повышение растворимости b во флюиде. Сопоставляя положение моновариантных линий на T -р проекциях систем A - C и A - B можно убедиться, что число изобарических T -х сечений должно быть в общем случае не менее пяти, что также зависит от выбранного исходного состава.

Отметим наиболее характерную особенность рассмотренной водно - солевой - силикатной системы, которая состоит в том, что при понижении температуры существенно силикатная жидкость кристаллизуется и, претерпевая ретроградное кипение, переходит в надкритический газ, тогда как существенно солевой расплав еще длительный промежуток существует как жидкая фаза, и после небольшого интервала температур кристаллизуется как существенно водный раствор. Если же представить изохорическую (а не изобарическую, как рассмотрено выше) кристаллизацию, которая протекает вдоль трехфазовых поверхностей, то в силикатной части системы наступают критические явления с переходом $L_1=F+B$, тогда как солевой расплав (L_2) будет все время существовать как жидкая фаза, постепенно переходя к водному гидротермальному раствору. Отмеченные особенности имеют существенное значение для понимания процессов отделения летучих от магмы и генезиса гидротермальных растворов.

В качестве другого примера диаграммы летучий ($A=H_2O$)- силикат (B) - соль (C) рассмотрим изотермическое сечение T -р-х диаграммы. Расположим сечение так, чтобы оно пересекало трехфазовые кривые BLG и CLG в краевых системах ab и ac , отвечая рассмотренным выше изотермам T_2 (система ab - [рис.3.175](#) и [3.177](#)) и T_5 (система ac - [рис.3.166](#) и [3.169](#)). Напомним, что в системе ab наблюдаются критические явления, что составляет главную сложность в построении диаграмм фазовых соотношений. Система bc - силикат - соль с областью ликвации, захватывающей центральную область составов bc .

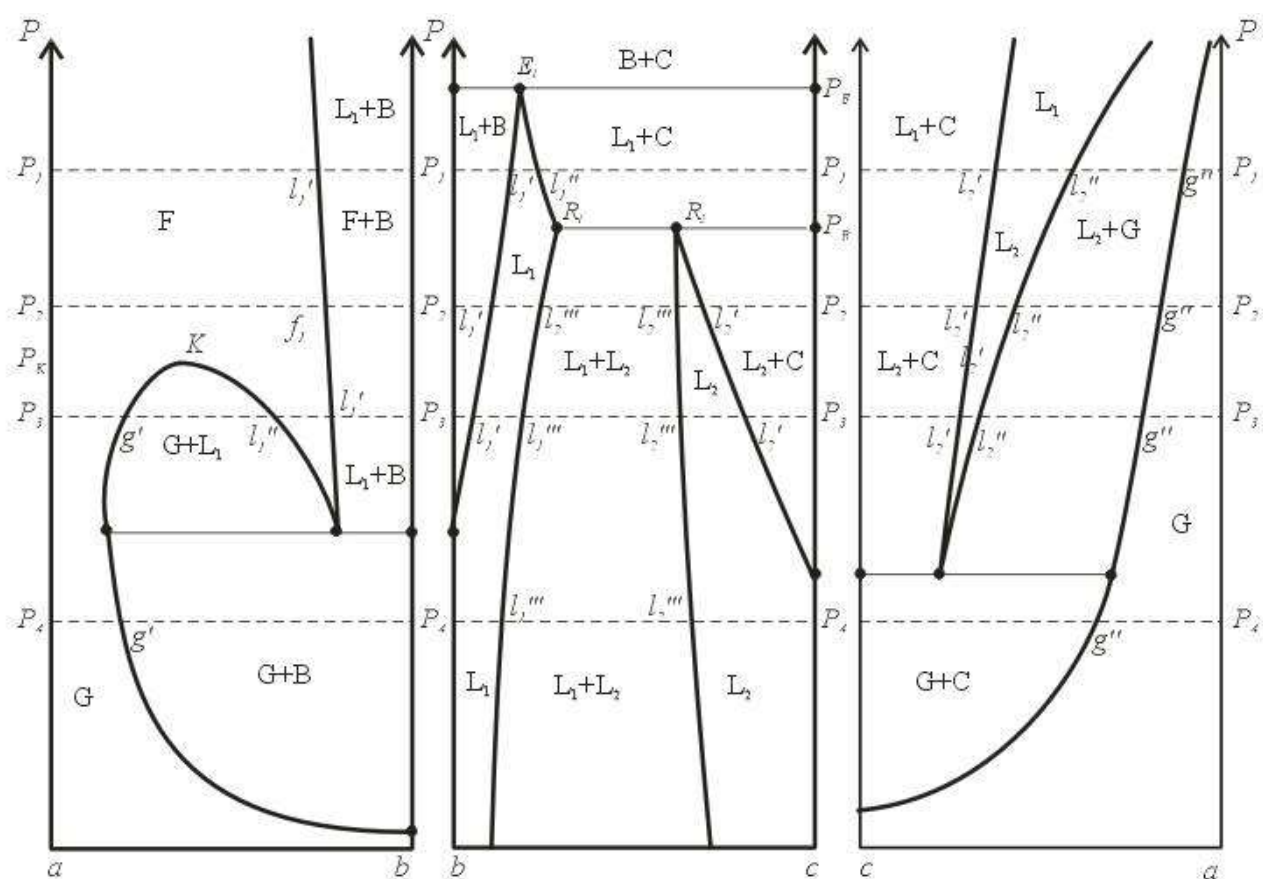


Рис. 3.187. Изотермическая p - x диаграмма системы летучий (A- H_2O) - силикат (B) - соль - (C). Сечение отвечает T_2 (рис. 3.175) на диаграмме летучий - силикат (с критическими явлениями) и T_6 (рис. 3.166) на диаграмме летучий - соль (без критических состояний). В краевой системе силикат - соль показана область несмешиваемости L_1+L_2 . Пунктиром показано положение изобарических сечений, воспроизведенных на рис. 3.188.

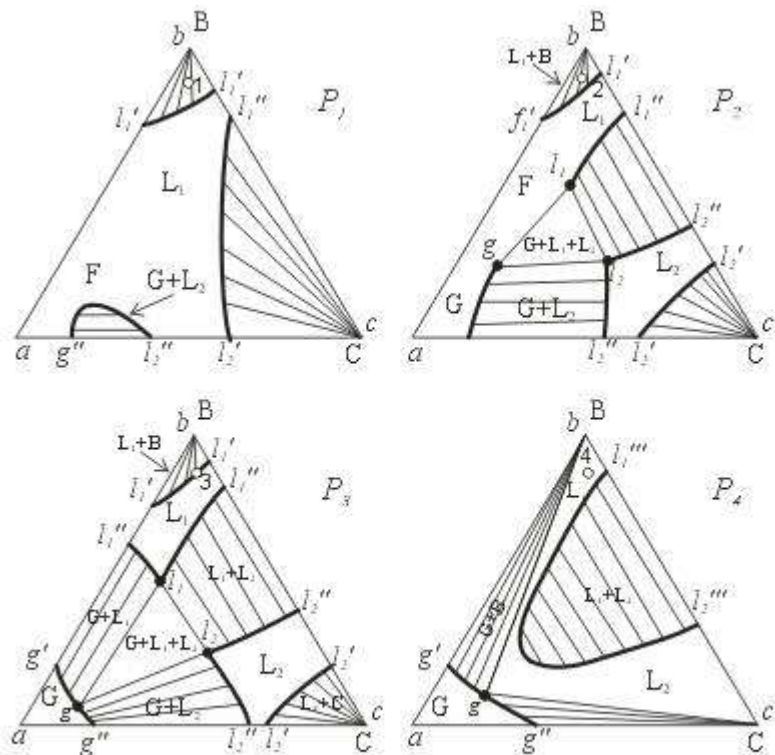
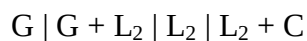


Рис. 3.188. Изотермо - изобарические диаграммы фазового состава системы для четырех сечений $p_1 > p_2 > p_3 > p_4$. (смотри их положение на рис.3.184).

Диаграмма p - x в виде трех краевых бинарных систем приведена на рис.3.187. На диаграмме I система ab с критической точкой при некотором давлении p_k , при котором изотерма (T_2 , [рис.3.177](#)) пересекает критическую кривую. На диаграмме II система силикат-соль. При повышении давления область расслоения несколько уменьшается в размерах (влияние большего давления воды) и садится на кривую плавления C , где при p_k происходит реакция $L_2 \rightarrow C+L_1$. При еще больших давлениях - кристаллизация по типу эвтектики. Точка E_1 - эвтектика по давлению, характеризующая, как было показано выше, максимальное давление существования расплава при данной температуре. Диаграмма III системы ac отвечает обычной p - x диаграмме при температуре пересечения трехфазовой кривой CGL (сравни T_5 , [рис.3.169](#)). Проведем четыре изобарических сечения $p_1 > p_2 > p_3 > p_4$ и построим диаграммы фазовых равновесий обычным способом, снимая координаты фазовых границ с краевых сечений и интерполируя поведения этих границ в пределах тройной системы по экспериментальным данным и общим физико-химическим соображениям. Соответствующие диаграммы представлены на рис.3.188. Проследим изменение фазовых соотношений по мере понижения давления от p_1 до p_4 , что будет в общем отражать подъем магматической камеры в литосфере в область меньших глубин.

Сечение p_1 отвечает наибольшему значению давления из выбранных. Наблюдается два поля кристаллизации твердых фаз $B+L_1$, $C+L_1$, обширное поле надкритического гомогенного расплава - флюида со свойствами расплава в области составов, обогащенных b и со свойствами плотного флюида в области водных составов (a). Вблизи краевой системы ac маленькая область двухфазового состояния $G+L$.

При уменьшении давления - **сечение p_2** - надкритическая гомогенная область уменьшается, сохраняясь неширокой полосой вдоль краевой системы ab . Сокращаются поля кристаллизации L_1+B и L_1+C , что отвечает плавлению B и C с уменьшением давления. В области расплавов происходит ликвация на два расплава L_1 и L_2 . В центре треугольника - трехфазовое невариантное равновесие $G+L_1+L_2$ (т.е. $p_{T,p}=k-g$). В области составов, близких к ac обычная последовательность равновесий (от a к c):



Сечение p_3 располагается ниже критической точки в системе ab и строение диаграмм в краевых системах ab и ac симметрично. На диаграмме: одно неинвариантное трехфазовое поле GL_1L_2 , пять двухфазовых моновариантных ассоциаций: L_1+B , L_2+C , L_1+L_2 , $G+B$, $G+C$ и три однофазовых дивариантных поля: L_1 , L_2 , G .

При уменьшении давления до сечения p_4 система минует две трехфазовые реакции $L_1 \rightarrow G+B$ и $L_2 \rightarrow G+C$ и на диаграмме фазовых составов появляются ассоциации твердых фаз с газом $G+L_1$ и $G+L_2$. Кроме небольшого однофазового поля газа (G) всю остальную область составов занимают расплавы с полностью выраженной областью расслоения L_1+L_2 .

Выбрав любой исходный состав можно проследить изменение фазового состава при изотермическом уменьшении давления, что в предельном приближении отвечает подъему магматической камеры к поверхности. Общая тенденция при этом зависит от температуры выбранного сечения. В рассмотренном случае, при относительно высокой температуре происходит частичное расплавление выделившихся твердых фаз (B и C), смена равновесий жидкость + твердое на газ + твердое (регрессивная кристаллизация) и в расширении полей расплавов и газа. При меньших температурах быстро наступает регрессивная кристаллизация: трехфазовый переход $L_1 \rightarrow B + G$ (через критические явления) и $L_2 \rightarrow C + G$ и расплав закристаллизовывается.

Реальный подъем магматической камеры, который происходит с понижением температуры, не меняет, в принципе, этих соотношений, если конечно остывание не будет слишком резким. В последнем случае анализ нужно основывать на T -х диаграммах и влиянии на них давления.

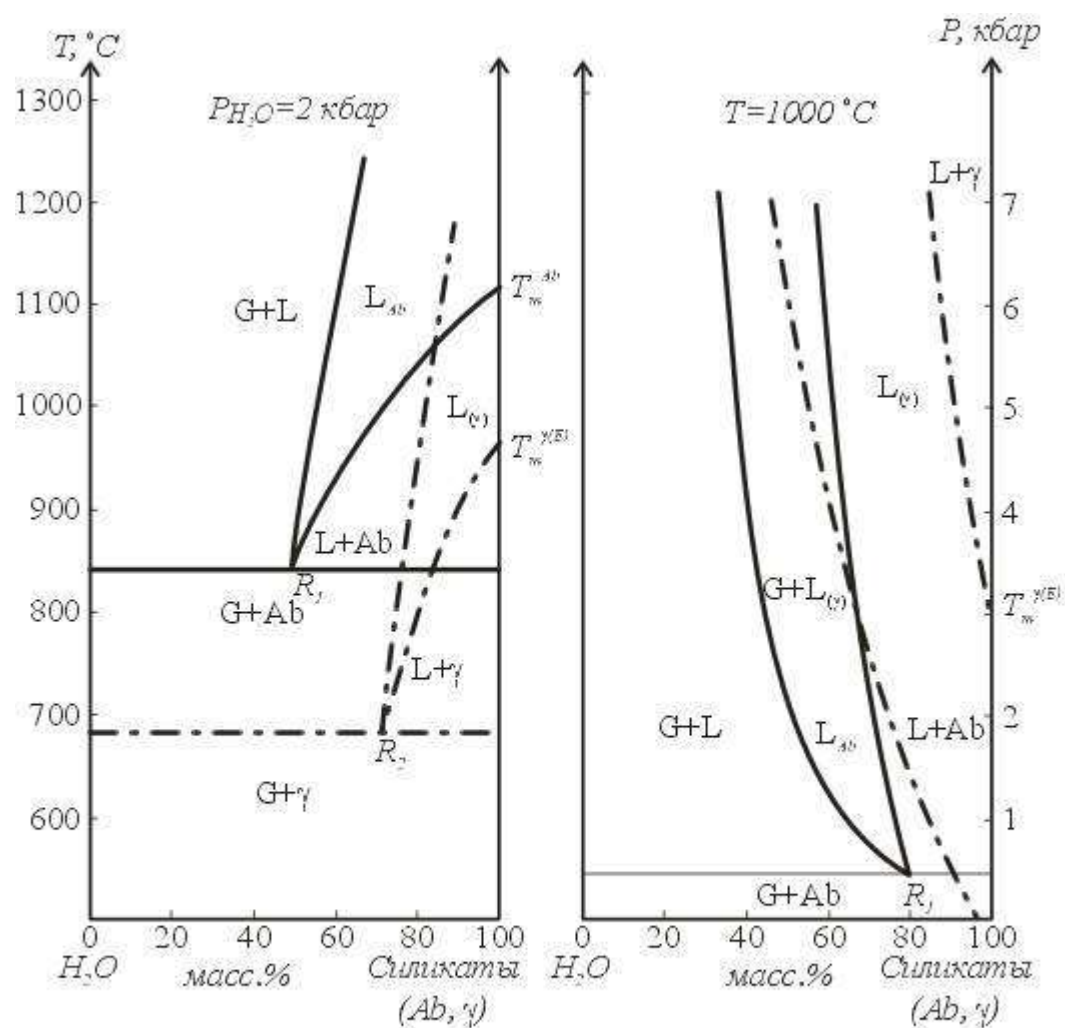


Рис. 3.183. Изобарическое ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ кбар}$) и изотермическое ($T = 1000^\circ\text{C}$) сечения высокотемпературных частей систем альбит - вода (сплошные линии), гранит - вода (штрих - пунктир).

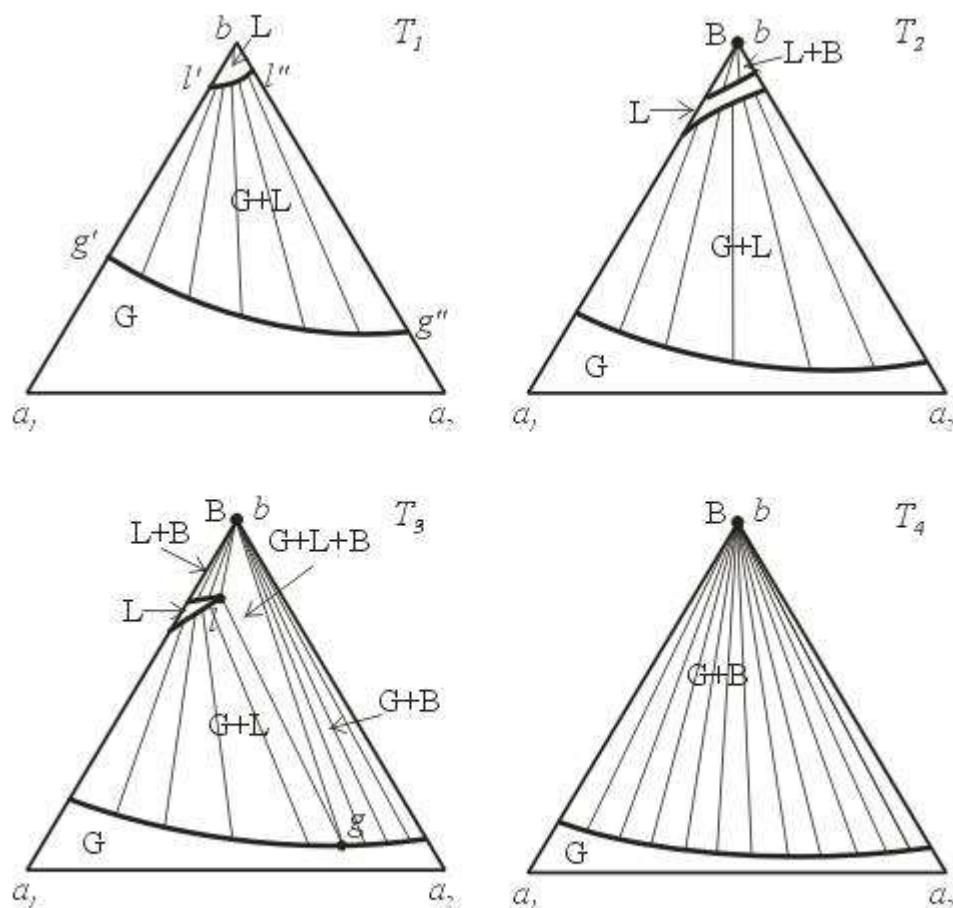


Рис. 3.190. Изотермические сечения изобарической диаграммы системы силикат (В) - два летучих (a_1 - H_2O , a_2 - CO_2). Положение сечений T_1 , T_2 , T_3 , T_4 показано на рис. 3.189.

Б. Система силикат (В) - два летучих, различающихся растворимостью в расплаве A_1 (H_2O) и A_2 (CO_2). Рассмотрим высокотемпературную часть изобарического сечения диаграммы, проходящего через трехфазовые кривые краевых систем и через критические состояния при понижении температуры. Поскольку краевая система H_2O - CO_2 при высоких температурах представляет гомогенную фазу, а более низкотемпературную часть системы (ниже критической кривой H_2O - CO_2 , где сосуществуют водный раствор и газ CO_2 , появляются соединения типа газгидрата и т.д.) мы рассматривать не будем, то изобарическое сечение можно изобразить в виде трехмерной диаграммы T - a_1 - a_2 - b (рис.3.189). Нетрудно видеть, что краевые сечения a_1 - b и a_2 - b полностью подобны, только летучий a_2 (CO_2) обладает меньшей растворимостью в расплаве, и соответственно температура трехфазового равновесия $L \rightarrow B + G$ выше, чем в другой краевой системе a_1 (H_2O)- b . Составы пара и равновесного с ним расплава, а также расплава в равновесии с кристаллами В обозначаются криволинейными асимметричными поверхностями $TBbG^I G^{II}$, $TBbL^I L^{II}$ и $TBmL^I L^{II}$. Криволинейной является и поверхность $G^I L^I L^{II} G^{II}$, отвечающая трехфазовому переходу в трехкомпонентной системе. На рис.3.189 представлена также проекция T -х диаграммы на плоскость треугольника составов, где показаны линии конденсации (состав пара) и кипения (состав жидкости), отвечающие трехфазовому переходу $L \rightarrow B + G$ в трехкомпонентной системе. Составы сосуществующих фаз ($B+L+g$), отвечающих температуре, промежуточной между температурами трехфазовых равновесий в краевых системах, показаны штрих-пунктир коннодами. Относительно расположения точек составов сосуществующих фаз очевидно: расплав (l) обогащен более растворимым в расплаве летучим (H_2O), газ (g) содержит больше менее растворимого (CO_2).

На рис.3.189 показаны изотермические сечения пространственной диаграммы ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$), представляющие диаграммы фазовых равновесий в системе силикат - два летучих для определенных T и p . Эти диаграммы приведены на рис.3.190. Способ построения их подробно рассмотрен выше: в краевых сечениях проводим соответствующие изотермы, пересечение моновариантных линий прямыми изотерм дает нам координаты точек на сторонах треугольника фазового равновесия. Затем, следуя экспериментальным данным или общим физико - химическим закономерностям, проводим линии моновариантных равновесий и конноды, соединяющие составы фаз, находящихся в равновесии.

В сечении T_1 , расположенном выше T_m^B обнаруживаются два дивариантных поля L и G и одно моновариантное $L+G$. При T_2 кристаллизуется силикат $L+B$, два однофазовых дивариантных равновесия L и G , разделенных большим полем двухфазового равновесия $L+G$. Третье сечение (T_3) - наиболее интересно в отношении фазовых соотношений: вблизи краевой системы $B-a_2$ (CO_2) расплав уже прошел температуру трехфазовой реакции ретроградного кипения и в этой области устойчиво равновесие $B+G$. Трехфазовое равновесие при этой температуре обозначено инвариантной ассоциацией $B+l+g$. Далее в области более водных составов устойчивы моновариантные ассоциации $L+B$ и $L+G$ и два дивариантных поля - остатки расплава L и поле газа. Наиболее примечательной стороной этой системы является моновариантное протекание трехфазовой реакции $B+L+G$, причем состав расплава и газа при этом изменяется при понижении температуры от существенно

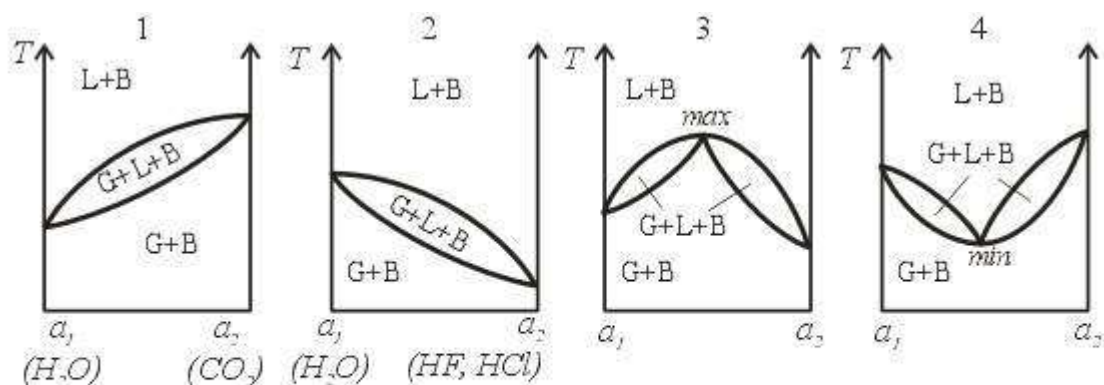


Рис. 3.192. Наблюдаемые (1, 2) и возможные (3, 4) соотношения сосуществующих составов жидкой (расплав) и газовой фаз в зависимости от растворимости в расплаве летучих компонентов. Схематизированные проекции на плоскость T - a_1 - a_2 .

углекислого к водному.

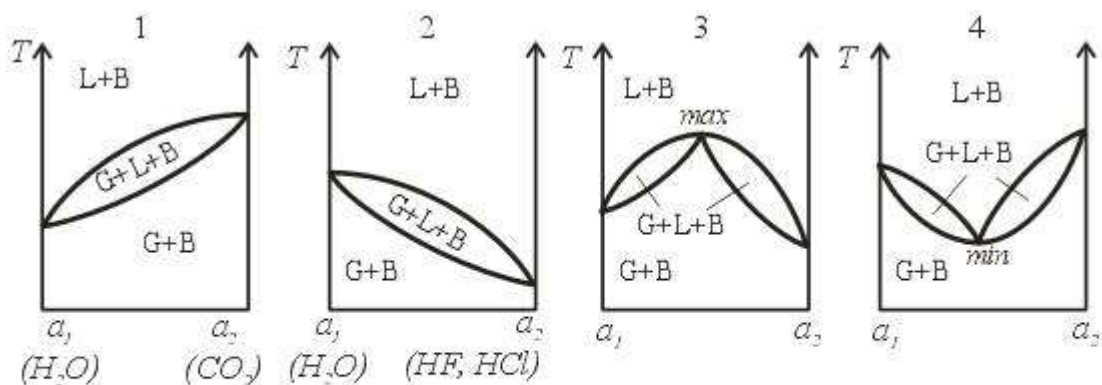


Рис.3.192. Наблюдаемые (1, 2) и возможные (3, 4) соотношения сосуществующих составов жидкой (расплав) и газовой фаз в зависимости от растворимости в расплаве летучих компонентов. Схематизированные проекции на плоскость T - a_1 - a_2 .

Эти соотношения особенно наглядно видны на T -х проекции диаграммы на плоскость T - $a_1(\text{H}_2\text{O})$ - $a_2(\text{CO}_2)$. Эта диаграмма схематически представлена на рис.3.191. На диаграмме пунктиром показаны температура кипения b - T_b^b , температура плавления B - T_m^B , для привязки к диаграмме 3.189 изотерма T_3 , проходящая через трехфазовую кривую и главное - сплошными линиями нанесена проекция трехфазового равновесия $B+L+G$, где верхняя кривая отвечает составу расплава (1), а нижнее - составу газа (g). Обратим еще раз внимание на то, что газ всегда содержит больше того компонента, который меньше растворим в расплаве и соответственно характеризуется более высокой температурой трехфазового равновесия. Для системы силикат - H_2O - CO_2 таким компонентом является CO_2 , поэтому выделяющийся из расплава газ первоначально будет углекислым, а затем, по мере понижения температуры и кристаллизации расплава, содержание воды в нем будет возрастать вплоть до существенно и чисто водного. На рис.3.191 в качестве примера нанесен состав 88 вес. % H_2O и 12 вес. % CO_2 , отвечающий среднему соотношению растворимости воды и углекислоты в силикатных расплавах. После обычных фазовых изменений при понижении температуры $G \rightarrow G+L \rightarrow L+B$, при температуре, отвечающей точке 5^L на трехфазовой поверхности в расплаве начинается ретроградное кипение $L \rightarrow B+G$. При этом состав газа (5^G) будет существенно обогащен углекислотой ~50 вес. %. Трехфазовое состояние в рассматриваемой системе моновариантно ($n=k+1-r=1$ где $k=3$ и $r=3$) и при понижении температуры продолжается реакция ретроградного кипения, захватывая все более водные составы. В точке $6^G=6^L$ расплав будет исчерпан и последние капли расплава будут практически водными (содержание CO_2 около 2 вес. %).

Если рассматривать в качестве компонентов a_1 и a_2 различные сочетания летучих, то возможны различные соотношения в зависимости от их растворимости в расплаве и других физико-химических свойств. На рис.3.192 такие случаи представлены схематическими T - a_1 - a_2 проекциями. Первая диаграмма отвечает рассмотренному случаю с H_2O и CO_2 . Вторая - характеризует соотношения, когда второй летучий компонент HF или HCl . Эти вещества хорошо растворимы в силикатных расплавах (в ограниченных пределах, так как вызывают ликвацию) и существенно (более, чем вода) понижают температуру трехфазового перехода. Соответственно выделяющиеся из расплава газы первоначально будут водными и, по мере понижения температуры, будут обогащаться кислотными компонентами (HCl , HF , B_2O_3). На третьей и четвертой - представлены гипотетические диаграммы с максимумом и минимумом на трехфазовой кривой, которые возможны при образовании соединений в газовой фазе, обладающих меньшей или большей растворимостью в расплавах по сравнению с краевыми летучими. Надежных экспериментальных данных по таким системам пока нет.

Рассмотренные закономерности изменения состава газовой фазы при кристаллизации расплавов, содержащих несколько летучих компонентов, имеют важнейшее значение для понимания генетических особенностей магматических и послемагматических процессов и связанного с ними оруденения. Имеющийся экспериментальный материал позволяет наметить принципиальную модель процессов флюидно-магматической дифференциации. Изложим ее в тезисной форме.

1. Силикатные расплавы растворяют летучие компоненты. Растворимость специфична для каждого летучего компонента, возрастает с ростом давления данного летучего и уменьшается с ростом температуры (вблизи критических точек поведение летучих аномально).

2. Растворение летучих компонентов понижает температуру плавления (температуру солидуса) минералов и горных пород по сравнению с температурой плавления под статическим (инертным) давлением. Понижение температуры плавления и температуры ретроградного кипения (равновесие твердое + жидкость + газ) 20 тем существеннее, чем значительнее растворимость летучего.

3. Отделение летучих от кристаллизующегося расплава происходит в порядке, обратном их растворимости: первыми отделяются наименее растворимые летучие, остаточные расплавы обогащены и отделяют наиболее растворимые летучие. Может быть намечен следующий ряд последовательности отделения летучих: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow (\text{Cl}_2?) \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow (\text{SO}_3?) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HF}$. При этом на всех этапах отделения флюид остается существенно водным, обогащаясь на отдельных этапах другими летучими, обозначенными в ряду последовательности.

4. Разные летучие обладают различным сродством к другим петрогенным и рудным компонентам. Оценить это сродство можно по экспериментальным коэффициентам распределения (см. ниже) компонентов между флюидом и расплавом или термодинамически рассчитать относительное сродство элементов к разным флюидам и расплавам 21. Обладая различным сродством к разным элементам флюиды при отделении от расплава избирательно экстрагируют "родственные" элементы. Последовательное изменение состава флюида приводит к последовательной избирательной экстракции разных петрогенных и рудных элементов по мере кристаллизации магматического расплава. Это явление принято обозначать как флюидно-магматическую эволюцию или флюидно-магматическую дифференциацию. Вследствие этого ранние отделения представлены водно-углекислыми флюидами с существенным содержанием щелочей и щелочно-земельных элементов (имеющих высокое сродство к CO_2). На средних этапах, когда водный флюид содержит H_2S , HCl преимущественно экстрагируются такие элементы, как Fe, Zn, Ni, Co, Pb, Cu и другие, подобные им. Остаточные водные флюиды, обогащенные B_2O_3 , SO_3 , и особенно HF, выносят Sn, W, Mo, Be, U, Li. и т.д. (ниже мы рассмотрим это подробнее). Флюидно-магматическая дифференциация усложняется в тех случаях, когда при кристаллизации магм в определенных условиях (повышенное содержание NaCl и других хлоридов) возникает водно-солевой расплав, поскольку следует учитывать изменение распределения между флюидом и водно-солевым рассолом. Однако это уже более сложные задачи, которые лучше решать на конкретных моделях.

Заканчивая рассмотрение силикатных систем с летучими компонентами, отметим еще одну важную особенность существования природных магматических расплавов. Магматические расплавы находятся в осмотическом равновесии с вмещающими породами, когда вмещаемые породы - стенки магматической камеры - оказываются проницаемыми для выделяющихся из магмы флюидов вместе с растворенными в них

компонентами. В условиях термодинамического равновесия для какого-либо компонента i ($d\mu_i=0$) следует:

$$dp = -(RT / V_i) d\ln a_i \quad (3.76)$$

откуда для идеальных растворов, интегрируя от p^0 до p' и x_i^0 до x_i' и потенцируя, получим:

$$p' = p^0 (x_i^0 / x_i') \quad (3.77)$$

Из уравнения 3.77 для любого компонента, мигрирующего через полупроницаемую стенку камеры следует:

а) если, например, молярная доля воды x'_{H_2O} будет меньше предельной растворимости при данных T и p_{H_2O} - $x^0_{H_2O}$ расплав будет находиться под осмотическим давлением водного раствора ($p' > p^0$, $p' - p^0 = \pi$ - осмотическое давление), стремящегося насытить расплав водой;

б) напротив, если расплав пересыщен водой по сравнению с ее содержанием во флюидах вмещающих пород, то осмотический поток под дополнительным осмотическим давлением будет отделяться от расплава в сторону вмещающих пород.

Осмотические явления будут накладываться на естественное взаимодействие магматической камеры с вмещающими породами до тех пор, пока не установится равенство $p'x'_i = p^0x^0_i$, или точнее $p'a'_i = p^0a^0_i$ - равенство активностей компонентов. В связи с изложенным, заметим, встречающееся нередко в литературе выражение "недосыщенные магмы" страдает неопределенностью. Магмы могут быть недосыщены в том смысле, что содержание воды меньше, чем предельное, отвечающее $p_f = p_{H_2O}$, но вследствие осмотического равновесия они всегда насыщены в отношении сосуществующего флюида вмещающих пород, хотя этот флюид может иметь сложный состав и обычно $p_{H_2O} < p_f$.

Явлениями осмотического равновесия объясняются многие важные особенности формирования магматических горных пород. Вследствие этих причин происходит, в частности, насыщение магм, возникших путем алтектического плавления, водой и другими летучими из растворов более глубинного происхождения. Этим объясняются обычные соотношения, когда расплавы при гранитизации кажутся возникшими в регрессивную стадию. Возникшие при прогрессивном метаморфизме эти расплавы аккумулируют воду, и вследствие этого кристаллизуются при температурах, меньших температуры вмещающих метаморфических пород. С осмотическим равновесием связано явление "отраженной щелочности": при магматическом замещении карбонатных толщ в растворах, поступающих в доломиты из гранитоидов, резко возрастает активность щелочей. Она оказывается намного больше, чем в растворах, равновесных с гранитным расплавом. Вследствие этого происходит встречная (обратно в расплав) диффузия щелочей, которая приводит к возникновению эндоконтактовых фаций повышенной щелочности, сложенных щелочными гранитами, монцогранитами и даже сиенитами и монцонитами. Ограничимся приведенными примерами. Хотя число их легко можно умножить.

6. ФАЗОВОЕ СООТВЕТСТВИЕ И ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Термодинамические соотношения сосуществующих фаз

При обсуждении различных Т-х и р-х диаграмм неоднократно обращалось внимание на закономерное изменение состава сосуществующих фаз в зависимости от температуры и давления и подчеркивалось значение соответствия составов существующих фаз, или, иначе, фазового соответствия для определения Т, р условий фазовых равновесий. Рассмотрим теперь эту важную проблему специально.

Если две фазы А и В находятся в термодинамическом равновесии, то для любого компонента, например компонента i, справедливо условие равновесия $\mu_i^A = \mu_i^B$ откуда следует $\mu_{oi}^A + RT \ln a_i^A = \mu_{oi}^B + RT \ln a_i^B$, затем $\ln (a_i^A / a_i^B) = -(\mu_{oi}^A - \mu_{oi}^B) / RT$ и

$$\frac{a_i^A}{a_i^B} = \exp\left(-\frac{\mu_{oi}^A - \mu_{oi}^B}{RT}\right) \quad (3.78)$$

$$\frac{x_i^A}{x_i^B} = \exp\left(-\frac{\mu_{oi}^A - \mu_{oi}^B}{RT}\right) \frac{1}{\gamma_i^A / \gamma_i^B} = \exp\left(-\frac{\mu_{oi}^A - \mu_{oi}^B}{RT}\right) \frac{\gamma_i^B}{\gamma_i^A} = K_d^o \cdot K_d^{ex} = K_d^{A/B} \quad (3.79)$$

Уравнение показывает, что **распределение компонента i между сосуществующими фазами** определяется термодинамическими свойствами компонентов в этих фазах и, следовательно, зависит от температуры, давления (от Т и р зависят, как было показано выше, μ_{oi}^A , μ_{oi}^B) и от состава системы, от которой зависят коэффициенты активности γ^A и γ^B . Для идеальной системы вместо (3.79) имеем:

$$\frac{x_i^A}{x_i^B} = \exp\left(-\frac{\mu_{oi}^A - \mu_{oi}^B}{RT}\right) = K_d^{A/B} \quad (3.80)$$

Вместо индекса d (distribution) удобно обозначать символ элемента, для которого исследуется распределение, как мы и будем действовать в дальнейшем:

$$\frac{x_i^A}{x_i^B} = K_i^{A/B} \quad (3.81)$$

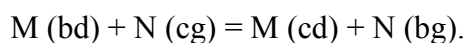
Кроме термодинамического коэффициента распределения (3.79-3.81) на практике чаще используется непосредственно определяемый коэффициент распределения D:

$$\frac{C_i^A}{C_i^B} = D_i^{A/B} \quad (3.82)$$

где C_i^A , C_i^B - концентрации компонента i в фазах А и В, выраженные в весовых единицах.

Коэффициенты K_i и D_i используются в тех случаях, когда они не зависят от содержания компонентов, подчиняясь линейной зависимости $x_i^A = K_i^{A/B} x_i^B$ или $C_i^A = D_i^{A/B} C_i^B$, или, как иногда говорят, следуя закону Генри. Обычно это справедливо при малом содержании i в сосуществующих фазах. Иногда приходится пользоваться коэффициентами распределения и при ограниченных экспериментальных данных. В случае заметного содержания компонентов, особенно для минералов переменного состава, применяется уравнение обменной реакции.

Пусть, например, между фазами М и N, имеющими переменный состав в отношении компонентов b и c, т.е. M=(bc)d и N=(bc)g, происходит перераспределение компонентов b и c. Это перераспределение может быть представлено, как **обменная реакция между конечными членами (миналами)** соответствующих изоморфных рядов:



Условие равновесия, как известно (см. [гл. 2](#)) $\Delta G = \sum \Delta \mu = 0$, для такой реакции запишется как:

$$\mu_b^M + \mu_c^N = \mu_b^N + \mu_c^M, \text{ или} \quad (3.83)$$

Подставляя значение $\mu = \mu_0 + RT \ln a$ и группируя члены, получим

$$\begin{aligned} RT \ln a_b^M + RT \ln a_c^N - RT \ln a_c^M - RT \ln a_b^N &= -\mu_{ob}^M - \mu_{oc}^N + \mu_{oc}^M + \mu_{ob}^N, \\ \text{откуда, преобразуя, имеем:} \\ \ln \frac{a_b^M a_c^N}{a_c^M a_b^N} &= -\frac{\mu_{ob}^M + \mu_{oc}^N - \mu_{oc}^M - \mu_{ob}^N}{RT} \\ \text{и} \\ \frac{x_b^M}{x_c^M} : \frac{x_b^N}{x_c^N} &= \exp \left[-\frac{\mu_{ob}^M + \mu_{oc}^N - \mu_{oc}^M - \mu_{ob}^N}{RT} \right] \cdot \frac{1}{\frac{\gamma_b^M \gamma_c^N}{\gamma_c^M \gamma_b^N}} = K_d^0 K_d^{ex} = K_d. \quad (3.84) \end{aligned}$$

В выражении 3.84 сумма стандартных химических потенциалов представляет изменение стандартной свободной энергии реакции, а единица, деленная на произведение активностей, выражает (см. [гл. 2](#)) избыточную свободную энергию реакции, возникающую за счет отклонения твердых растворов от идеальности. Тогда обсуждаемое выражение можно представить в виде

$$\frac{x_b^M}{x_c^M} : \frac{x_b^N}{x_c^N} = K_d^0 K_d^{ex} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} e^{-\frac{\Delta G^{ex}}{RT}} = e^{-\frac{(\Delta G^0 - \Delta G^{ex})}{RT}} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = K_d, \quad (3.85)$$

где значения ΔG^0 и ΔG^{ex} хорошо видны из сравнения выражений (3.84) и (3.85).

Уравнение (3.85) выражает термодинамическую зависимость распределения компонентов b и c между сосуществующими фазами М и N. Это распределение определяется величинами стандартной и избыточной свободных энергий реакции. Для идеального раствора очевидно

$$\frac{x_b^M}{x_c^M} : \frac{x_b^N}{x_c^N} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K_d^0 \quad (3.86)$$

Рассмотренные соотношения полностью справедливы и для реакций любого порядка. Так, если уравнение обменной реакции

$$mM (bd) + nN (cg) = mM (cd) + nN (bg),$$

то нетрудно получить соотношение

$$\left(\frac{x_b^M}{x_c^M}\right)^m : \left(\frac{x_b^N}{x_c^N}\right)^n = e^{-\frac{\Delta G^0 + \Delta G^{\epsilon x}}{RT}} = K_d \quad (3.87)$$

Величина стандартной свободной энергии обменной реакции зависит от температуры и давления. Эта зависимость определяется (см. уравнения в [гл. 2](#)) энтропийным и объемными эффектами реакции по уравнениям (2.68) и (2.69):

$$\frac{d \ln K_d^0}{dT} = \frac{\Delta S}{RT}$$

или

$$d \frac{\Delta G^0}{dT} = -\Delta S \quad (3.88)$$

и

$$\frac{d \ln K_d^0}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT}$$

или

$$d \frac{\Delta G^0}{dp} = \Delta V \quad (3.89)$$

Следовательно, распределение компонентов между сосуществующими фазами зависит от температуры и давления, и, наоборот, распределение компонентов между сосуществующими фазами является показателем температуры и давления, выступая для природных парагенезисов как геотермометры и геобарометры. Уравнения (3.88) и (3.89) показывают, что зависимость константы распределения от T и p тем существенней, чем больше энтропийный и объемный эффект обменной реакции.

Избыточная свободная энергия зависит от температуры, давления и состава твердого раствора:

$$\frac{\partial \Delta G^{\epsilon x}}{\partial T} = -\Delta S^{\epsilon x} \quad (3.90)$$

$$\frac{\partial \Delta G^{\epsilon x}}{\partial p} = \Delta V^{\epsilon x} \quad (3.91)$$

$$\frac{\partial \Delta G^{\epsilon x}}{\partial x_a} = RT(\ln \gamma_a + \sum_b^k x_b \frac{\partial \ln \gamma_b}{\partial x_a}) \quad (3.92)$$

Следовательно, распределение компонентов между сосуществующими фазами зависит также и от состава твердых растворов в пределах отклонения их от идеального режима и от степени отклонения (степени неидеальности).

Рассмотрим теперь **распределение компонентов в системах с вполне подвижными компонентами** для фаз, в состав которых входят вполне подвижные компоненты. Пусть между фазами $M=(b_j, c_k)d$ и $N=(b, c)g$ протекает реакция обмена компонентами b и c . Уравнение реакции, выраженное через конечные члены, имеет вид



Константа равновесия обменной реакции выразится как:

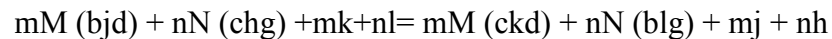
$$\frac{a_{bj}^M a_c^N a_k}{a_{ck}^M a_b^N a_j} = K_d^0 \quad (3.94)$$

Откуда распределение компонентов определится зависимостью

$$\frac{\frac{x_{bj}^M}{x_{ck}^M} : \frac{x_b^N}{x_c^N}}{\frac{x_{bj}^M}{x_{ck}^M} : \frac{x_b^N}{x_c^N}} = K_d^0 \frac{\gamma_{ck}^M \gamma_b^N}{\gamma_{bj}^M \gamma_c^N} \cdot \frac{a_j}{a_k} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} e^{-\frac{\Delta G^{ex}}{RT}} \frac{a_j}{a_k} = K_d^0 K_d^{ex} \frac{a_j}{a_k} = K_d. \quad (3.95)$$

Следовательно, распределение компонентов между фазами, содержащими вполне подвижные компоненты, зависит не только от температуры, давления и степени идеальности твердых растворов, но и от активности вполне подвижных компонентов. Увеличение активности (химического потенциала) вполне подвижного компонента j , например, будет приводить к перераспределению компонента b из фазы N в фазу M и соответственно к возрастанию величины K_d . Распределение компонентов в системах с вполне подвижными компонентами может, таким образом, служить показателем активности вполне подвижных компонентов в природных процессах.

Уравнению (3.93) нетрудно приписать самую общую форму для реакции любого порядка со многими вполне подвижными компонентами. Так, для обменной реакции с вполне подвижными компонентами j, h, k, l :



константа распределения запишется как:

$$\left(\frac{x_{bj}^M}{x_{ck}^M} \right)^m : \left(\frac{x_{bl}^N}{x_{ch}^N} \right)^n = K_d^0 K_d^{ex} \frac{(a_j)^m (a_k)^n}{(a_k)^m (a_l)^n} = K_d. \quad (3.96)$$

Заметим, что в зависимости от принятых условий стандартизации константа распределения может быть выражена в вид

$$\left(\frac{x_{bj}^M}{x_{ck}^M} \right)^m : \left(\frac{x_{bl}^N}{x_{ch}^N} \right)^n = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G^{ex}}{RT}} \cdot e^{-\frac{m\mu_j + n\mu_l - m\mu_k - n\mu_l}{RT}} = K_d^0 K_d^{ex} K_d^\mu = K_d. \quad (3.97)$$

В уравнении (3.97) по сравнению с уравнением (3.96) из константы K_d^0 исключены энтропийные и объемные характеристики вполне подвижных компонентов, однако выражение (3.96) более употребительно.

Изучение распределения компонентов между сосуществующими минералами составляет одно из важнейших и активно разрабатываемых направлений физико-химической петрологии и в нашей стране, и за рубежом. Исключительное значение этого направления определяется тем, что изучение закономерностей сосуществующих составов минералов представляет единственный общий метод, позволяющий выявить значения интенсивных параметров минералообразования - температуры, давления, химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Любая пара находящихся в парагенезисе минералов содержит информацию об условиях образования парагенезиса, заключенную в распределении компонентов между минералами. Такими термодинамическими компонентами могут быть минералы, или элементы пороодообразующих минералов, редкие и рассеянные примеси, стабильные изотопы, наконец, в последнее время обнаружена возможность использовать для этого распределение компонентов по внутрикристаллическим позициям в минералах. Задача состоит в том, чтобы на основании экспериментальных исследований и термодинамических расчетов расшифровать информацию по распределению компонентов в виде количественных диаграмм изотерм, изобар и изоакт (или линий постоянной активности) распределения, и в свете этих данных истолковать выявленные закономерности природных минеральных парагенезисов.

Подчеркнем также, что распределение компонентов служит единственным достоверным критерием равновесного существования минералов. Если K_d постоянны или следуют закономерной зависимости от T , p или состава (в неидеальных условиях), это означает, что химические потенциалы по фазам равны и фазы находятся в равновесии т.е. минералы составляют парагенезис. Если же K_d изменяются незакономерно то сосуществующие минералы не находятся в равновесии, и не могут быть использованы для строго парагенетического анализа.

Распределение компонентов в гетерогенных системах

Среди множества работ, посвященных исследованию распределения малых элементов и элементов - примесей, выделяются два главных направления. Первое заключается в определении содержания редких и рассеянных элементов во вкрапленниках и в основной массе эффузивных пород, которая рассматривается как матрица расплава. Полученные значения коэффициентов стекло (расплав) - твердые фазы ($D^{S/L}$), используются для истолкования генезиса вулканических серий.

Другое направление исследований состоит в экспериментальном определении коэффициентов разделения, главным образом расплав - твердые фазы и флюид - расплав. Опубликовано несколько десятков таких работ, выявивших сложную зависимость коэффициентов распределения от различных факторов (химической природы элемента, температуры, давления, состава расплава состава флюида).

Для численной иллюстрации всего многообразия зависимостей в [табл. 3.9](#) приведены экспериментальные данные по коэффициентам распределения разных элементов для фазовых соотношений расплав/твердые фазы ([табл. 3.9](#), раздел А) и флюид/расплав ([табл. 3.9](#), раздел Б). Таблица составлена по результатам работ многих авторов, среди которых прежде всего следует упомянуть А.Ирвинга, 1978, В.А.Жарикова, Н.С.Горбачева с соавторами, 1993, 1995; Ф.Лонга, 1978; М.Логаш и Г.Сабатье, 1973; М.Дрейка 1978,

1979; С.Д.Малинина и Н.И.Хитарова, 1982. Обобщение, содержащееся в таблице 3.9, сделано впервые.

Принципиальная зависимость распределения компонентов между расплавом и твердыми фазами (раздел А) зависит от термодинамических и структурных факторов. Термодинамические зависимости вытекают из приведенных выше соотношений (см. уравнения (3.80-3.81)), откуда видно, что:

$$\ln D^{S/L} = -\frac{\Delta G^{S/L}}{RT} \quad (3.98)$$

или

$$\ln D^{S/L} = -\frac{G_L^0 - G_S^0}{RT} \quad (3.98a)$$

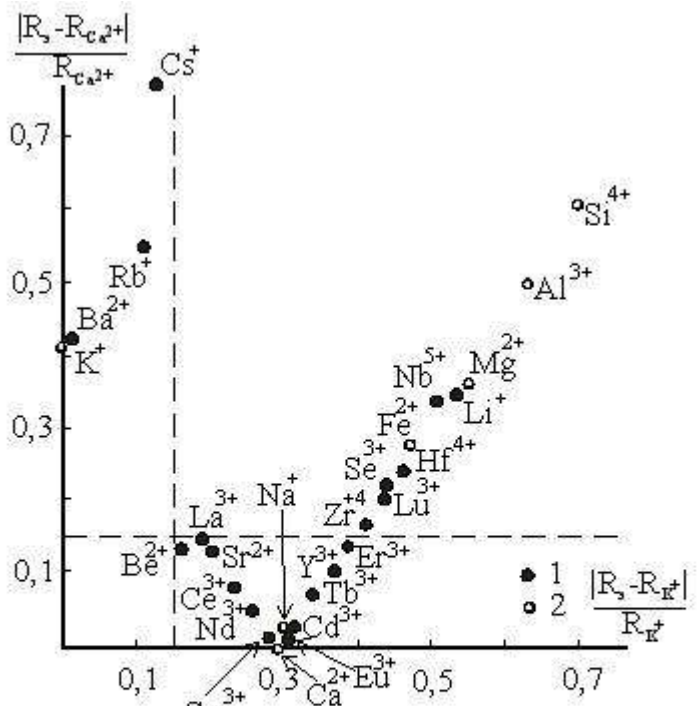
и

$$\frac{d \ln D^{S/L}}{dT} = -\frac{\Delta S^{S/L}}{RT} \quad (3.99)$$

а также

$$\frac{d \ln D^{S/L}}{dp} = -\frac{\Delta V^{S/L}}{RT} \quad (3.100)$$

Из термодинамических соотношений следует, что расплав должен быть обогащен соответствующими компонентами для которых $D^{S/L} < 0$ и $D^{S/L}$ будет увеличиваться с повышением температуры и понижением давления. Между тем, если это справедливо для $D_{Ba}^{L/Pl}$, $D_{Cs}^{L/Cpx}$, $D_K^{L/Cpx}$, $D_{Nb}^{L/Cpx}$, $D_{Rb}^{L/Kfs}$, $D_{Sr}^{L/Cpx}$ и $D_{TR}^{L/Pl}$, то для других элементов соотношения могут быть иные. Это связано в том числе с влиянием структурных факторов: на преимущественное вхождение в твердую фазу оказывает влияние близость ионных радиусов элемента - хозяина



и примеси. Известно, что для изоморфных замещений благоприятны условия, когда разница в радиусах не превышает 10-15%. На рис.3.193, для наглядности, приведена диаграмма в координатах $|R_3 - R_K^+| / R_K^+$ и $|R_3 - R_{Ca^{2+}}| / R_{Ca^{2+}}$, где $|R_3 - R_K^+|$ и $|R_3 - R_{Ca^{2+}}|$ - абсолютные величины разницы радиусов (независимо от знака). Пунктирными линиями отмечены "изоморфные пределы" в 15%. Сопоставляя отклонения в значениях коэффициентов распределения от общей термодинамической зависимости нетрудно видеть, что они связаны с близостью радиусов ионов "элемента - хозяина" и элемента - примеси. Таковы преимущественные распределения Ba в калиевый полевой шпат, Sr в плагиоклаз, Ni в клинопироксен и т.д. Для более полной характеристики влияние структурного фактора следует построить несколько диаграмм этого типа (см. рис. 3.193), чтобы отразить различные варианты изоморфной емкости минералов. Подчеркнем, что в определенной степени "структурный фактор" влияет на все коэффициенты распределения. Избирательная приуроченность элементов к твердым фазам и расплавам различного состава нашла в геохимии и петрологии отражение в терминах: когерентные (совместимые) и некогерентные (несовместимые) элементы.

Усугубляя геохимическое значение, в специальной литературе пользуются более сложными соотношениями, отражающими сродство тех или иных элементов. Усугубляются, например, коэффициенты сокристаллизации:

$$D_C = D_{Sr/Ca}^{Pl/L} = \frac{(C_{Sr}/C_{Ca})^{Pl}}{(C_{Sr}/C_{Ca})^L}, D_{Ni/Fe}^{Cpx/L} = \frac{(C_{Ni}/C_{Fe})^{Cpx}}{(C_{Ni}/C_{Fe})^L} \text{ и т.д.} \quad (3.101)$$

$$D_f = \frac{D_{Sr}^{L/Pl}}{D_{Ba}^{L/Pl}}, D_f = \frac{D_{Cs}^{L/Pl}}{D_{Ba}^{L/Pl}}$$

Коэффициенты разделения и другие всевозможные комбинации, знакомство с которыми можно получить в специальной литературе.

В разделе Б, табл.3.9, приведены экспериментальные данные по определению коэффициентов распределения между флюидом и расплавом ($D^{F/L}$). На распределение флюид/расплав влияет много факторов:

1) Общая термодинамическая зависимость распределения

$$\ln D^{F/L} = -\frac{\Delta G^{F/L}}{RT} \quad (3.102)$$

$$\frac{d \ln D^{F/L}}{dT} = \frac{\Delta S}{RT} \quad (3.103)$$

$$\frac{d \ln D^{F/L}}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (3.104)$$

2) Состав раствора, определяющий относительное сродство элемента к раствору и расплаву; концентрация раствора.

3) Следует учитывать зависимость плотности раствора от температуры и особенно от давления, существенно влияющего на растворимость минералов и соединений во флюидах.

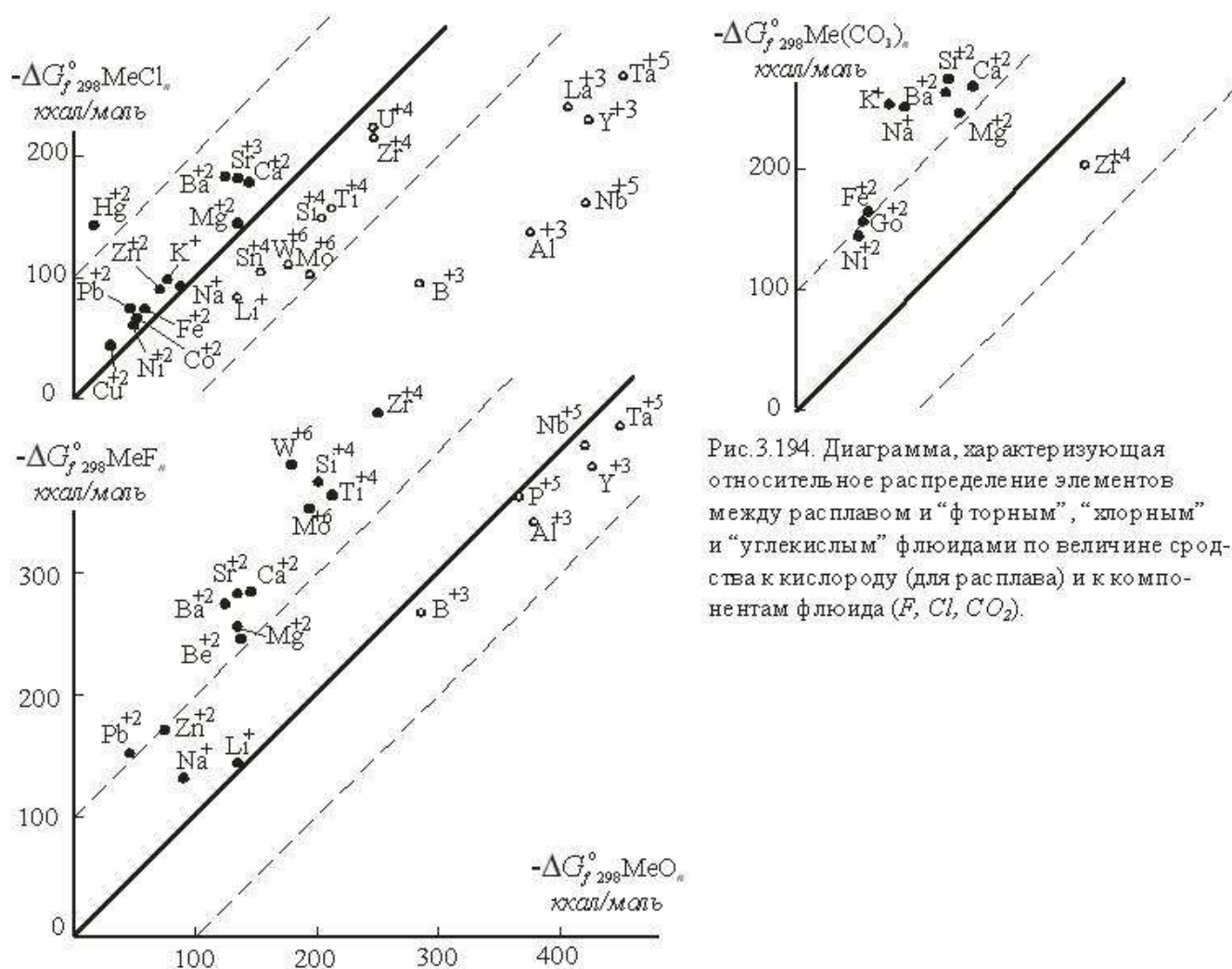


Рис.3.194. Диаграмма, характеризующая относительное распределение элементов между расплавом и "фторным", "хлорным" и "углекислым" флюидами по величине сродства к кислороду (для расплава) и к компонентам флюида (F , Cl , CO_2).

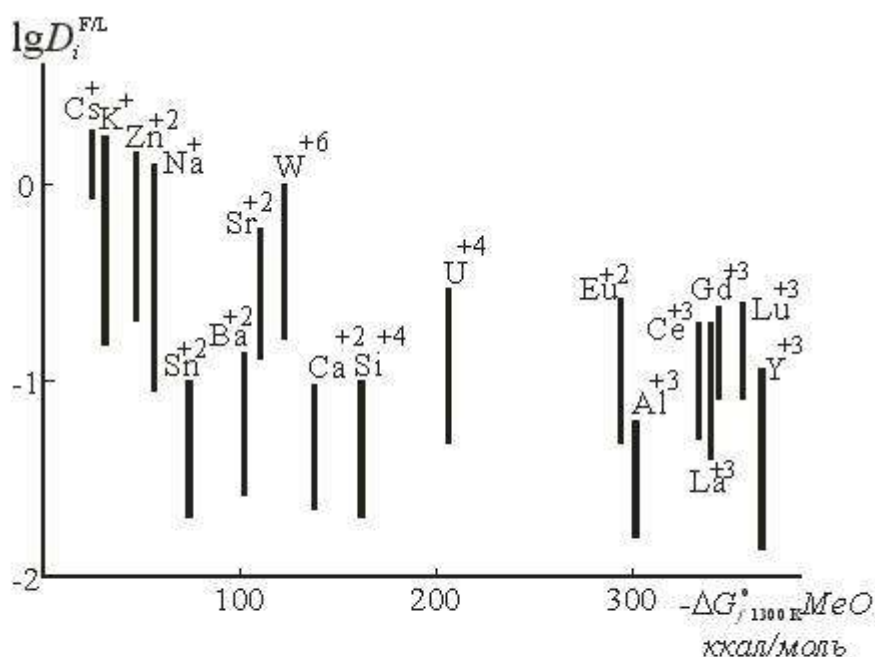


Рис.3.195. Диаграмма связи коэффициентов распределения ($\ln D^{F/L}$) элементов и их сродства к расплаву ($-\Delta G_{1300^\circ K}^0$ реакции $\text{Me} + \text{O} = \text{MeO}$).

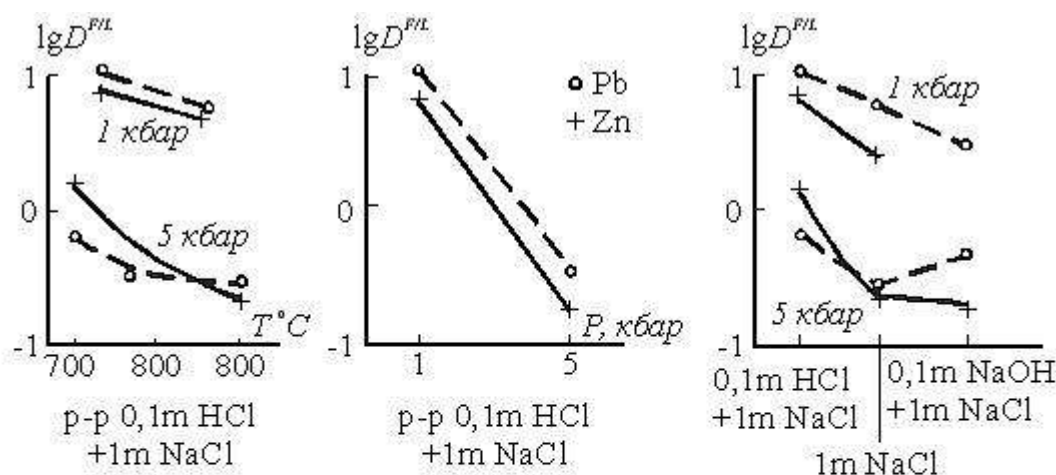


Рис.3.196. А. Зависимость коэффициентов распределения флюид / гранитный расплав от температуры для свинца и цинка. Экспериментальные данные для раствора ортопироксеном, клинопироксеном, амфиболом и гранатом. Средние значения. Коэффициенты распределения расплав / флюид по нашим экспериментальным данным. По ординате отложены $\lg D^{LS}$ и $\lg D^{LF}$. По абсциссе - ряд лантаноидов в порядке уменьшения радиуса (для R^{+3} в шестерной координации).

Для общей принципиальной ориентировки в распределении элементов между расплавом и флюидом мы использовали величины сродства, равные с обратным знаком свободной энергии реакции образования оксидов: $-\Delta G_{298}$ реакции $Me+O=MeO$, как показатель сродства к расплаву и величины свободной энергии реакции элементов с анионной составляющей флюидов: $-\Delta G_{298}$ реакции $Me+F_n=MeF_n$ - как показатель сродства к "фторному" флюиду, $-\Delta G_{298}$ реакции $Me+Cl_n=MeCl_n$ - как показатель сродства к "хлорному" флюиду, $-\Delta G_{298}$ реакции образования карбонатов - как показатель сродства к углекислому флюиду. В связи с тем, что данные по свободным энергиям реакции для высоких температур весьма ограничены, на рис.3.194 для полноты характеристики нанесены стандартные значения свободной энергии ($-\Delta G_{298.15}$).

Диаграмма рис.3.194 показывает, что наибольшим сродством к углекислому флюиду обладают щелочные и щелочно-земельные элементы, меньше - элементы группы железа, остальные индифферентны и будут накапливаться в расплаве. Для "хлорного" флюида наряду со щелочно-земельными элементами характерно также сродство ко всем халькофильным элементам (Cu, Pb, Zn, Mg и др.). Редкие элементы (Mo, W, Sn и др.) кремний, титан, цирконий имеют некоторое сродство к хлору, но энергия связи их с кислородом более существенна и они преимущественно остаются в расплаве. Наибольшей экстрагирующей способностью обладает фторный флюид, причем у редких элементов, кроме циркония, сродство к фтору больше, чем у щелочноземельных и щелочных элементов. Сродством к расплаву обладают только такие устойчивые литофилы, как итрий, тантал, ниобий, алюминий и некоторые другие.

Как отмечалось выше (5), отделяющийся от магматического расплава существенно водный флюид эволюционирует от углекислого к хлорному и фторному. Приведенные на рис. 3.194 диаграммы дополняют характеристику флюидно - магматической дифференциации в отношении последовательного избирательного выноса рудных и петрогенных элементов, завершая в целом общую картину флюидно-магматической дифференциации.

Отмеченную зависимость последовательности ΔG_{1300K} отделения разных элементов от расплава можно охарактеризовать диаграммой коэффициент разделения ($D^{F/L}$) - свободная энергия реакции $Me+O=MeO$. На рис.3.195 представлена диаграмма $\ln D^{F/L} - \Delta G_{1300K}$ реакции $Me+O=MeO$. Значения $D^{F/L}$ представлены вертикальными линиями, которые отражают вариации $D^{F/L}$ от разных условий. Сродство к кислороду рассчитано для 1300K, данные по этим величинам в справочниках (Robic R.A. etc., 1979). Диаграмма рис. 3.195 показывает общую тенденцию обратной зависимости $\ln D^{F/L}$ от ΔG реакции $Me+O=MeO$, однако эта зависимость выражена менее наглядно. Это объясняется тем, что на диаграмме нанесен весь диапазон значений D , который зависит, как мы уже упоминали, от многих факторов. Чтобы наглядно показать "многофакторную" зависимость $D^{F/L}$ на рис.3.196 приведены три диаграммы экспериментально определенных коэффициентов распределения Pb и Zn в зависимости от T , p и состава раствора. Нетрудно видеть, что $D_{Pb}^{F/L}$ и $D_{Zn}^{F/L}$ следует общим зависимостям от p (уменьшаются) и состава раствора ($D_{Pb}^{F/L}$, $D_{Zn}^{F/L}$ выше в кислых растворах), то зависимость $D_{Pb}^{F/L}$ и $D_{Zn}^{F/L}$ от T обратная, что, повидимому, связано с существенным уменьшением плотности раствора.

Кроме Pb и Zn подробно изучено распределение флюид / расплав для Mo, W и некоторых других элементов. Детальные исследования проведены по распределению Ni, Co, Cu, металлов платиновой группы между двумя несмешивающимися расплавами силикатным и сульфидным. Особое внимание последнее время привлекают исследования распределения в системах расплав - рассол - флюид.

Приложение коэффициентов распределения к процессам магматической дифференциации

Распределение редких и рассеянных элементов широко используется для решения различных генетических проблем, в том числе для характеристики процессов магматической дифференциации.

Рассмотрим две наиболее употребляемые модели.

Вариации содержания редкоземельных элементов при магматической эволюции.

Выше в табл.3.9 приведены в качестве примера коэффициенты распределения $D^{S/L}$ редкоземельных элементов для плагиоклаза и граната. Имеются данные по коэффициентам распределения и для клинопироксена, ортопироксена, амфибола и некоторых других минералов, основанные главным образом на изучении природных образцов. Средние значения

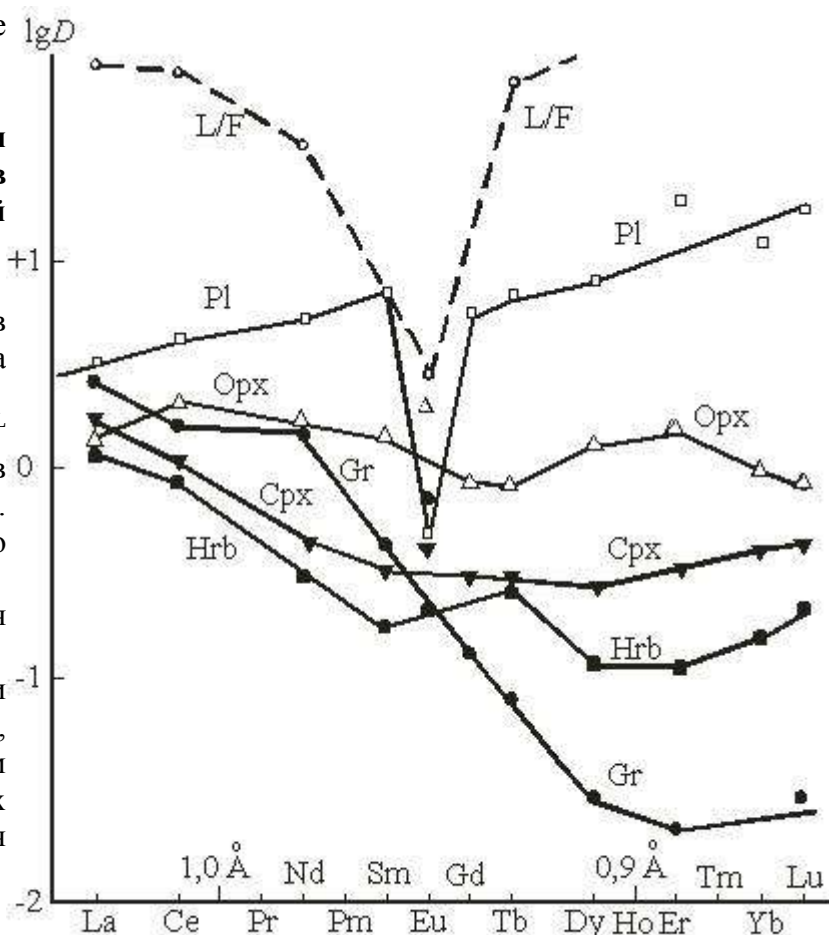


Рис. 3.197. Радиус ионов R^{+3} в координатах VI

коэффициентов для важнейших минералов представлены на рис.3.197.

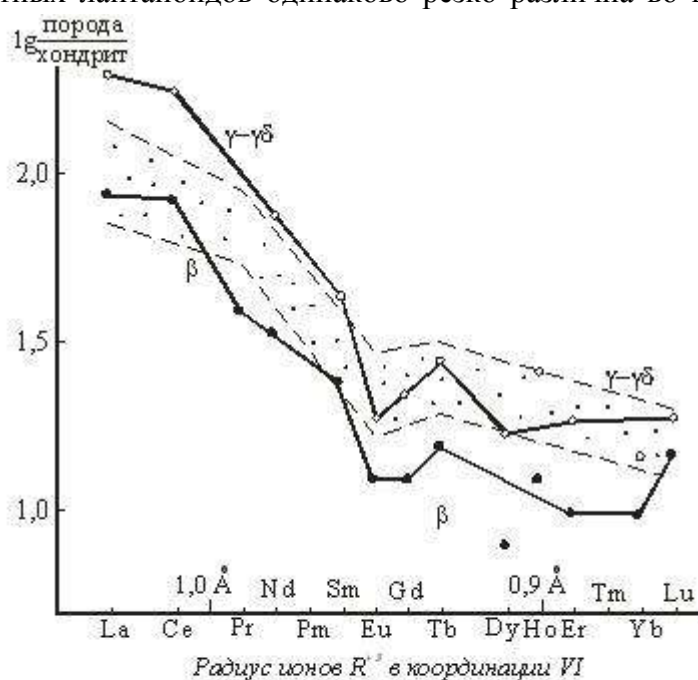
Принципиальная разница в распределении лантаноидов между расплавом и разными минералами состоит в том, что расплав всегда обогащен всеми редкоземельными элементами относительно плаггиоклаза 22. Напротив, гранат, клинопироксен, роговая обманка содержат меньше, чем расплав только самых легких лантаноидов - La, Ce (для граната еще и Nd). Для всех других лантаноидов коэффициенты распределения в пользу твердых фаз, и только ортопироксен ведет себя индифферентно ($D_{TR}^{L/Opk} \cong 1$). В результате происходит обогащение расплавов легкими лантаноидами по сравнению с тяжелыми и этот эффект выражен тем резче, чем существеннее процессы магматической дифференциации (фракционная кристаллизация, отделение кумулятов и реститов, повторное плавление и т.д.)

Эффекты дифференциации, выраженные через фракционирование редкоземельных элементов принято представлять в виде диаграмм, где по оси абсцисс расположены редкоземельные элементы в порядке возрастания атомного номера или уменьшение радиуса иона R^{+3} (в шестерной координации). По оси ординат наносится нормированное по хондриту содержание редкоземельного элемента:

$$M_M = \frac{M_R^A - \text{содержание РЗЭ в фазе А}}{M_R^X - \text{содержание РЗЭ в хондрите}} \quad (3.104)$$

или коэффициент распределения, также обычно в виде нормированных отношений $D_R^{A/B} = M_N^A / M_N^B$. Нормирование используется для лучшей наглядности диаграмм, поскольку распространенность четных и нечетных лантаноидов одинаково резко различна во всех земных образованиях.

На рис.3.198 представлена типичная диаграмма распределения редкоземельных элементов в магматических породах, претерпевших фракционную дифференциацию. Залитыми кружками показан спектр распределения РЗЭ для среднего состава кремнекислых пород (граниты и гранодиориты). Пунктиром ограничена площадь (она выделена точками) спектра линий распределения РЗЭ, характерного для изучавшихся нами гранитоидных интрузий мезозойского возраста



Могочинской провинции Становой области. Общее правило состоит в том, что наиболее резкий наклон линий распределения РЗЭ к оси абсцисс отвечает сложным многоэтапным процессам магматической дифференциации. Очевидно также, что пологие линии отвечают процессам примитивного плавления.

Рис.3.198. Нормированные по хондриту содержания РЗЭ в среднем составе базальтов (залитые точки) в среднем составе кремнекислых пород (граниты, гранодиориты) и в гранитоидах Могочинской провинции, Становой хребет, Восточная Сибирь. (поле, покрытое точками и ограниченное пунктиром).

Наряду с нормализацией по хондритам для решения конкретных генетических задач содержание РЗЭ, присущие отдельным интрузиям или комплексам, может быть нормализованы по другим "материнским" источникам: среднему составу коры, среднему составу вмещающих толщ, составу главного (родоначального) интрузивного тела и т.д.

Обратим внимание на интересное явление, названное "европиевым" минимумом. На рис.3.197 можно видеть резкий минимум, отвечающий распределению европия между расплавом и плагиоклазом $D_{Eu}^{L/Pl}$. Этот минимум объяснялся обычно тем, что европий находится в расплаве не только в трехвалентном, но и в двухвалентном состоянии и двухвалентный европий распределяется в пользу плагиоклаза. Удаление плагиоклаза из расплава приводит к обеднению расплава европием (относительно других РЗЭ) с образованием более или менее ярко выраженного европиевого минимума. Между тем экспериментальные данные полученные нами по распределению расплав/флюид ($H_2O+0,1$ моль HCl) также обнаруживают (см. рис.3.197) еще более ярко выраженный минимум европия. Подкисленные растворы способствуют переходу трехвалентного европия в двухвалентную форму, преимущественно выносимую растворами. Можно определенно утверждать, что европиевый минимум возникает в результате воздействия позднематматических подкисленных растворов, свидетельства воздействия которых можно обнаружить и в других минералогических и структурных признаках гранитоидов. Это реальный механизм вместо мифического скопления плагиоклазов на дне магматических камер.

Вариации распределения элементов при кристаллизации (возникновении) магматических тел

Коэффициенты распределения какого-либо или каждого элемента могут быть использованы для характеристики каждого из этапов кристаллизации или выплавления магматического тела. Задача эта в полном виде сложная: нужно учитывать возможную фракционную кристаллизацию, возможное изменение коэффициентов распределения в зависимости от состава, необходимо оценить вероятность и роль конвекции, изменение температуры содержания летучих и многое другое. Эта задача еще ждет своего решения. Однако приближенный подход будет продемонстрирован ниже.

Рассмотрим ограниченный магматический резервуар, содержащий общее количество компонентов M , в том числе m_i - количество компонента i . Начальные условия обозначим $M^0 = M^1$ и m_i^{ol} . Пусть происходит равновесная кристаллизация расплава без фракционирования и величины K_d или D постоянны. В какой-то момент времени часть расплава $(M-F)=(1-F)$ раскристаллизуется (общая масса принята за единицу) и количество расплава обозначится как $F = m_i^1 / M_0^1$. Относительное количество твердой фазы определится как $1-F$. Коэффициент распределения можно выразить следующим образом:

$$D_i^{S/L} = \frac{C_i^S}{C_i^L} = \frac{m_i^S / (1-F)}{m_i^L / F} = \left(\frac{m_i^{ol} - m_i^l}{m_i^l} \right) \cdot \left(\frac{F}{1-F} \right)$$

и

$$D_i^{S/L} = \left(\frac{m_i^{ol}}{m_i^l} - 1 \right) \cdot \left(\frac{F}{1-F} \right) \quad (3.105)$$

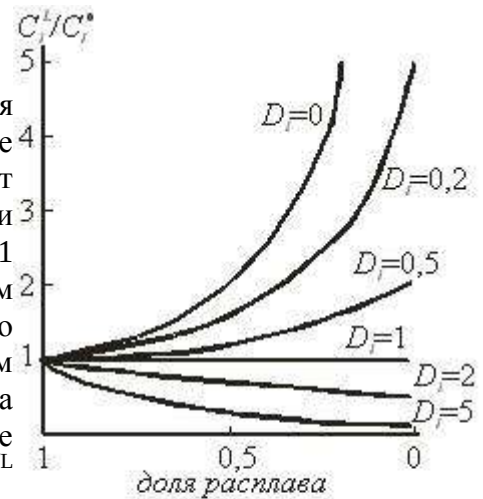
Умножим уравнение (3.105) на $\frac{m^l}{m^{ol}}$:

$$\frac{m_i^{ol}}{m_i^l} \cdot \frac{m^l}{m^{ol}} = \left[\frac{D_i^{S/L}(1-F)}{F} \cdot \frac{m^l}{m^{ol}} + \frac{m^l}{m^{ol}} \right]$$

и помня, что $F = \frac{m^l}{m^{ol}}$, преобразуем его в удобную форму:

$$\frac{C_i^l}{C_i^{ol}} = \frac{1}{[D_i^{S/L}(1-F) + F]} \quad (3.106)$$

Уравнение (3.106) показывает, как будет изменяться относительное содержание компонента *i* в расплаве по мере кристаллизации расплава и в зависимости от величины коэффициента $D_i^{S/L}$. Очевидно, что если $D_i^{S/L}=1$, то C_i^l / C_i^{ol} всегда единица, если $D_i^{S/L} < 1$ происходит накопление компонента *i* в остаточном расплаве. При $D_i^{S/L} > 1$ компонент *i* осаждается по мере кристаллизации, причем тем раньше, чем больше величина *D*. На рис.3.199 показана схема изменения концентрации компонента *i* в расплаве при равновесной кристаллизации при значениях $D_i^{S/L} = 0,2, 0,5, 1,2$ и 5. Диаграмма достаточно наглядна и



не требует особых объяснений. Также можно вывести уравнение и построить диаграмму изменения содержания компонентов при образовании в результате равновесного плавления вмещающих пород: она будет зеркальным отражением диаграммы, приведенной на рис.3.199 - первые порции расплава будут обогащены компонентами с коэффициентами распределения в пользу расплава (т.е. $D_i^{S/L} < 1$).

Рис.3.199. Изменение концентрации компонента "i" в расплаве по мере его равновесной кристаллизации при различных значениях коэффициента распределения $D_i^{S/L}$.

Равновесная кристаллизация при плавлении представляет идеальную модель магматической эволюции. В природных условиях она осложняется обычно фракционной кристаллизацией, когда некоторые кристаллы удаляются из зоны взаимодействия с расплавом или частичным плавление, когда остаются нерасплавленными минералы (называемые реститами) или расплав удаляется из зоны первоначального плавления (иногда это называют фракционным плавлением).

Рассмотрим ограниченный магматический резервуар общей массой M^0 , содержащий компонент *i* в количестве m_i^{ol} . Концентрация компонента *i* в резервуаре $C_i^1 = m_i^1 / M$. Если в системе происходит фракционирование выделившихся кристаллов, то, спустя бесконечно малое время, общая масса и масса компонента *i* выразится, как $M-dM$ и $m_i^{ol}-dm_i^1$. Соответственно кристаллы и расплав будут содержать компонент *i* в количестве:

$$C_i^S = \frac{dm_i^l}{dM} \quad (3.107)$$

и

$$C_i^L = \frac{m_i^{ol} - dm_i^l}{M - dM} \quad (3.108)$$

Коэффициент распределения, как известно, равен $D_i^{S/L} = C_i^S / C_i^L$. Тогда можно записать:

$$C_i^S = \frac{dm_i^l}{dM} = D_i^{S/L} \frac{m_i^l - dm_i^l}{M - dM} \quad (3.109)$$

Для того, чтобы уравнение (3.186) выразить в удобной для расчета и графических построений форме, связанной с относительным количеством расплава F, ниже проведено несколько преобразований: а) пренебрегая бесконечно малыми dM и dm_i^l из (3.107) получим $m_i^l = C_i^L M$; б) дифференцируя по M обе части этого уравнения, имеем:

$$\frac{dm_i^l}{dM} = M \cdot \frac{dC_i^L}{dM} + C_i^L \quad (3.109);$$

в) подставив (3.109) в (3.108), получим:

$$M \cdot \frac{dC_i^L}{dM} + C_i^L = D_i^{S/L} \cdot \frac{m_i^l - dm_i^l}{M - dM} = D_i^{S/L} \cdot C_i^L \quad (3.110)$$

Уравнение (3.188) последовательно приводим к удобному виду:

$$M \cdot \frac{dC_i^L}{dM} = D_i^{S/L} \cdot C_i^L - C_i^L = C_i^L (D_i^{S/L} - 1),$$

$$\text{далее } \frac{dC_i^L}{C_i^L \cdot (D_i^{S/L} - 1)} = \frac{dM}{M}, \text{ и, наконец,}$$

$$\frac{1}{D_i^{S/L} - 1} \cdot d \ln C_i^L = d \ln M \quad (3.111)$$

Интегрируя (3.111) от C_i^{ol} до C_i^l и соответственно от M^o до M, имеем:

$$\frac{1}{D_i^{S/L} - 1} \cdot \ln \left(\frac{C_i^l}{C_i^{ol}} \right) = \ln \frac{M}{M^o}$$

и, наконец, потенцируя, получим окончательное уравнение:

$$\frac{C_i^l}{C_i^{ol}} = \left(\frac{M}{M^o} \right)^{(D_i^{S/L} - 1)} \quad \text{или} \quad \frac{C_i^l}{C_i^{ol}} = F^{(D_i^{S/L} - 1)}, \quad (3.112)$$

известное как уравнение фракционирования Рэлея. Согласно этому уравнению, по мере кристаллизации концентрация i будет возрастать (если $D_i^{S/L} < 1$) или уменьшаться (если $D_i^{S/L} > 1$) в соответствии с $F^{(DS/L-1)}$.

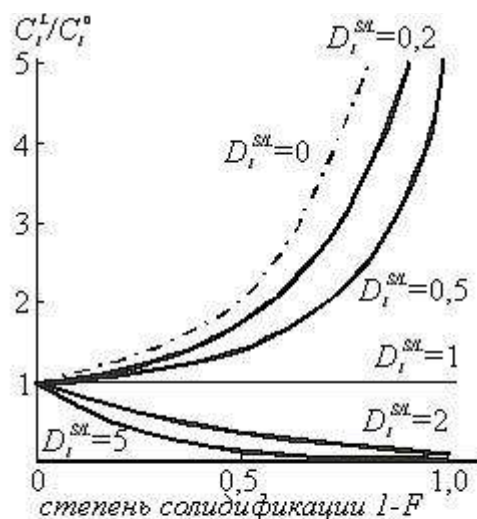


Рис. 3.200. Относительное распределение концентрации в расплаве компонента "i" по мере фракционной кристаллизации расплава в зависимости от D_i^{SL} .

На рис.3.200 приведена концентрация компонента i в зависимости от величины коэффициента D_i^{SL} , $D_i^{SL} = 0, 0,2, 0,5, 1, 2, 5$, и степени кристаллизации F расплава.

Нетрудно видеть крайние значения. Если $D_i^{SL} = 0$, то $C_i^l / C_i^{ol} = 1 / F$ и штрихпунктирная

линия ($D_i^{SL} = 0$) ограничивает область реальных концентраций компонента i в расплаве. При $D_i^{SL} = 1$ $C_i^l / C_i^{ol} = 1$ и концентрация компонента "i" по мере кристаллизации не изменяется. Все другие значения $D_i^{SL} > 0$ имеют реальный смысл, если D_i^{SL} не слишком велико (например, при $D_i^{SL} = 50$ при кристаллизации 10% расплава ($F=0,9$), концентрация i в расплаве составит уже 0,006 исходный).

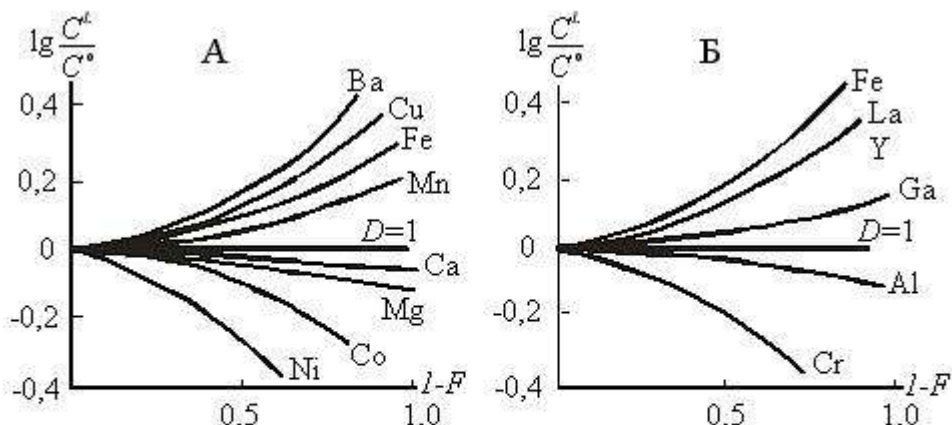


Рис. 3.201. Изменение относительной концентрации двухвалентных (А) и трехвалентных (Б) катионов по мере фракционной кристаллизации Скергардского интрузива. По оси абсцисс - степень кристаллизации ($1-F$), по оси ординат - логарифм концентрации в расплаве (C_i^l) относительно исходной (C_i^{ol}).

Сопоставляя графики равновесной (см. рис.3.199) и фракционной (см. рис.3.201) кристаллизации, можно видеть значительно более контрастное перераспределение компонентов при фракционной кристаллизации. Это свойство успешно используется для различных генетических построений. В качестве наглядного примера приведем (по П.Хендерсону, 1985) две диаграммы (рис.3.201, А и Б) относительного изменения концентрации элементов в магме при фракционной кристаллизации известного Скергардского интрузива. Диаграммы построены для двухвалентных (А) и трехвалентных (Б) катионов в координатах $(1-F)$ - абсцисса и отношение концентрации, построенной для большей наглядности в логарифмической шкале $\lg(C_i^l / C_i^{ol})$. Диаграммы наглядно

показывают относительные обеднение и обогащение остаточных расплавов элементами, имеющими различные геохимические свойства.

Так же, как и при равновесном плавлении, уравнения и диаграммы изменения концентраций компонентов могут быть выведены для фракционного плавления. Соответствующие диаграммы являются как бы зеркальным отражением диаграмм фракционной кристаллизации и мы их оставим для самостоятельного творчества. Заметим, что при построении моделей кристаллизации и плавления возможно более сложное многоэтапное чередование различных процессов: частичное равновесное плавление, отделение расплавов, их фракционная кристаллизация с отделением остаточных расплавов и т.д. Сложные модели лучше строить на примере конкретных магматических комплексов, изучение которых позволит выявить граничные условия каждого из этапов. Также, при кристаллизации какого-либо компонента i в нескольких фазах необходимым оказываются введение валовых коэффициентов распределения и другие усложнения моделей.

Диаграммы фазового соответствия

Как уже отмечалось выше, что при рассмотрении закономерностей распределения между фазами макрокомпонентов, образующих в твердых фазах минералы - твердые растворы необходимо использовать уравнения обменных реакций между сосуществующими фазами. Термодинамическая теория обменных реакций изложена в первом параграфе этого раздела. Здесь мы рассмотрим примеры и способы построения диаграмм фазового соответствия.

Способы изображения сосуществующих составов

В физико-химической петрологии используются главным образом два способа изображения диаграмм фазового соответствия. В первом случае диаграмма строится в координатах отношений мольных долей минералов x_b^M/x_c^M и x_b^N/x_c^N , где b и c - компоненты твердого раствора, M и N - фазы, или, что то же самое, для бинарного твердого раствора: $x_b^M/(1-x_b^M)$ и $x_b^N/(1-x_b^N)$. В таких координатах тангенс угла наклона линии, проведенной через любую фигуративную точку, показывает значение константы распределения K_d , и если $K_d = \text{const}$, соответствующие линии оказываются прямыми, исходящими из начала координат.

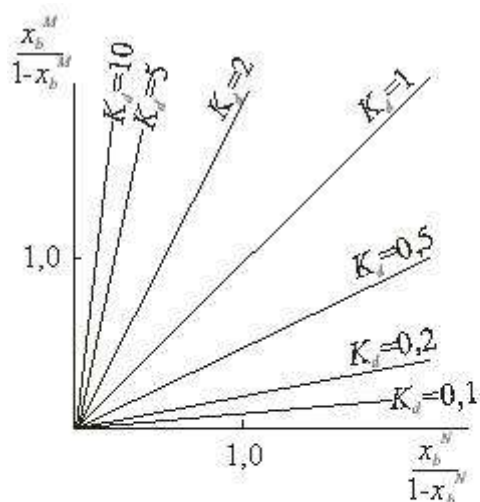


Рис.3.202. Диаграмма распределения компонента b между сосуществующими фазами M и N с твердым раствором (bc) в зависимости от K_d в координатах

$$\frac{x_b^M}{1-x_b^M} \text{ и } \frac{x_b^N}{1-x_b^N}.$$

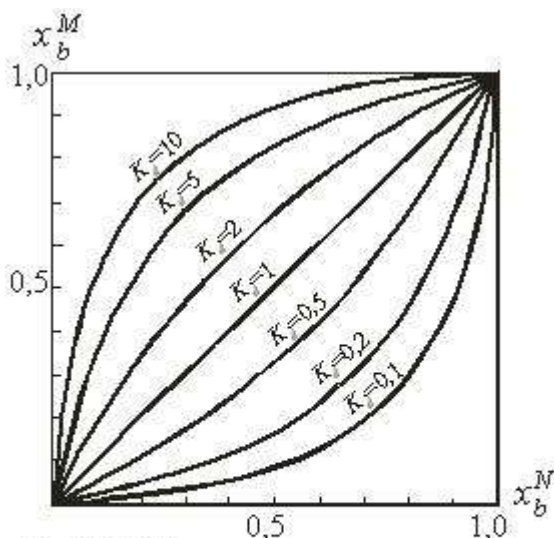


Рис.3.203. Диаграмма распределения компонента b между сосуществующими фазами M и N (твердый раствор bc) в зависимости от K_d в координатах x_b^M и x_b^N .

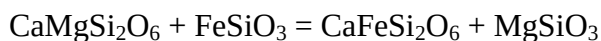
Во втором случае координатами диаграммы служат мольные доли какого-либо компонента x_b^M и x_b^N , а линии $K_d = \text{const}$ представлены семейством кривых (кроме $K_d = 1$, которая прямая). Способ изображения выбирается обычно в зависимости от того, какие данные - K_d или x_b - предпочтительно сразу, без пересчета снимать с диаграммы. На рис. 3.202 и 3.203 приведены диаграммы идеального распределения компонентов b и c (формула (3.86)), разница между которыми состоит только в способе изображения. Диаграммы фазового соответствия очень наглядны, их чтение не составит никаких затруднений: очевидно, что если $K_d > 1$, то фаза M всегда содержит больше компонента b , чем фаза N , и тем больше, чем выше K_d ; наоборот, если $K_d < 1$, то фаза M содержит тем

меньше компонента b по сравнению с фазой N , чем меньше величина K_d . Построить диаграммы фазового соответствия природных (и искусственных) минералов несложно: в координатах x_b или $x_b / (1-x_b)$ наносятся соответствующие составы, определение которых нередко требует кропотливого микрохимического, рентгеноспектрального или оптического исследования. Интерпретация диаграмм с целью получения количественных значений факторов минералообразования возможна, как отмечалось, только на основании экспериментальных и термодинамических данных.

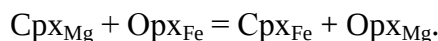
Диаграммы фазового соответствия и проблема минералов

Рассмотрим несколько диаграмм фазового соответствия.

1. Клинопироксен - ортопироксен. Закономерности сосуществующих составов этой пары минералов изучались многими исследователями (Кретц, Мюллер, Перчук и др.). Распределение магния и железа между ортопироксеном и клинопироксеном может быть представлено обменной реакцией



или в символах



Константа равновесия реакции

практически не зависит от состава, и, следовательно, распределение компонентов в этой паре идеальное:

$$\frac{\frac{x_{\text{Opx}}}{x_{\text{Fe}}} \cdot \frac{x_{\text{Cpx}}}{x_{\text{Mg}}}}{\frac{x_{\text{Opx}}}{x_{\text{Fe}}} \cdot \frac{x_{\text{Cpx}}}{x_{\text{Mg}}}} = K_d = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Изучение природных парагенезисов и экспериментальные исследования и термодинамические расчеты показали, что K_d очень мало зависит от давления, поскольку объемный эффект этой обменной реакции мал, и установили очевидную зависимость K_d от температуры ($^\circ\text{C}$):

$$K_d^{1300} = 0.82 \quad K_d^{1000} = 1.1 \quad K_d^{900} = 1.3 \quad K_d^{700} = 1.7$$

На рис. 3.204 представлена диаграмма фазового соответствия ортопироксен - клинопироксен, отвечающая этим значениям.

Диаграмма показывает, что в парагенезисах, образованных при температуре 1000°C и ниже, ортопироксен всегда содержит больше железистой

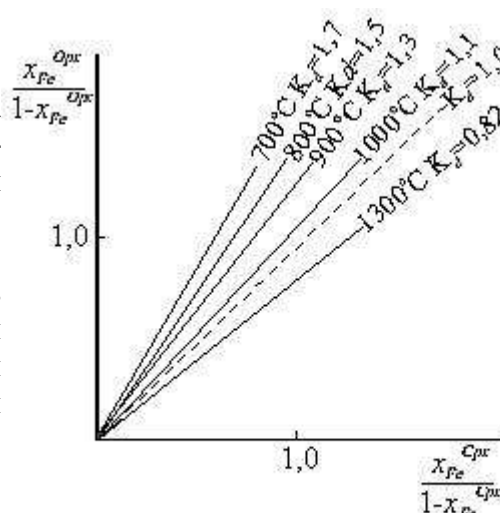
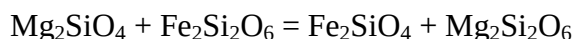


Рис. 3.204. Диаграмма фазового соответствия ортопироксен-клинопироксен.

молекулы, чем сосуществующий клинопироксен, и чем ниже температура, тем больше разница в содержании железистой молекулы в пироксенах. При высоких температурах (около 1100°C) происходит инверсия этих соотношений, и при T=1300°C обнаружено уже обратное распределение: ортопироксен оказывается более магниальным. Заметим, что содержание титана, алюминия в пироксенах осложняет эти соотношения. Явная зависимость распределения магния и железа между клинопироксеном и ортопироксеном от температуры эффективно используется для решения главной (обратной) задачи - определение температуры образования парагенезисов магматических и метаморфических пород по сосуществующим составам пироксенов. Иначе говоря, пара клинопироксен - ортопироксен является надежным природным геотермометром.

2. Ортопироксен - оливин. Распределение компонентов между ортопироксеном и оливином многократно обсуждалось в литературе Г.Рамбергом, П.Бартоломе, А.А.Маракушевым, Д.С.Коржинским и др. Причина такого внимания связана с важной и дискуссионной проблемой выбора компонентов (миналов) обменных реакций. В приведенном выше примере обменная реакция была записана как уравнение первого порядка, что в отношении реакции $Or_x = Cr_x$ очевидно. Между тем в других парагенезисах обменные реакции могут быть уравнениями второго, третьего и других порядков, что приведет к другому выражению константы равновесия и зависимостей распределения компонентов. Покажем это на примере пары оливин - ортопироксен.

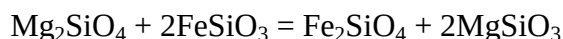
Обменная реакция между оливином и ортопироксеном может быть представлена как реакция первого порядка



с константой реакции

$$\frac{x_{Fe}^{Orx}}{1 - x_{Fe}^{Orx}} : \frac{x_{Fe}^{Ol}}{1 - x_{Fe}^{Ol}} = K_d^I = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

или как реакция второго порядка:



с другой константой распределения:

$$\left(\frac{y_{Fe}^{Orx}}{1 - y_{Fe}^{Orx}} \right)^2 : \frac{y_{Fe}^{Ol}}{1 - y_{Fe}^{Ol}} = K_d^{II} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}},$$

где y_{Fe}^{Ol} , y_{Fe}^{Orx} - также мольные доли миналов, обозначенные так для того, чтобы, не оговариваясь, различать два уравнения.

Для реакции первого порядка в соответствии с приведенным выражением констант при $K_d \neq 1$ x_{Fe}^{Ol} не равно x_{Fe}^{Orx} во всем интервале составов, кроме крайних, когда $x = 0$ и $x = 1$. В

случае $K_d = 1$, $x^{Ol} = x^{Orx}$ во всем интервале значений x , но такие соотношения не имеет смысла рассматривать.

Для реакции второго порядка, кроме $y=0$ и $y=1$, найдется еще одно - единственное решение, когда $y^{Ol}=y^{Orx}$ и это решение зависит от величины K_d^{II} . В этом легко убедиться. Уравнение константы реакции

$$\frac{(y_{Fe}^{Orx})^2 (1 - y_{Fe}^{Ol})}{(1 - y_{Fe}^{Orx})^2 (y_{Fe}^{Ol})} = K_d^{II} \quad (3.113)$$

для случая $y^{Orx} = y^{Ol}$ предстанет в виде

$$\frac{y}{1 - y} = K_d^{II} \text{ или } \frac{y_{Fe}}{y_{Mg}} = K_d^{II} \quad (3.114)$$

т.е. отношение мольных долей компонентов равно константе реакции. Преобразуя $y = K_d^{II}(1-y)$ и $y + K_d^{II}y = K_d^{II}$, уравнению нетрудно придать и такой вид:

$$y = \frac{K_d^{II}}{1 + K_d^{II}} \quad (3.115)$$

Для реакции любого порядка можно получать общие выражения для определения действительного значения K_d^* для разных экстремальных состояний. Пусть константа обменной реакции высокого порядка запишется как:

$$\frac{(y_b^M)^m (y_b^N)^n}{(1 - y_b^M)^m (1 - y_b^N)^n} = K_d^* \quad (3.116)$$

Полагая $y_b^M = y_b^N = y$, т.е. выполняя условия экстремума, перепишем (3.116) в виде

$$\frac{y^m (1 - y)^n}{y^n (1 - y)^m} = K_d^*$$

или в сокращенном виде

$$\frac{y^{m-n}}{(1 - y)^{m-n}} = K_d^*, \quad (3.117)$$

откуда

$$\frac{y}{(1 - y)} = K_d^{* \frac{1}{m-n}} \quad (3.118)$$

или, преобразуя аналогично сделанному выше, получим:

$$y = \frac{1}{K_d^{* \frac{1}{m-n}} + 1} \quad (3.119)$$

В соответствии с уравнениями (3.118) и (3.119) ищем все решения для $K_d^*=1$ (т.е. $y_b^M = y_b^N$). Прежде всего очевидны решения $y=0$ и $y=1$ - не имеющего прикладного смысла (конечные точки диаграммы). При $m=n$ имеем для всех составов $K_d^*=1$. Наконец, если $m \neq$

п, то можно убедиться, что есть решение $0 < y < 1$, дающее один экстремальный состав для каждого значения m и n .

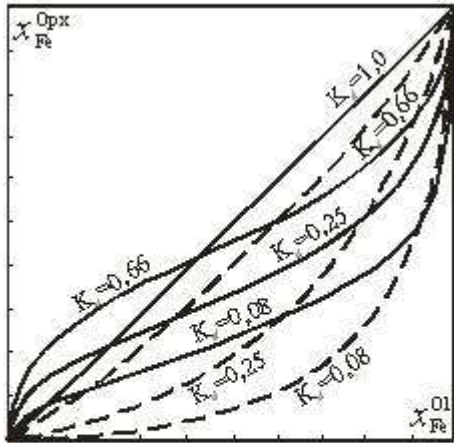


Рис.3.205. Распределение компонентов между оливином и ортопироксеном при обменной реакции первого порядка (пунктир) и второго порядка (сплошные линии). Константы распределения постоянны $K_d = 0,08, 0,25, 0,40$.

На рис. 3.205 построена диаграмма сосуществующих составов оливин - ортопироксен, соответствующих распределению компонентов по реакциям первого и второго порядка для одинаковых величин констант распределения. Распределение компонентов по обменной реакции первого порядка при постоянной величине K_d монотонно и однозначно во всем диапазоне составов: оливин обогащен железистой молекулой по сравнению с сосуществующим ортопироксеном.

Распределение компонентов по обменной реакции второго порядка тоже при постоянной величине K_d имеет сложную зависимость: в области железистых составов также $x_{Fe}^{Ol} > x_{Fe}^{Opx}$, но в области магнезиальных составов происходит инверсия распределения, изменяясь на обратные соотношения, когда $x_{Fe}^{Ol} < x_{Fe}^{Opx}$. При этом все кривые распределения проходят через точки $x_{Fe}^{Ol} = x_{Fe}^{Opx}$, которые имеют координаты, зависящие, как показано выше, от K_d^{II} : при $K_d^{II} = 0,08$ $x_{Fe}^{Ol} = x_{Fe}^{Opx} = 0,07$, при $K_d^{II} = 0,25$ $x_{Fe}^{Ol} = x_{Fe}^{Opx} = 0,20$ и при $K_d^{II} = 0,66$ $x_{Fe}^{Ol} = x_{Fe}^{Opx} = 0,40$. Это точки экстремума, где происходит инверсия железистости сосуществующих оливина и ортопироксена. Одинаковые составы. оливина и клинопироксена, являясь экстремальными, служат признаком экстремума в бинарной системе. Ниже экстремальные составы рассмотрены подробнее, здесь же только отметим, что они особенно хорошо видны на диаграммах в смешанных координатах интенсивный параметр - состав. На рис. 3.206 представлена j (интенсивный параметр) - x диаграмма бинарной системы оливин - ортопироксен, где показано распределение $Ol=Opx$ при $K_d^{II} = 0,25$ с экстремумом $x_{Fe}^{Ol} = x_{Fe}^{Opx} = 0,2$ и для сравнения пунктиром показано

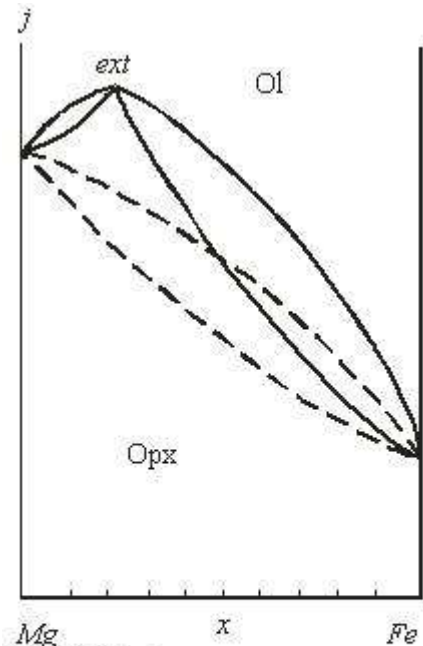


Рис.3.206. Диаграмма интенсивный параметр (j) - состав (x) для фазового соответствия оливин-ортопироксен при $K_d = 0,25$ с экстремумом ($x_{Fe}^{Ol} = x_{Fe}^{Opx} = 0,20$) и без экстремума (пунктир).

распределение $K_d=0,25$ без экстремума, соответствующее обменной реакции первого порядка.

Если обратиться к материалам по сосуществующим составам оливина и ортопироксена в природных парагенезисах, то эти данные, несомненно, устанавливают экстремальные состояния с экстремумами $x_{Fe} \approx 0,07; 0,20; 0,26; 0,4$, которые зависят от температуры образования парагенезиса. Объяснение этих экстремумов может быть двояким. Первое: природные оливины и ортопироксены являются идеальными (или близкими к ним) твердыми растворами, и существование экстремумов объясняется тем, что обменная реакция представляет реакцию второго порядка, имеющую экстремальный состав в зависимости от K_d^* , которая в свою очередь зависит от температуры. Второе возможное объяснение: обменная реакция оливин - ортопироксен относится к реакции первого порядка, но оливин и ортопироксен представляют неидеальные твердые растворы, и распределение компонентов между ними зависит от температуры, т.е. в соотношении (3.116):

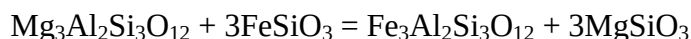
$$\frac{x_{Fe}^{Opk}}{1 - x_{Fe}^{Opk}} \cdot \frac{x_{Fe}^{Ol}}{1 - x_{Fe}^{Ol}} = K_d = K_d^a \cdot K_d^{ek} = K_d^a \frac{\gamma_{Fe}^{Ol} \gamma_{Mg}^{Opk}}{\gamma_{Mg}^{Ol} \gamma_{Fe}^{Opk}},$$

$$K_d^{ek} = \frac{\gamma_{Fe}^{Ol} \gamma_{Mg}^{Opk}}{\gamma_{Mg}^{Ol} \gamma_{Fe}^{Opk}}$$

член, характеризующий отклонение растворов от идеальности K_d^{ek} , непрерывно изменяется в зависимости от состава и температуры, вызывая изменение распределения K_d с экстремальным состоянием.

Изложенная альтернатива имеет отношение, не только к оливинам и ортопироксенам, но и представляет общую проблему фазового соответствия - проблему миналов, на актуальность которой в свое время обратил внимание Д.С.Коржинский (1973). Нужны специальные углубленные термохимические и кристаллохимические исследования, чтобы разобраться в этих соотношениях, поскольку среди природных минералов встречаются и простые твердые растворы, способные на <ионный обмен>, например щелочные полевые шпаты, и сложные твердые растворы, где возможно замещение только всего минала (конечного члена изоморфного ряда), как, например, в плагиоклазах. Проблема миналов еще ждет своего решения. Успехи в этом направлении откроют прямой путь к пониманию механизма обменных реакций, протекающих в недрах Земли.

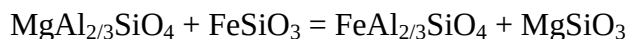
3. Гранат - ортопироксен. Обменная реакция распределения железистого и магнезиального миналов между гранатом и ортопироксеном может быть записана как:



с константой распределения

$$\frac{Gr_{Mg}}{Gr_{Fe}} : \left(\frac{Op_{Mg}}{Op_{Fe}} \right)^3 = K_d^{III}$$

или в виде реакции первого порядка



с константой

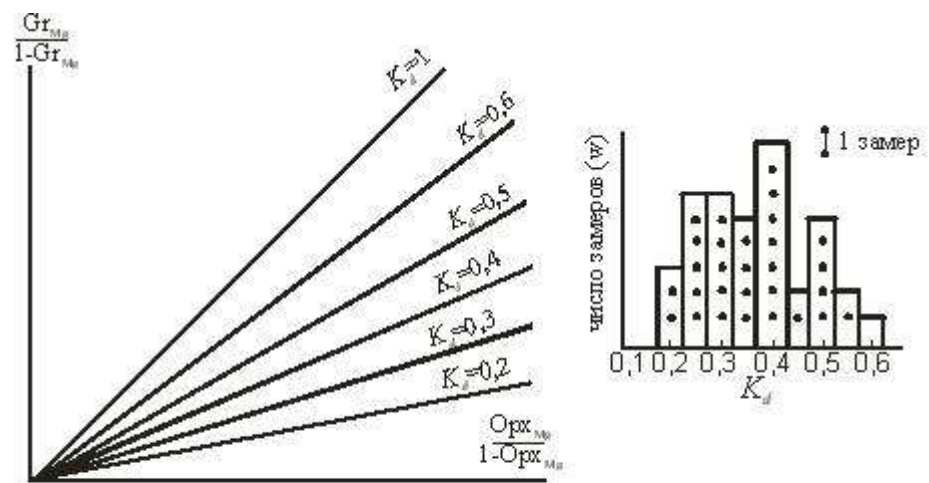


Рис.3.207. Гистограмма замеров соотношений магнезиальности гранатов и ортопироксенов ($n=40$) и соответствующая диаграмма $Gr_{Mg}/1-Gr_{Mg} - Орх_{Mg}/1-Орх_{Mg}$ с константами распределения 0,2 - 0,6.

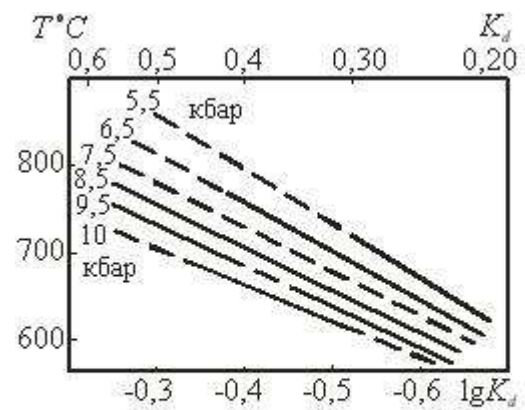


Рис.3.208. Изобары зависимости $K_d^{Gr/Orx}$ от температуры (по данным Л.Л. Перчука и И.Д. Рябчикова, 1970).

$$\frac{Gr_{Mg}}{1 - Gr_{Mg}} : \frac{Орх_{Mg}}{1 - Орх_{Mg}} = K_d^I$$

На рис.3.207 представлена диаграмма $\frac{Gr_{Mg}}{1 - Gr_{Mg}} : \frac{Or_{Mg}}{1 - Or_{Mg}}$, где нанесены линии K_d , отвечающие наиболее часто встречающимся соотношением магнезиальности граната и ортопироксена, а данные замеров показаны в виде гистограммы ($n=40$). Все значения K_d располагаются в пределах $K_d=0,2-0,6$, не обнаруживая экстремальных соотношений. Поэтому с допустимым приближением мы принимаем обменную реакцию первого порядка и рассматриваем ее зависимость от температуры и давления. Эту зависимость можно ожидать существенной вследствие заметного различия в энтропиях и объемах эквивалентных единиц граната и ортопироксена. Опуская соответствующие вычисления, основанные на экспериментальных данных (вычисления см. в [гл. 4](#)) приведем типовую диаграмму $\lg K_d - T$, на которой нанесены изобары обменного равновесия для участка 5,5-10 кбар (рис.3.208). Диаграмма показывает принципиальную зависимость $K_d^{Gr/Orx}$ от температуры и давления. Хотя диаграмма построена с известным приближением (наиболее обоснованные изобары проведены сплошными линиями), она однозначно указывает, что во всем охарактеризованном диапазоне T и p ортопироксен всегда более магнезиален, чем гранат, но с возрастанием T и p эта разница уменьшается. Можно видеть также, что при высоких температурах (800°C) давление оказывает более существенное значение на перераспределение магния.

Вследствие влияния на $K_d^{Gr/Orx}$ и температуры и давления сосуществующие составы граната и ортопироксена могут служить и как геотермометры, и как геобарометры. Однако достоверное использование этого распределения как геотермометра требует уверенного определения независимым способом давления и, напротив, - использование как геобарометра хорошего независимого определения температуры. Это непростая задача и для целей геотермобарометрии проще и надежнее использовать минеральные парагенезисы, которые являются ярко выраженными геотермометрами (влияние давления мало) и геобарометрами (незначительно зависящими от температуры).

Диаграммы фазового соответствия в системах с вполне подвижными компонентами

В предыдущем разделе были рассмотрены обменные равновесия в системах, где константа распределения зависела от температуры и давления. Было указано также на зависимость K_d от неидеальности твердых растворов и связь этой проблемы с формой и порядком обменных реакций, которую мы обозначили как проблему миналов.

В системах с вполне подвижными компонентами, кроме случаев индифферентного поведения вполне подвижных компонентов (влияющих на коэффициенты активности миналов), распространены обменные реакции, в которых принимают участие вполне подвижные компоненты. Константы распределения этих реакций зависят не только от температуры и давления, но и от химических потенциалов или активностей вполне подвижных компонентов. Вследствие этого составы сосуществующих фаз оказываются индикатором активности вполне подвижных компонентов, выступая в роли "геопотенциометров" тех или иных природных процессов.

Формальное описание объемных реакций с участием вполне подвижных компонентов и их термодинамическое содержание приведено в первом параграфе этой главы, здесь же рассмотрим два примера.

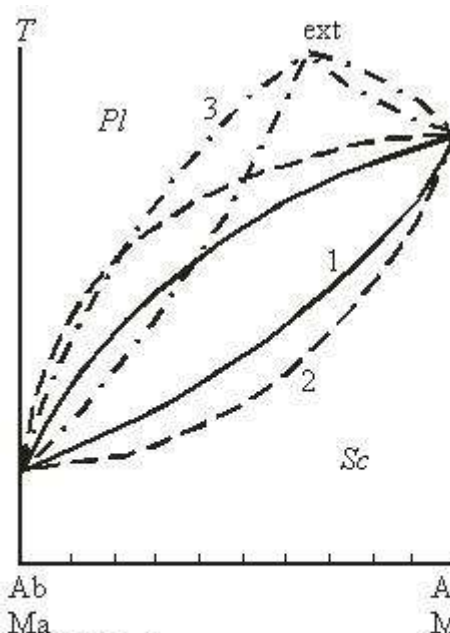


Рис.3.209. Зависимость составов сосуществующих плагиоклаза и скаполита по данным Д.С.Коржинского (1), Г.Барта (2) и А.А.Маракушева.

1. Плагноклаз - скаполит. Закономерности сосуществующих составов этой пары минералов давно привлекают внимание исследователей. Сначала Д.С.Коржинским, затем Т.Бартом и А.А.Маракушевым были предложены диаграммы зависимости сосуществующих составов от температуры. На рис. 3.209 представлена: диаграмма, построенная по данным Д.С.Коржинского, Т.Барта и А.А.Маракушева. Можно видеть, что скаполиты богаче кальциевым минералом, чем сосуществующие плагноклазы, по Д.С.Коржинскому и Т.Барту, во всем интервале составов, а по А.А.Маракушеву, до состава $x_{Ca}^{Sc} = x_{Ca}^{Pl} = 0.65$, который является экстремальным (по температуре). В области существенно более кальциевых составов, по А.А.Маракушеву, соотношения меняются на обратные: $x_{Ca}^{Sc} < x_{Ca}^{Pl}$.

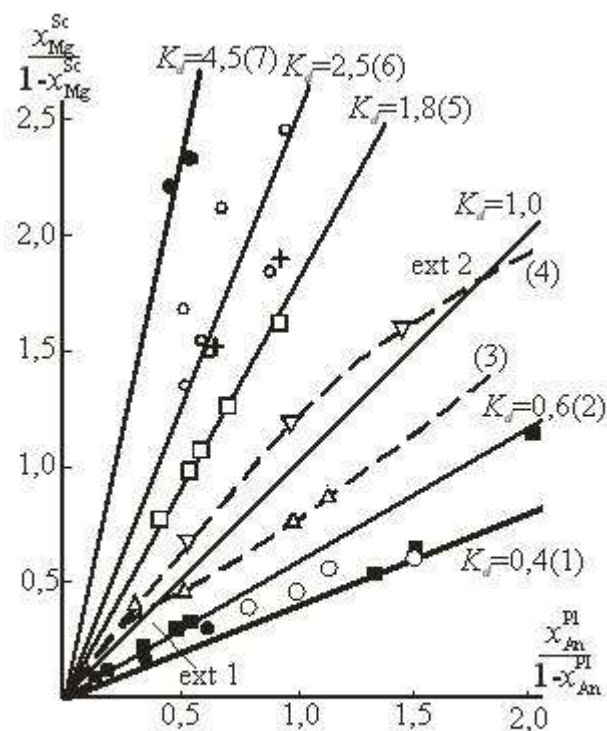
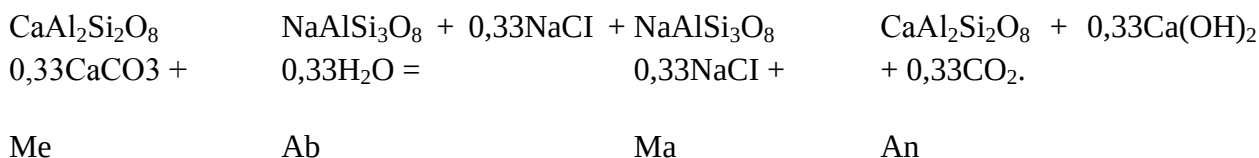


Рис.3.210. Диаграмма сосуществующих составов скаполита и плагноклаза из комплексов различной глубинности (подробнее см. Жариков, 1968, 1998).

Детальное изучение зависимости сосуществующих составов плагноклаза и скаполита показало, что они явным образом зависят от глубинности (Жариков, 1968). На рис. 3.210 приведена диаграмма фазового соответствия скаполитов и плагноклазов из комплексов различной глубинности, но из парагенезисов приблизительно одинаковой температуры образования. Установлено, что для глубинных комплексов характерны парагенезисы, в которых скаполит содержит больше кальциевой молекулы, чем сосуществующий плагноклаз. На рис. 3.210 этим условиям отвечают распределения с $K_d > 1$, например $K_d = 1,8; 2,5; 4,5$. Напротив, в комплексах малых глубин наблюдаются обратные соотношения, когда скаполит оказывается менее кальциевым, чем находящийся с ним в парагенезисе плагноклаз (на рис. 3.210 эти соотношения отражают распределения с $K_d < 1$, например $K_d = 0,60; 0,40$). Объемный эффект обменной реакции распределения: мейонит+альбит = мариалит+анортит очень невелик (порядка 1-2 см³/моль) и объяснить им инверсию распределения не представляется возможным.

Рассмотрим реакцию обменного равновесия между скаполитом и плагноклазом в условиях вполне подвижного поведения некоторых компонентов



Константа равновесия реакции запишется как

$$\frac{a_{Me}^{Sc} a_{Ab}^{Pl} (a_{NaCl})^{0.33} (a_{H_2O})^{0.33}}{a_{Me}^{Sc} a_{An}^{Pl} (a_{Ca(OH)_2})^{0.33} (a_{CO_2})^{0.33}} = K_p^a,$$

откуда константа распределения равна

$$\frac{x_{Me}^{Sc}}{1 - x_{Me}^{Sc}} \cdot \frac{x_{An}^{Pl}}{1 - x_{An}^{Pl}} = K_d^a K_d^B \frac{(a_{Ca(OH)_2})^{0.33} (a_{CO_2})^{0.33}}{(a_{NaCl})^{0.33} (a_{H_2O})^{0.33}} = K_d^{*a 0.33} = K_d.$$

Как видно из этих уравнений, распределение компонентов между сосуществующими скаполитом и плагиоклазом зависит от температуры (главным образом от температуры зависит K_d^a), от активностей кальция, хлористого натрия и углекислоты. При этом решающее значение имеет активность углекислоты, которая, в свою очередь выступает как показатель глубинности формирования комплексов.

Возрастание с увеличением глубинности активности (фугетивности, или, иначе, эффективного парциального давления) углекислоты приводит к смещению обменного равновесия в направлении обогащения скаполита мейонитовой молекулой за счет обеднения плагиоклаза анортитовой составляющей. В результате характерный для малых глубин (малые a_{CO_2} и p_{CO_2}) парагенезис плагиоклаза с более кислым (более мариалитовым) скаполитом сменяется с глубиной парагенезисами плагиоклаза с более основным (более мейонитовым) скаполитом, причем, чем выше значение K_d , тем больше глубинность соответствующего комплекса. Не совсем ясно, как происходит инверсия соотношений: через экстремальные состояния или без таковых. На рис. 3.210 пунктиром показана инверсия через экстремум, которую можно

предполагать по отдельным парагенетическим наблюдениям. Представленные на диаграмме фазового соответствия зависимости можно наглядно показать на j-x диаграммах (где j - интенсивный параметр), которые приведены на рис. 3.211, причем каждая j-x диаграмма отвечает соответствующей K_d диаграммы рис. 3.210. Можно заметить, что парагенетические соотношения, отраженные выше диаграммами сосуществующих составов Д.С.Коржинского, Т.Барта и А.А.Маракушева, вписываются в

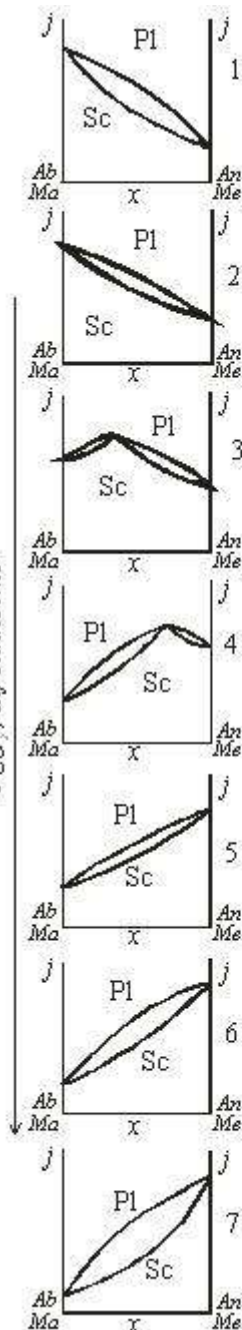


Рис. 3.211. Диаграммы j (интенсивный параметр) – x (состав) показывают изменение составов сосуществующих плагиоклаза и скаполита. Номера диаграмм (I, II, III, IV, V, VI) отвечают кривым распределения на рис. 3.210.

показанную более общую закономерность фазового соответствия плагиоклазов и скаполитов.

Отметим, что выявленная зависимость сосуществующих составов плагиоклаза и скаполита от давления углекислоты получила прямое экспериментальное подтверждение в работах А.Р.Котельникова.

Интересно было попытаться оценить диапазон глубин, отвечающий изменению $K_d^{Sc/Pl}$ от 0,40 до 4,5, если предположить, что оно связано только с изменением p_{CO_2} . Это можно сделать только приблизительно. Изменению K_d в 11,25 раз ($4.5 / 0.40$) отвечает изменение на 1532 бар. Это видно из следующего:

$$\frac{K_d^{VII}}{K_d^I} = \frac{4.5}{0.40} = 11.25 = \frac{K_*^{VII} (p_{CO_2}^{VII})^{0.33}}{K_*^I (p_{CO_2}^I)^{0.33}}$$
 ; полагая $K_*^{VII}=K_*^I$, принимая условно за единицу (как начало отсчета) и логарфмируя, имеем: $\lg 11.25 = 0.33 \lg (p_{CO_2}^{VII}) - \lg 1$. Откуда $\lg (p_{CO_2}^{VII}) = 3.185$ и $p_{CO_2}^{VII} = 3.185$ бар. Если принять мольную долю углекислоты во флюиде 0,2, то изменение общего давления составит 7660 бар, и тогда при $p_s=p_f$ при плотности $\sigma = 2,70$, изменение глубины составит 28 км. Если флюидное давление меньше литостатического, то диапазон глубин будет расти (например, при $p_f = 0,7 ps$, $p_s = 10,949$ бар и $\Delta h = 40$ км).

Конечно, все эти цифры ориентировочные, удивительно, что они неплохо соответствуют геологической позиции рассматриваемых геологических комплексов.

2. Пироксен - гранат. В качестве еще одного примера влияния активностей вполне подвижных компонентов на составы сосуществующих минералов

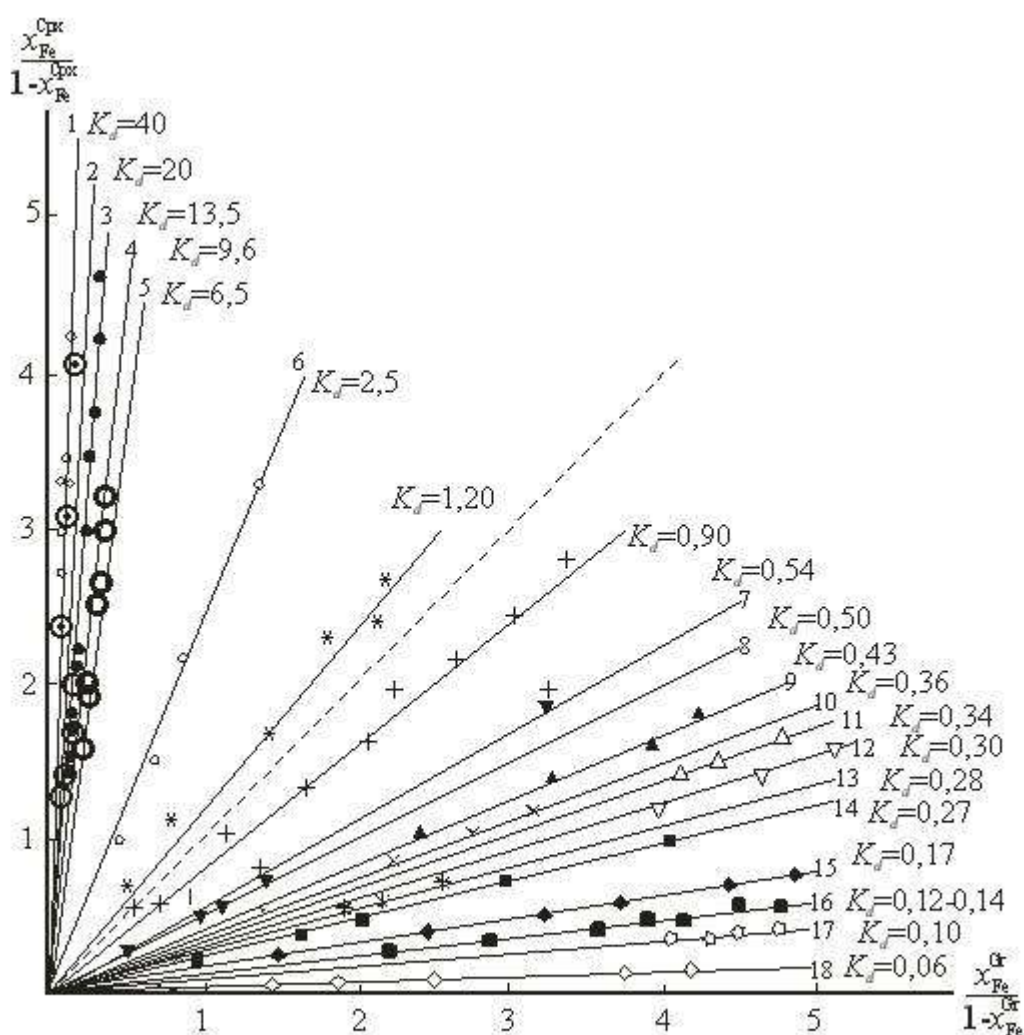
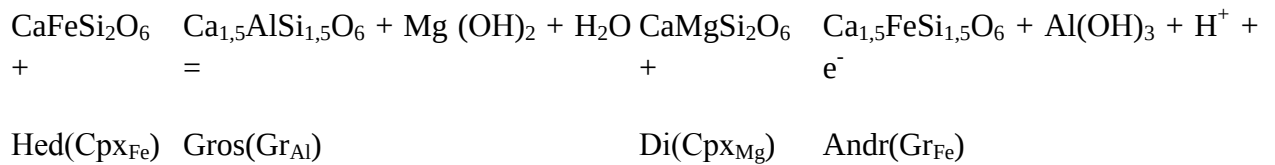


Рис.3.212. Диаграмма фазового соответствия пироксена и граната, сосуществующих в различных скарновых месторождениях.

активностей вполне подвижных компонентов на составы сосуществующих минералов

приведем данные по фазовому соответствию пироксена и граната из скарновых парагенезисов (Жариков, 1968). На рис. 3.212 представлена диаграмма сосуществующих пироксена и граната из различных скарновых месторождений (см. подробнее Жариков, 1968, 1998). Диаграмма показывает значительные различия в железистости этих минералов. Обменную реакцию распределения железа между пироксеном и гранатом в условиях вполне подвижного режима ряда компонентов можно представить в следующем виде:



Соответственно константа равновесия имеет вид:

$$\frac{a_{\text{Fe}}^{\text{Px}} a_{\text{Al}}^{\text{Gr}} a_{\text{Mg}(\text{OH})_2} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Mg}}^{\text{Px}} a_{\text{Fe}}^{\text{Gr}} a_{\text{Al}(\text{OH})_3} a_{\text{H}^+} a_{\text{e}^-}} = K_p^{\circ}$$

и константа распределения запишется как

$$\frac{\frac{x_{\text{Fe}}^{\text{Px}}}{1 - x_{\text{Fe}}^{\text{Px}}}}{\frac{x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}{1 - x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}} = K_d^{\circ} K_d^{\text{ex}} \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_3} a_{\text{H}^+} a_{\text{e}^-}}{a_{\text{Mg}(\text{OH})_2} a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_d$$

Приняв с приближением K_d° , активности $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_2O постоянными, $K_d^{\text{ex}} = 1$, выразим главные зависимости распределения:

$$\frac{\frac{x_{\text{Fe}}^{\text{Px}}}{1 - x_{\text{Fe}}^{\text{Px}}}}{\frac{x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}{1 - x_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}} = K_d^* a_{\text{H}^+} a_{\text{e}^-} = K_d^{**} a_{\text{H}^+} = K_d$$

согласно которым увеличение кислотности и восстановительного потенциала раствора будет приводить к увеличению K_d , т.е. способствовать образованию парагенезиса железистого (геденбергитового) пироксена с глиноземистым (гроссуляровым) гранатом. Наоборот, парагенезис железистых гранатов с салитовыми и диопсидовыми пироксенами будет осуществляться в условиях повышенной щелочности и окислительного потенциала. При этом главное значение, как показывают исследования (Жариков, 1968), имеет режим кислотности-щелочности. Составы сосуществующих пироксена и граната, при прочих равных условиях,

выступают как индикаторы кислотности минералообразующих растворов.

Для того чтобы подтвердить решающую роль кислотности в определении составов сосуществующих пироксена и граната были проведены специальные экспериментальные исследования этой зависимости (Жариков и др., 1979). Не останавливаясь

подробнее на этих пироксеном и гранатом от кислотности раствора ($pH + \lg \frac{Ca_\Sigma}{Al_\Sigma}$) по экспериментальным данным (Жариков и др., 1979). Условия опытов обозначены на соответствующих линиях

экспериментах, приведем одну из итоговых диаграмм - рис. 3.213, которая показывает зависимость константы распределения железа между пироксеном и гранатом

$K_d = \frac{x_{Fe}^{Cpx}}{1 - x_{Fe}^{Cpx}} : \frac{x_{Fe}^{Gr}}{1 - x_{Fe}^{Gr}}$ от различных параметров уравнения распределения:

$$\lg K_d^{Cpx/Gr} = K_d^* + \lg [H^+] + \lg (Ca_\Sigma / Al_\Sigma)$$

где Ca_Σ , Al_Σ - суммарные концентрации кальция и алюминия в растворе, а $K_d^* = K_d^0 ([e^-] / [H_2O])$. Координаты диаграммы $\lg K_d - pH + \lg (Ca_\Sigma / Al_\Sigma)$, остальные параметры T, p , окислительно-восстановительные буферы, контролирующие $[e^-]$, написаны на соответствующих линиях, где также подписан состав раствора $H_2O + 1$ моль $CaCl_2$, $H_2O + 0,1$ моль HCl . Сопоставляя положение значений K_d можно видеть влияние различных факторов. Однако главный результат опытов - подтверждение резко выраженной

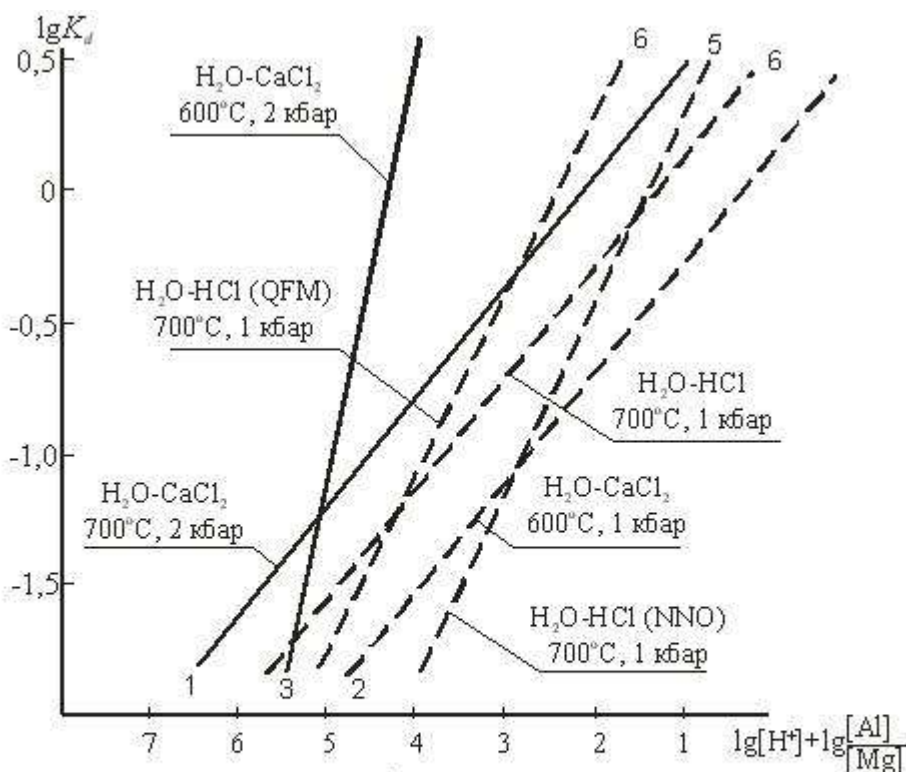


Рис. 3.213. Зависимость логарифма константы распределения K_d между пироксеном и гранатом от кислотности раствора ($pH + \lg \frac{Ca_\Sigma}{Al_\Sigma}$) по экспериментальным данным (Жариков и др., 1979). Условия опытов обозначены на соответствующих линиях

зависимости K_d от кислотности раствора. Во всех опытах увеличение $\lg[H^+] = -pH$ приводит к увеличению K_d , причем эта зависимость практически линейна.

Важно подчеркнуть, что обнаруженная зависимость распределения между сосуществующими пироксеном и гранатом имеет существенное прикладное значение. Установлено, что $K_d \gg 1$ характерно для скарново-молибденовых, скарново-вольфрамовых, скарново-редкометалльных месторождений. Напротив, $K_d \ll 1$ присуще скарново-железородным, скарново-железородно-медным месторождениям. Для скарново-полиметаллических K_d близко к единице. Железистость сосуществующих пироксена и граната выступает как поисковый признак и показатель наложенного на скарны оруденения.

Изучение закономерностей состава сосуществующих минералов, представляет одно из наиболее активно разрабатываемых и перспективных направлений в минералогии, петрологии, геохимии и в учении о минеральных месторождениях. Вовлечение в сферу исследования сложных по составу минералов, изучение распределения примесей и изотопов между природными фазами, <экспериментальное градуирование> природного фазового соответствия - все это, несомненно, окажет существенное влияние на развитие наших знаний об эндогенных процессах.

Экстремальные состояния в фазовых равновесиях

Теория экстремальных состояний относится к наиболее сложным разделам физико-химического анализа (см. Коржинский, 1973). Мы ограничимся только краткими необходимыми сведениями

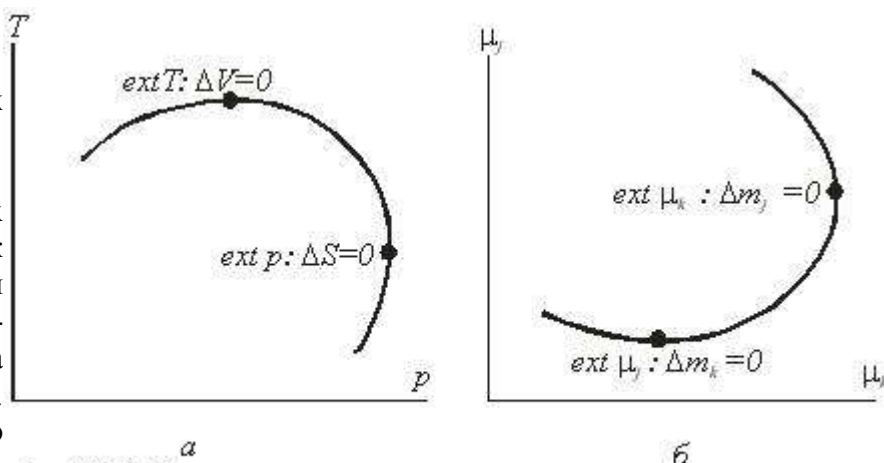


Рис.3.214. Экстремумы на моновариантных кривых в координатах T - p (а) и μ_j - μ_k (б).

применительно к фазовым равновесиям. Экстремальным, как известно, называется крайнее - минимальное или максимальное - значение функции. Напомним, что если задана какая-либо функция, например вида $ay+bx+c=0$, то она имеет экстремум $-dy = b/a \, dx = 0$ или $-ady=bdx=0$, если $b=0$ (поскольку $a \neq 0$ и $dx \neq 0$). Признак экстремума: $dy=0$ и $d^2y \neq 0$. Например, на T - p диаграмме (рис.3.214, а) моновариантная кривая проходит через экстремум температуры $dT = \Delta V / \Delta S \, dp$ при $\Delta V = 0$ и через экстремум давления $dp = \Delta S / \Delta V \, dT$ при $\Delta S=0$. На μ_j - μ_k диаграмме (рис.3.214, б) моновариантная кривая проходит через экстремум $d\mu_j = -\Delta m_k / \Delta m_j \, d\mu_k$ при $\Delta m_k = 0$ и через экстремум $d\mu_k = -\Delta m_j / \Delta m_k \, d\mu_j$ при $\Delta m_j = 0$.

Рассмотрим теперь условия экстремумов в общем виде. Для любой фазы системы, как было показано выше, имеет место уравнение Гиббса - Дюгема (уравнение (2.36)), выражающее взаимосвязь интенсивных параметров. Для совокупности из r фаз будем иметь r уравнений Гиббса-Дюгема:

$$\left. \begin{aligned} -S^A dT + V^A dp - x_a^A d\mu_a - \dots - x_k^A d\mu_k &= 0 \\ -S^B dT + V^B dp - x_a^B d\mu_a - \dots - x_k^B d\mu_k &= 0 \\ \dots &\dots \\ -S^R dT + V^R dp - x_a^R d\mu_a - \dots - x_k^R d\mu_k &= 0 \end{aligned} \right\} r. \quad (3.120)$$

Пусть совокупность из R фаз испытывает моновариантное изменение. Будем искать условие экстремума любого интенсивного параметра, например μ_k в виде уже известного экстремального соотношения $-ady=bdx=0$. Тогда (3.120) удобно переписать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} x_k^A d\mu_k &= -S^A dT + V^A dp - x_a^A d\mu_a - \dots - x_{k-1}^A d\mu_{k-1} \\ x_k^B d\mu_k &= -S^B dT + V^B dp - x_a^B d\mu_a - \dots - x_{k-1}^B d\mu_{k-1} \\ \dots &\dots \\ x_k^R d\mu_k &= -S^R dT + V^R dp - x_a^R d\mu_a - \dots - x_{k-1}^R d\mu_{k-1} \end{aligned} \right\} r \quad (3.121)$$

и для того чтобы μ_k имел экстремум, т.е. $d\mu_k = 0$, необходимо чтобы правая часть уравнений была равна нулю (поскольку $x_k^A \dots x_k^R \neq 0$).

В высшей алгебре и аналитической геометрии доказывается соответствующая теорема: система из R линейных уравнений имеет решение, равное нулю (или, что то же, не имеет решения), если определитель, составленный из коэффициентов при переменных, равен нулю, т.е. для того чтобы система (3.120) имела нулевое решение необходимо и достаточно, чтобы:

$$\Delta \mu_k = \begin{vmatrix} S^A, V^A, x_a^A, \dots, x_{k-1}^A \\ S^B, V^B, x_a^B, \dots, x_{k-1}^B \\ \dots \\ S^R, V^R, x_a^R, \dots, x_{k-1}^R \end{vmatrix} = 0. \quad (3.122)$$

Обратим внимание, что определитель Δ квадратный, т.е. сумма строк и столбцов одинакова, так как число фаз (число строк) в моновариантном изменении равно $r=k+1$, а число столбцов также $k-1+2=k+1$. В свою очередь, в высшей алгебре и аналитической геометрии доказывается, что определитель Δ равен нулю, если между составляющими его величинами, т.е. коэффициентами уравнения Гиббса - Дюгема, существует линейная зависимость. Следует указать, что если какая-либо функция проходит через экстремум, то определитель, составленный из коэффициентов при всех других переменных (аргументах), проходит через нуль, меняя свой знак, т.е. равенство нулю, и изменение знака определителя равносильно условию $dy=0 \quad d^2y \neq 0$. Доказательство всех сформулированных здесь теорем читатель найдет в любом учебнике высшей алгебры.

Таким образом, признаком экстремального состояния в фазовых равновесиях является линейная зависимость между удельными (мольными) экстенсивными параметрами фаз, в частном случае одно- и двухкомпонентных систем равенство между собой этих удельных (мольных) экстенсивных параметров.

Рассмотрим экстремальные состояния в одно-, двух- и трехкомпонентных системах.

1. Однокомпонентная система. Табличка параметров:

$T \quad p \quad \mu$

$S^A \quad V^A \quad x^A$.

$S^B \quad V^B \quad x^B$

Интенсивный параметр T проходит через экстремум при условии

$$\Delta_T = \begin{vmatrix} V^A & x^A \\ V^B & x^B \end{vmatrix} = 0,$$

т.е.

$$V^A x^B - V^B x^A = V^A - V^B = 0$$

(поскольку $x^B = x^A = 1$ в однокомпонентной системе) или $\Delta V = 0$.

Экстремум давления достигается, если $\Delta_p = \begin{vmatrix} S^A & x^A \\ S^B & x^B \end{vmatrix} = 0$, т.е. $S^A x^B - S^B x^A = S^A - S^B = 0$, или $\Delta S = 0$. Таким образом, экстремум температуры или давления в однокомпонентной системе осуществляется при равенстве объемов или энтропий сосуществующих фаз. Наконец,

экстремум μ осуществляется при $\Delta_\mu = \begin{vmatrix} S^A & S^B \\ V^A & V^B \end{vmatrix} = 0$ т.е. $S^A V^B - S^B V^A = 0$ или $S^A / V^A = S^B / V^B$. Это состояние достигается при моновариантном изменении $\mu = f(T, p)$. Простейшие примеры экстремумов в однокомпонентной системе могут быть представлены на рис. 3.214, а. Экстремум $\mu = f(T, p)$ может быть изображен на трехмерной диаграмме.

2. Двухкомпонентная система. Табличка параметров:

$T, \quad p, \quad \mu_a, \quad \mu_b$
$S^A \quad V^A \quad x_a^A \quad x_b^A$
$S^B \quad V^B \quad x_a^B \quad x_b^B$
$S^C \quad V^C \quad x_a^C \quad x_b^C$

Моновариантное состояние двухкомпонентной системы трехфазовое ($r = k + 2 - n = 2 + 2 - 1 = 3$), фазы А, В и С. Соответственно экстремум T состоится при:

$$\Delta_T = \begin{vmatrix} V^A & x_a^A & x_b^A \\ V^B & x_a^B & x_b^B \\ V^C & x_a^C & x_b^C \end{vmatrix} = 0$$

Экстремум p состоится при

$$\Delta_p = \begin{vmatrix} S^A & x_a^A & x_b^A \\ S^B & x_a^B & x_b^B \\ S^C & x_a^C & x_b^C \end{vmatrix} = 0.$$

Экстремумы μ_a и μ_b осуществляются при $\Delta\mu_a = 0$, $\Delta\mu_b = 0$ соответственно, т.е.

$$\Delta\mu_a = \begin{vmatrix} S^A & V^A & x_b^A \\ S^B & V^B & x_b^B \\ S^C & V^C & x_b^C \end{vmatrix} = 0, \quad \Delta\mu_b = \begin{vmatrix} S^A & V^A & x_a^A \\ S^B & V^B & x_a^B \\ S^C & V^C & x_a^C \end{vmatrix} = 0.$$

Отметим соотношения, возникающие в двухкомпонентных системах при условиях, когда один из независимых интенсивных параметров оказывается иди может быть принят постоянным. Тогда, согласно $n=k+1-r=2+1-2=1$ двухфазовое состояние моновариантно и в системе возможны экстремумы T и p :

а) ext T ($p = \text{const}$) $\Delta_T = \begin{vmatrix} x_a^A & x_b^A \\ x_a^B & x_b^B \end{vmatrix} = 0$ или $x_a^A x_b^B - x_a^B x_b^A = 0$ и, подставляя $x_b = 1 - x_a$, $x_a^A(1 - x_a^B) - x_a^B(1 - x_a^A) = x_a^A - x_a^B$, $x_a^A = x_a^B$, т.е. экстремум осуществляется при совпадении составов фаз.

б) Точно также ext p ($T = \text{const}$) $\Delta_p = \begin{vmatrix} x_a^A & x_b^A \\ x_a^B & x_b^B \end{vmatrix} = 0$ или $x_a^A = x_a^B$.

Экстремумы температуры (при постоянном давлении) и давления (при постоянной температуре) достигаются в двухкомпонентной двухфазовой системе при условии равенства составов фаз. Эти соотношения для газовой-жидких смесей известны как второй закон Коновалова, а соответствующие смеси получили название азеотропных.

Экстремумы μ_a и μ_b при постоянных температуре или давлении соответственно достигаются, если $\Delta\mu_a (T = \text{const}) = 0$ или $\Delta\mu_a (p = \text{const}) = 0$ и $\Delta\mu_b (T = \text{const}) = 0$ или $\Delta\mu_b (p = \text{const}) = 0$. Если T и p не постоянны, то следует искать экстремумы более высоких порядков (с большим числом фаз), с рассмотрения которых начат этот параграф.

3. Многокомпонентная система с двумя инертными компонентами и k_m+2 независимыми интенсивными параметрами. Табличка параметров:

$$\Delta_{f_{0t}(f_{0t} = 1 - \text{const})} = \begin{vmatrix} x_a^A & x_b^A \\ x_a^B & x_b^B \end{vmatrix} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{x_a^A}{x_b^A} = \frac{x_a^B}{x_b^B}$$

Примеры экстремумов в двухфазовых системах неоднократно встречались выше, особенно при рассмотрении Т-х, р-х, Т-р-х диаграмм фазового соответствия. В свете изложенного очевидно, что соотношение $x_a^A/x_b^A = x_a^B/x_b^B$, устанавливаемое при пересечении линии распределения с $K_p=1$, служит признаком экстремального значения любого интенсивного фактора равновесия и является поэтому особо значимым для целей физико-химической петрологии. Нет надобности повторять разбор уже рассмотренных экстремальных состояний, важно лишь указать на необходимость скорректировать в свете изложенного некоторые упрощенные термодинамические соотношения, использованные выше по необходимости. Так, условие ext p на трехфазовой кривой $G+B=L$ (см. рис.3.165 и др.) будет, очевидно, не просто $S^G + S^B = S^L$, а

$$\Delta\mu_{a(\text{r-smsl})} = \begin{vmatrix} S^G & x_b^G \\ S^L & x_b^L \end{vmatrix} = 0$$

$$\Delta \mathcal{L}_{\text{a}(r=\text{const})} = \begin{vmatrix} S^G & x_\delta^G \\ S^L & x_\delta^L \end{vmatrix} = 0$$

Эти выражения дают более точную количественную характеристику экстремумам, но физическая природа их от этого не меняется и во многих случаях можно ограничиться более простыми приближениями.

Покажем связь составов сосуществующих фаз с типом экстремума - минимум или максимум. Нагляднее всего это сделать графически. На рис. 3.215 представлены по две диаграммы в координатах интенсивный параметр (j) - состав (x) и сопряженный экстенсивный параметр (q_j) - состав (x) для максимума и минимума j . Сосуществующие фазы А и В характеризуются соотношением $q_j^A > q_j^B$. Тогда, проведя на диаграммах а-б- q_j , конноды сосуществующих составов, можно убедиться, что в случае максимума фаза А во вне экстремального состава содержит больше компонентов а и б, чем сосуществующая фаза В. Для наглядности (на соответствующей диаграмме рис. 3.215, I) выполнено пунктирное построение, иллюстрирующее эти соотношения.

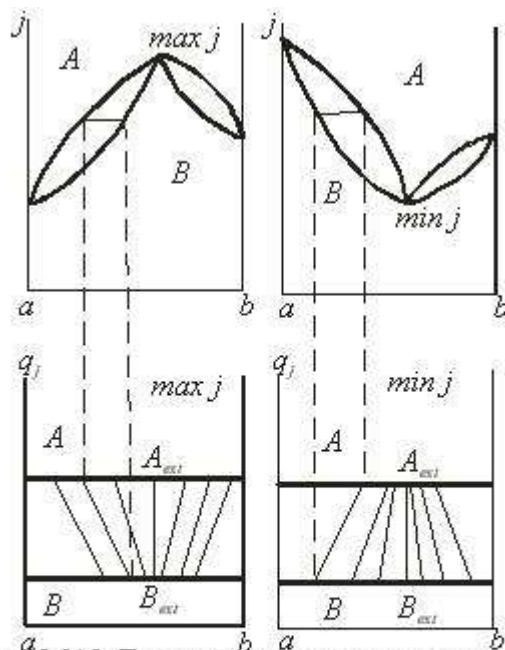


Рис.3.215. Диаграммы в координатах интенсивный параметр (j) - состав (x) и диаграмма сопряженный экстенсивный параметр (q_j) - состав (x) двухкомпонентной системы а-б с максимумом (I) и минимумом (II).

Напротив, в случае минимума содержание а и б в фазе А меньше, чем в равновесной фазе В (рис. 3.215, II). Иначе говоря, в случае максимума j конноды расходятся от экстремального состава в направлении той фазы, которая характеризуется большим значением q_j , и сходятся в направлении фазы с меньшим q_j . В случае минимума - наоборот. Отсюда следует признак определения максимума и минимума интенсивных параметров по сосуществующим составам. Этот признак лучше записать в символической форме, поскольку словесное выражение его очень мудреное. Так, если $x_a^A > x_a^B$ и $x_b^A > x_b^B$, то $j = \max$, если $q_j^A > q_j^B$. Напротив, $j = \min$, если $x_a^A < x_a^B$ и $x_b^A < x_b^B$ при $q_j^A < q_j^B$ и наоборот, если $q_j^A > q_j^B$.

Эти несколько отвлеченные соотношения имеют ясный и определенный смысл при конкретном рассмотрении. Пусть, например, j представляет температуру, q_j^A и q_j^B - соответственно удельные энтропии и фаза А более высокотемпературная, т.е. $q_j^A = S^A > S^B = q_j^B$. Тогда при повышении температуры, вызывающем замещение В на А, в случае $x_a^A > x_a^B$ и $x_b^A > x_b^B$, замещение будет начинаться с краевых составов и кончиться экстремальным ($\max T$), а в случае $x_a^A < x_a^B$ и $x_b^A < x_b^B$, наоборот, замещение начинается с экстремального состава ($\min T$).

4. Трехкомпонентная система. Табличка параметров

μ_a	μ_b	μ_c	T	p
x_a^A	x_b^A	x_c^A	S^A	V^A
x_a^B	x_b^B	x_c^B	S^B	V^B
x_a^C	x_b^C	x_c^C	S^C	V^C
x_a^D	x_b^D	x_c^D	S^D	V^D

:

Моновариантное состояние трехкомпонентной системы четырехфазовое ($r=k+2$ $p=3+2$ $l=4$). Условиями экстремума для всех интенсивных параметров системы будет $\Delta\mu_a = 0$, $\Delta\mu_b = 0$, $\Delta\mu_c = 0$, $\Delta T = 0$, $\Delta p = 0$, где Δ , как и выше, определитель, составленный из всех удельных экстенсивных параметров, кроме сопряженных с данным интенсивным параметром, проходящим через экстремум. Например,

$$\Delta_p = \begin{vmatrix} S^A & x_a^A & x_b^A & x_c^A \\ S^B & x_a^B & x_b^B & x_c^B \\ S^C & x_a^C & x_b^C & x_c^C \\ S^D & x_a^D & x_b^D & x_c^D \end{vmatrix}$$

Как известно, определитель равен нулю (кроме тривиального решения, когда нулю равны все элементы какого-либо столбца или строки) в том случае, когда какая-либо строка, отвечающая одной из фаз системы, является линейной комбинацией других строк определителя. Это означает, что все четыре фазы А, В, С и D должны быть расположены на одной плоскости в тетраэдре $sabc$. Такое расположение фигуративных точек фаз будет служить признаком экстремального соответствия составов фаз.

Если один из параметров Т или р имеет произвольное, но определенное (постоянное) значение, то в соответствии с правилом фаз ($r = k + 1 - n = 3 + 1 - 1 = 3$) моновариантным окажется трехфазовое состояние, для которого условие экстремума:

$$\begin{aligned} \text{ext } T (p = \text{const}) \Delta_T (p = \text{const}) &= 0, \\ \text{ext } p (T = \text{const}) \Delta_p (T = \text{const}) &= 0, \\ \text{ext } \mu_a (T = \text{const}) \Delta_{\mu a} (T = \text{const}) &= 0, \\ \text{ext } \mu_a (p = \text{const}) \Delta_{\mu a} (p = \text{const}) &= 0, \end{aligned}$$

и т. д. Для μ_b и μ_c .

$$\begin{aligned} \text{ext } \mu_b (T = \text{const}) \Delta_{\mu b} (T = \text{const}) &= 0, \\ \text{ext } \mu_b (p = \text{const}) \Delta_{\mu b} (p = \text{const}) &= 0, \\ \text{ext } \mu_c (T = \text{const}) \Delta_{\mu c} (T = \text{const}) &= 0, \\ \text{ext } \mu_c (p = \text{const}) \Delta_{\mu c} (p = \text{const}) &= 0, \end{aligned}$$

Например, условие $\text{ext } T(p=\text{const})$ будет:

$$\Delta_{T(p=\text{const})} = \begin{vmatrix} x_a^A & x_b^A & x_c^A \\ x_a^B & x_b^B & x_c^B \\ x_a^C & x_b^C & x_c^C \end{vmatrix} = 0$$

Обозначенный определитель равен нулю, если элементы какой-либо строки предстают как линейная комбинация двух других строк. Это означает, что фигуративные точки составов фаз А, В и С должны

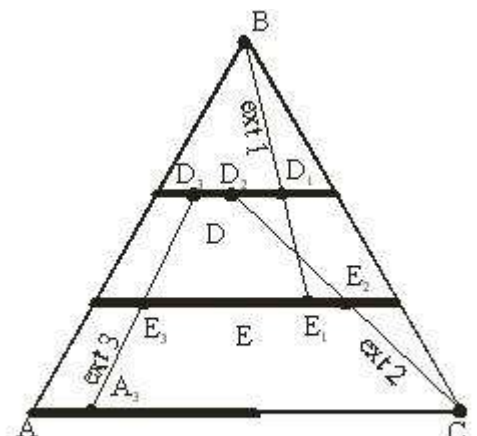


Рис.3.216. Экстремальные соответствия составов в трехкомпонентной системе.

быть расположены на одной прямой, проходящей в координатной плоскости треугольника составов авс. Таким образом, если в процессе изменений составы трех сосуществующих фаз окажутся расположенными на одной прямой, то такое состояние системы будет экстремальным. На рис. 3.216 в качестве примера приведены некоторые разновидности экстремальных соотношений, наблюдаемых в минеральных равновесиях. Фазы А, D, Е переменного состава, В и С постоянного состава. Экстремумы: ext 1 BD₁E₁, ext 2 CD₂E₂ и ext 3 A₃D₃E₃, фиксируемые расположением сосуществующих составов на одной прямой (т.е. находящиеся в линейной зависимости в отношении содержания компонентов а, b и с).

5. Многокомпонентная система с тремя инертными компонентами. Табличка параметров:

μ_a	μ_b	μ_c	$T, p, \mu_j \dots \mu_k$
x_a^A	x_b^A	x_c^A	
x_a^B	x_b^B	x_c^B	
x_a^C	x_b^C	x_c^C	

Равенство нулю определителя

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_a^A & x_b^A & x_c^A \\ x_a^B & x_b^B & x_c^B \\ x_a^C & x_b^C & x_c^C \end{vmatrix} = 0$$

отвечает экстремуму одного из интенсивных параметров ($T, p, \mu_o \dots \mu_l$) при произвольном, но определенном (постоянном) значении всех других. Признаком экстремума является линейная зависимость между составами сосуществующих фаз, выражающаяся в расположении фигуративных составов на одной прямой в треугольнике составов.

Рассмотрим в качестве примера экстремальные фазовые соотношения для парагенезисов плагиоклаз (Pl)+скаполит (Sc)+пироксен (Px) и плагиоклаз (Pl)+скаполит (Sc)+гранат (Gr) при инертном режиме алюминия, кремния и кальция. Составим табличку параметров для трехфазовой ассоциации Pl+Sc+Px:

				$T, p, \mu_{CO_2}, \mu_O, \mu_{Si}, \mu_{Al_2}, \mu_{Fe}$
Pl	x_{Al}^{Pl}	x_{Si}^{Pl}	x_{Ca}^{Pl}	
Sc	x_{Al}^{Sc}	x_{Si}^{Sc}	x_{Ca}^{Sc}	
Px	x_{Al}^{Px}	x_{Si}^{Px}	x_{Ca}^{Px}	

Тогда

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_{Al}^{Pl} & x_{Si}^{Pl} & x_{Ca}^{Pl} \\ x_{Al}^{Sc} & x_{Si}^{Sc} & x_{Ca}^{Sc} \\ x_{Al}^{Px} & x_{Si}^{Px} & x_{Ca}^{Px} \end{vmatrix} = 0$$

условие экстремума любого из интенсивных факторов состояния при постоянстве других. Состав пироксена примем постоянным в отношении содержания кремния, кальция и

алюминия, а именно $Si=2,0$, $Ca=1,0$ и $Al=0$. Тогда определитель упростится и условие экстремума можно записать в виде

$$x_{Al}^{Pl}(x_{Si}^{Sc} - 2x_{Ca}^{Sc}) - x_{Al}^{Sc}(x_{Si}^{Pl} - 2x_{Ca}^{Pl}) = 0$$

или

$$\frac{x_{Al}^{Pl}}{x_{Si}^{Pl} - 2x_{Ca}^{Pl}} = \frac{x_{Al}^{Sc}}{x_{Si}^{Sc} - 2x_{Ca}^{Sc}}$$

\

Нетрудно убедиться в однозначном экстремальном соответствии составов скаполита и плагиоклаза, Cpx когда экстремальному составу скаполита отвечает единственный экстремальный состав плагиоклаза. Например, скаполиту, содержащему 40% мейонитовой молекулы, отвечает плагиоклаз, содержащий (округленно) 46% анортитовой молекулы, ext1:

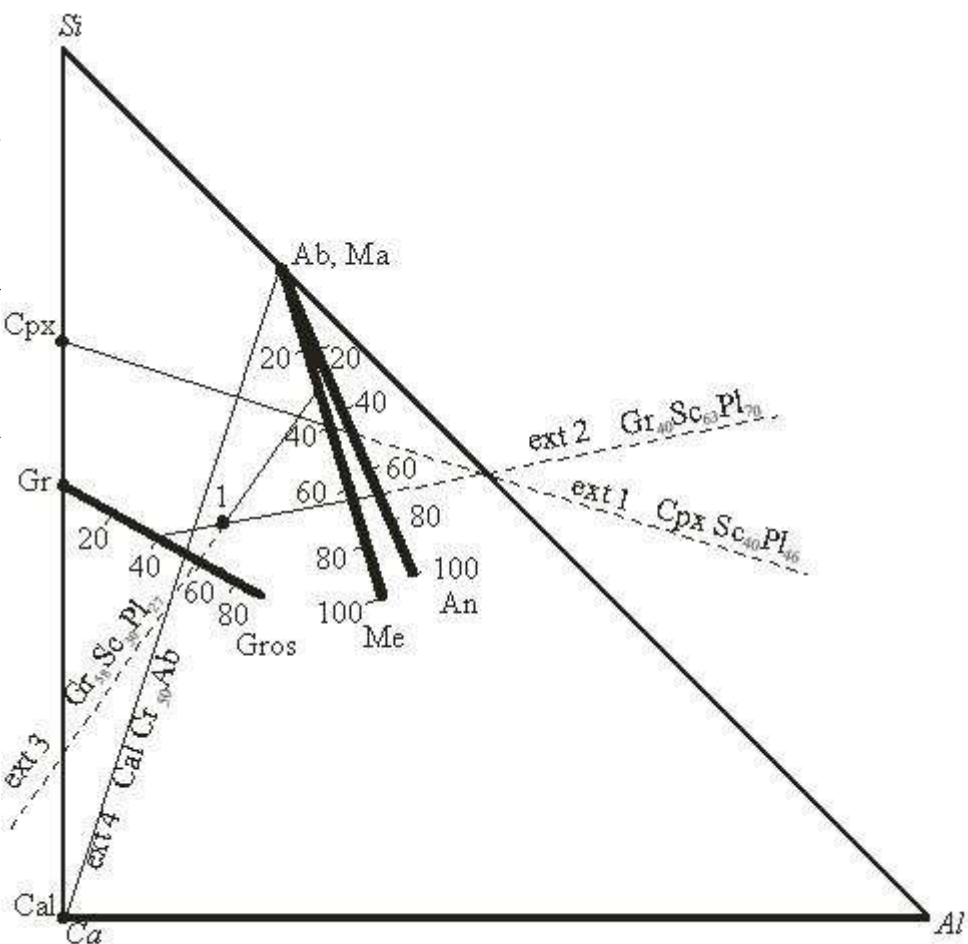
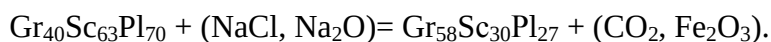


Рис. 3.217. Экстремумы клинопироксен - скаполит - плагиоклаз, гранат - скаполит - плагиоклаз и кальцит-гранат-альбит.

$Cpx Sc_{40} Pl_{46}$. Это хорошо видно на рис. 3.217, где соответствующие составы располагаются на одной линии; это можно выявить, решая приведенное выше экстремальное соответствие составов. Заметим, что в случае сложного состава минералов нередко проще выявить искомое соответствие графическим путем. Кроме обозначенного на рис. 3.217 соотношения $Cpx Sc_{40} Pl_{46}$ из вершины Cpx можно провести множество прямых, характеризующих линейную зависимость составов $Cpx Sc Pl$ (кроме крайних точек Ma, Ab , где экстремум вырождается в бинарный с равенством содержания Al и Si в фазах и точки Pl_{100} , где только одна фаза имеет переменный состав, и он экстремальный - $Cpx Sc_{82} Pl_{100}$). Таким образом, система имеет множество экстремальных соответствий плагиоклаза и скаполита (+пироксен). Эти соотношения имеют следующий смысл. Трехфазовый экстремум в трехкомпонентной системе осуществляется для какого-либо интенсивного параметра при постоянном значении всех других интенсивных параметров. Если же какой-либо из этих других параметров испытывает изменение, то становится возможным моновариантное изменение экстремального состояния с изменением состава

сосуществующих минералов, но с сохранением между ними экстремального соответствия. На любой диаграмме составов или фазового соответствия этому будет отвечать перемещение экстремальной конноты или точки экстремума (с $K_p=1$) по составам. Например (см. выше), если инверсия распределения между скаполитом и плагиоклазом проходит через экстремум температуры, то экстремальный состав будет изменяться в зависимости от общего давления или глубинности (или давления CO_2) проходя по всему диапазону (на диаграмме рис. 3.211 j-T проходит через максимум, положение которого перемещается от натровых к кальциевым миналам по мере возрастания глубинности).

Для трехфазовой ассоциации плагиоклаз+скаполит+гранат (см. рис. 3.217) возможно бесконечное множество линейных соответствий составов. Можно ожидать большое разнообразие экстремальных соотношений и варианты их в зависимости от интенсивных параметров системы. Поэтому анализ экстремальных состояний между тремя фазами переменного состава (в отношении виртуальных инертных компонентов) представляет и большой интерес и заметные трудности. Сопоставление экстремальных соотношений для одного и того же фигуративного состава позволит наметить некоторые главные зависимости. Например, для фигуративного состава 1 среди других экстремумов, допустим, возможны экстремумы 2 и 3 ext 2: $\text{Gr}_{40}\text{Sc}_{63}\text{Pl}_{70}$ и ext 3: $\text{Gr}_{58}\text{Sc}_{30}\text{Pl}_{27}$. Сопоставляя их составы, можно выявить зависимость изменения экстремальных соотношений от интенсивных параметров системы



Наконец, между тремя минералами, из которых только один имеет переменный состав, например кальцит, альбит и гранат (см. рис. 3.217), возможен только один экстремум. Из

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_{\text{Al}}^{\text{Chr}} & x_{\text{Si}}^{\text{Chr}} & x_{\text{Ca}}^{\text{Chr}} \\ x_{\text{Al}}^{\text{Ab}} & x_{\text{Si}}^{\text{Ab}} & x_{\text{Ca}}^{\text{Ab}} \\ x_{\text{Al}}^{\text{Gr}} & x_{\text{Si}}^{\text{Gr}} & x_{\text{Ca}}^{\text{Gr}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 3 & 0 \\ x_{\text{Al}}^{\text{Gr}} & 3 & 3 \end{vmatrix} = 0$$

нетрудно определить, что единственный экстремальный состав граната будет гранат N 50. Аналогичный характер (один минерал переменного состава) имел уже упоминавшийся экстремум $\text{Gr}_{\text{px}}\text{Sc}_{82}\text{Pl}_{100}$.

Изложенным можно ограничить краткое рассмотрение экстремальных состояний, отсылая читателя для более глубокого знакомства с теорией к работам Д.С.Коржинского, а для изучения конкретных примеров к специальной литературе. Подчеркнем, что интерпретация природных экстремальных состояний в количественном выражении интенсивных параметров является одной из интереснейших задач будущего.

¹ - Реакция кристаллизации расплава с выделением твердой фазы и расплава другого состава по приведенной схеме $L_2 \rightarrow B + L_1$ иногда называется монотектической и соответствующее состояние системы - монотектикой. Однако это обозначение не получило широкого распространения.

² - Отметим, что мысленно предполагаемый еще один вариант, при котором купол расслаивания <садится> на эвтектическую точку, термодинамически невозможен, поскольку в этом случае $n=k + 1-r=3 + 1-5=-1$. При таком расположении купола расслаивания эвтектическая точка <сдвигается> за пределы бинодали.

³ - На диаграмме рис.3.76 существует еще одна небольшая область ликвации $L_3 + L_4$, расположенная вблизи системы $\text{SiO}_2\text{-Fo}$. Поскольку выше мы рассмотрели подробно более сложные случаи с расслаиванием в поле одной фазы, анализ этого случая не составит каких-либо затруднений, и мы его опускаем.

⁴ - Обратим внимание, что кажущегося несовпадения температур - ликвидус Pl_{93} в краевой системе равен 1500°C , а температура точки $2 \text{ T}_2 \approx 1260^\circ\text{C}$ - на самом деле не существует, так как в расплаве присутствует диопсид, "эвтектически" понижающий температуру ликвидуса плагиоклаза (в точке расплава 2, где $y^{\text{Pl}}=52\%$, $y^{\text{Di}}=48\%$ фактическое понижение температуры можно посчитать по уравнению Шредера)

⁵ - Некоторые исследователи применяют шкалу с обратным знаком $pO = - \lg a_{\text{O}}^{-2}$.

⁶ - Это утверждение, вызвавшее возражения некоторых исследователей, доказывается математически решением уравнения котектики. Не углубляясь в детали доказательства, отметим его суть. Уравнение эвтектической точки в бинарной системе получается совместным решением двух уравнений Шредера (для фаз А и В) вида $\ln x^A = (\Delta H_A / R) (1/T^A - 1/T_e)$. Поскольку T_e одна и та же величина, приравняв получим уравнение: $\ln x^A / \Delta H_A - \ln x^B / \Delta H_B = 1 / RT^A - 1 / RT^B$ или $(x^A)^{1 / \Delta H_A} = m (x^B)^{1 / \Delta H_B}$, которое определяет положение эвтектической точки (m -величина постоянная, равная $\exp (1 / RT^A - 1 / RT^B)$). Принимая $x^A / x^B = \text{const}$, получим необходимое количество точек, составляющих котектическую линию. Заметим, что при $x^C \neq 0$ значения x^A и x^B изменяются в соответствии с ΔH_A и ΔH_B , но соотношения x^A / x^B остаются на котектике постоянными, такими же, как в эвтектике e_1 . Эти рассуждения справедливы для всех бинарных котектик системы ABD и в результате (см. пунктир на рис.3.101) на пересечении котектических линий, направленных из бинарных эвтектик в противоположащие вершины, расположится тройная эвтектика E_1 .

⁷ - Напомним, что средний потенциал ионизации равен сумме потенциалов последовательного отделения электронов до определенной валентности z , отнесенный к

одному электрону $Y_i = \frac{Y^{+1} + Y^{+2} + Y^{+3} + \dots + Y^{+z}}{z}$. Средство к электрону - энергия присоединения одного, двух и т.д. электронов к нейтральному атому, так же отнесенная к

одному электрону $E_a = \frac{E^{-1} + E^{-2} + E^{-3} + \dots + E^{-z}}{z}$.

⁸ - Отметим, что возможны соотношения, когда $m_j^L > m_j^S$ и тогда повышение активности (давления) летучего будет повышать температуру плавления минерала, содержащего летучий в большем количестве, чем расплав. Причем это повышение будет как бы прибавляться к возрастанию температуры плавления вследствие влияния общего давления, и в результате температуры плавления таких минералов под давлением соответствующих "собственных" летучих будет выше, чем под общим нейтральным давлением. Такие соотношения можно ожидать в карбонатных системах.

⁹ - При знакомстве со специальной литературой следует иметь в виду, что различные авторы вкладывают нередко отличающийся смысл в содержание модели и используют разные наименования.

¹⁰ - Напомним, что число сочетаний определяется формулой $C_m^n = m! / (n!(m-n)!)$ где $m!$ - факториал - перемножаемый ряд натуральных чисел общего числа фаз $m! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots m$, $n!$ факториал числа стабильных фаз в данном равновесии $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n$, а $(m-n)!$, факториал разности $m-n$.

¹¹ - Заметим, что в однокомпонентной диаграмме стабильные лучи дивариантными полями не перекрываются. Это наблюдается на диаграммах с $k \geq 2$.

¹² - Следует иметь в виду, что в уравнении смещенного равновесия (3.48) и в уравнении (3.49) все члены вида Δm_j и μ_j имеют один знак. Поэтому, если в уравнении реакции вполне подвижные компоненты расположены по разные стороны от равенства, то знак должен быть изменен на обратный.

¹³ - Напомним, что алгебраическое дополнение связано с минором соотношением $A = (-1)^{i+k} M$, где i и k - номера столбца и строки определителя, а минор (M) получается из определителя вычеркиванием других элементов соответствующего столбца и строки. Это хорошо видно из приведенного преобразования.

¹⁴ - Напомним, что в уравнении смещенного равновесия все члены расположены по одну сторону равенства. Поэтому знак $\frac{d\mu_{H_2O}}{d\mu_{CO_2}} = -\frac{\Delta m_{CO_2}}{\Delta m_{H_2O}} = -\frac{7}{-1}$ для уравнения (Ta) будет положительным и, напротив, будет сохраняться отрицательным, если H_2O и CO_2 расположены по одну сторону равенства.

¹⁵ - Строго говоря, изменение состава минералов - твердых растворов в зависимости от

μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} приводит к некоторому изменению моновариантных реакций и углов наклона стабильных лучей - лучи будут представлены кривыми линиями. Однако для рассматриваемого семейства гранитоидов эти изменения незначительны и мы ими пренебрегаем, чтобы не усложнять расчет и построение диаграммы. Существенными они оказываются, если мы переходим в область щелочных пород (см. Жариков, 1999).

¹⁶ - Здесь и в дальнейшем будем употреблять следующие индексы у числа фаз: r_s -общее число фаз в системе; r_0 - число фаз в невариантной точке; r_1 , r_2 , r_3 и т.д.- число фаз в моновариантном, дивариантном, трехвариантном и других вариантных состояниях при данных интенсивных параметрах. Как и выше, обозначения равновесий по отсутствующим фазам в скобках (Py) - равновесие без пирита; обозначение равновесий по присутствующим фазам - без скобок: Pyr, He, Mt...

¹⁷ - Расположить точку h_2 в метастабильной части линии l_2 нельзя, ибо в этом случае точка h_1 , содержащая фазу Ta, должна стать метастабильной поскольку краевое сингулярное равновесие $Ta=Sp+Q$ стабильно, и ассоциация $Sp+Q$ будет исключать Ta. Это привело бы ко второму метастабильному варианту диаграммы.

¹⁸ - Газ, находящийся в равновесии с твердой фазой или жидкостью, нередко раньше называли паром, подразумевая, что газ насыщен компонентами жидкой или твердой фазы. Однако потом появились определения - насыщенный пар, ненасыщенный пар и термин стал требовать уточнений. Поэтому целесообразно пользоваться общим понятием - газ, определяющим агрегатное состояние, а по записи фазового состояния определять насыщенным (G_a-A , G_a+L и т.д.) или ненасыщенным (G) он является.

¹⁹ - В современной литературе термин "флюид" понимается обычно широко, как легкоподвижная летучая среда, независимо от агрегатного состояния. В зависимости от трактовки авторов, флюиды могут быть многокомпонентными, гетерофазными (жидкость + газ) или надкритическими. Первоначальное, более строгое понимание термина оставлено, однако будем придерживаться более четкого толкования - как надкритического состояния.

²⁰ - Напомним, что в трехкомпонентной системе - это равновесие $L \rightarrow B+G$, во многокомпонентных системах (например, в гранитах) - реакция ретроградного кипения: эвтектический расплав $\rightarrow$ твердые фазы эвтектики + газ.

²¹ - Например: сродство к хлоридному флюиду ΔG^{II} реакции $Me+Cl_2 = MeCl_2$ (II), сродство к расплаву ΔG^{I} реакции $Me+O = MeO$ (I). Относительное сродство $A^{F/L} = -\Delta G^{\text{II}} / \Delta G^{\text{I}}$ (см. подробнее Жариков, Маракушев 1980, Жариков, 1979)

²² - Кроме, в определенных условиях, европия.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод физико-химических расчетов - это метод исследования природных и экспериментальных физико-химических процессов путем приложения аппарата расчетных методов физической химии и термодинамики. Физико-химические расчеты направлены на то, чтобы, основываясь на определенных парагенетических закономерностях и экспериментальных данных, выявить и рассчитать количественную зависимость между различными факторами минералообразования, описывающими тот или иной природный процесс. Физико-химические расчеты в геологии опираются на богатый арсенал расчетных методов термодинамики и физической химии, используя их непосредственно или модернизируя и приспособлявая к решению конкретных геохимических, петрологических, минералогических и других геологических задач. Область приложения расчетных методов очень широка, но, если выделить наиболее существенные направления, следует указать на следующие задачи:

- а) расчет фазовых равновесий в координатах интенсивных и экстенсивных параметров для построения T - p , T - x , p - x , p_j - p_k , $\lg a_j$ -- $\lg a_k$, E_h - pH и других типов диаграмм состояния;
- б) расчет изотерм и изобар распределения компонентов между сосуществующими фазами;
- в) расчет реакций взаимодействия твердых фаз или вмещающих пород, или магматических расплавов с водными флюидами сложного состава с целью характеристики изменения состава реагирующих сред и определения форм переноса и отложения петрогенных и рудных компонентов;
- г) расчет модельных задач тепло- и массопереноса в магматических, метасоматических, гидротермальных и экзогенных (гидрохимических) системах; построение конкретных генетических моделей формирования объектов.

Перечисленные задачи многократно различаются своей сложностью. Если рассчитать по экспериментальным данным T - p координаты кривой равновесия для фаз постоянного состава задача простая, то вычисление диаграмм состояния многокомпонентных систем с минералами переменного состава представляет уже немалые трудности. Построение даже простых генетических моделей - серьезная исследовательская работа. Поэтому ограничимся рассмотрением способов расчета различных диаграмм фазовых равновесий, памятуя о том, что в настоящее время они составляют основу и главное приложение метода физико-химических расчетов в геохимии и петрологии. Оценивая состояние и перспективы метода физико-химических расчетов в целом, следует подчеркнуть, что теоретически возможности метода безграничны, а практически они определяются надежностью и информативностью исходных данных и выбранной системы расчета. И хотя сейчас точных термодинамических данных для природных систем пока еще недостаточно, каждый год экспериментальные исследования увеличивают их количество, а широкое использование компьютерной техники в расчетах делает метод необходимым - рациональным и эффективным орудием исследования.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Условием термодинамического равновесия, как известно (см. [гл. 2](#)), служит минимальное значение термодинамического потенциала системы. Для изотермо-изобарической системы с вполне подвижными компонентами, в частности, это условие выражается как $G_m = \min$

или $dG_m = 0$, $d^2G_m > 0$. Если система из одного состояния переходит в какое-либо другое, то равновесие сохраняется, если изменение термодинамического потенциала и его дифференциал равны нулю:

$$\Delta G_m = 0 \quad (4.1)$$

$$d\Delta G_m = 0 \quad (4.2)$$

Раскроем последнее выражение. Поскольку

$$dG_m = -SdT + Vdp + \sum_a^j \mu_a dm_a - \sum_i^k \mu_j dm_j = 0$$

то и

$$d\Delta G_m = -\Delta SdT + \Delta Vdp + \sum_a^i \Delta\mu_a dm_a - \sum_j^k \Delta\mu_j dm_j = 0$$

$$\sum_a^i \Delta\mu_a dm_a = 0$$

Но член $\sum_a^i \Delta\mu_a dm_a$, так как химические потенциалы инертных компонентов в состоянии равновесия равны (и $\Delta\mu = 0$), тогда

$$d\Delta G_m = -\Delta SdT + \Delta Vdp - \sum_j^k \Delta\mu_j dm_j = 0 \quad (4.3)$$

или, заменяя $d\mu_j = RT d \ln a_j = 2.3RT d \lg a_j$, получим

$$d\Delta G_m = -\Delta SdT + \Delta Vdp - 2.3RT \sum_j^k \Delta\mu_j d \lg a_j = 0 \quad (4.4)$$

Уравнения (4.3) и (4.4) выражают связь изменения свободной энергии при переходе из одного состояния в другое с изменением экстенсивных и интенсивных параметров системы. И если система из состояния T^* , p^* , a_j^* , a_k^* переходит в какое-то новое состояние T , p , a_j , a_k то изменение свободной энергии соответствующего перехода можно получить интегрированием выражений (4.3) или (4.4):

$$\Delta G_{T,p,a} - \Delta G_{T',p',a'} = - \int_{T'}^T \Delta S dT + \int_{p'}^p \Delta V dp -$$

$$- 2,3RT \int_{a_i'}^{a_i} \Delta m_j d \lg a_j - \dots - 2,3RT \int_{a_k'}^{a_k} \Delta m_k d \lg a_k = 0. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) можно кратко записать в виде

$$\Delta G_{T,p,a} - \Delta G_{T',p',a'} = \Delta G_{\Delta T} + \Delta G_{\Delta p} + \Delta G_{a_i} + \dots + \Delta G_{a_k} =$$

$$= \Delta G_{\Delta T} + \Delta G_{\Delta p} + \Delta G_{K_r} = 0. \quad (4.6)$$

откуда очевидны следующие соотношения:

$$\Delta G_{\Delta T} = - \int_{T'}^T \Delta S dT, \quad (4.7)$$

$$\Delta G_{\Delta p} = \int_{p'}^p \Delta V dp, \quad (4.8)$$

$$\Delta G_{a_i} = 2,3RT \int_{a_i'}^{a_i} -\Delta m_j d \lg a_j = 2,3RT \int_{a_i'}^{a_i} d \lg a_j^{-\Delta m_j}, \quad (4.9)$$

$$\Delta G_{K_r} = \sum_j^k \Delta G_{a_i} = 2,3RT \int_{K_r'}^{K_r} \sum_j^k -\Delta m_j d \lg a_j = 2,3RT \int_{K_r'}^{K_r} d \lg K_p, \quad (4.10)$$

(обратим еще раз внимание на то, что отрицательный знак при Δm_j относится к изменению масс вполне подвижных компонентов в твердых фазах и должен быть заменен на положительный при обычном способе выражений реакции, как это и сделано в дальнейшем).

Уравнение (4.5) и соответственно вытекающие из него уравнения (4.6-4.10) представляют основные уравнения для расчета фазовых равновесий. Задача состоит в том, чтобы корректно вычислить интегралы (4.7)-(4.10), что в общем-то не элементарно и задача эта составляет главное содержание химической термодинамики. Поскольку в любом полном курсе химической термодинамики можно почерпнуть подробные сведения, ограничимся далее кратким схематическим изложением.

1. Интегрирование члена $\Delta G_{\Delta T} = - \int \Delta S dT$ выражающего приращение термодинамического потенциала в зависимости от температуры, является одной из сложных и в то же время традиционных задач термодинамики. Сложность состоит в корректном разрешении подынтегральной функции, поскольку $S=f(T)$, а богатые традиции связаны с тем, что решение этой задачи всегда было одной из главных проблем классической термодинамики. Известно, что зависимость энтропии от температуры может быть выражена через теплоемкость следующим образом:

$$dS = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T \quad (4.11)$$

Интегрирование этого выражения основано на третьем главном законе, или третьем начале термодинамики, называемом также в обобщенном виде постулатом Нернста - Планка. Этот постулат сейчас обычно выражается формулировкой Планка: энтропия любого конденсированного тела при абсолютном нуле равна нулю. Математическое выражение постулата:

$$\lim_{T \rightarrow 0^+ K} S = 0 \text{ или } \lim_{T \rightarrow 0^+ K} \Delta S = 0 \quad (4.12)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0^+ K} \Delta S = \lim_{T \rightarrow 0^+ K} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0^+ K} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0 \quad (4.13)$$

Графически соотношение (4.13) можно представить как общую горизонтальную касательную к кривым $\Delta H=f(T)$ и $\Delta G=f(T)$ в точке 0K. На рис. 4.1 схематически показаны типовые зависимости $\Delta H = H - H^0$ и $\Delta G = G - G^0$ от температуры.

а) тепловые эффекты равны нулю при $T = 0K$:

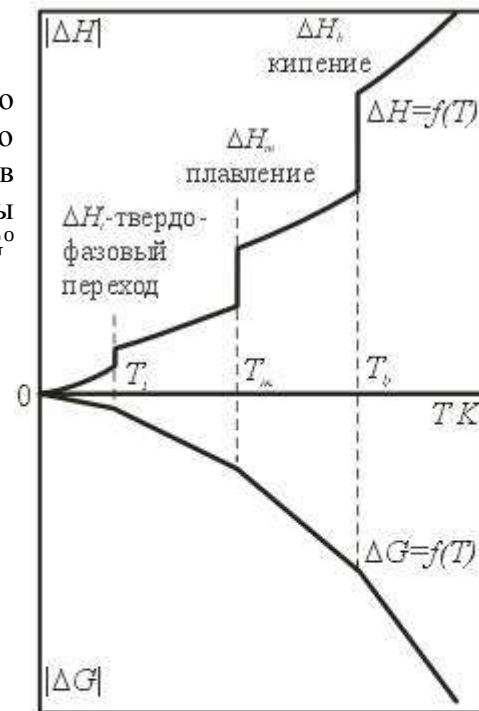


Рис.4.1. Схема принципиальной зависимости $|H|=f(T)$ и $|G|=f(T)$, где $|H|$ и $|G|$ - абсолютные значения (модули) функции, H_t, H_m, H_b - энтальпии твердофазового перехода, плавления и кипения. Кривая $G=f(T)$ в точках T_t, T_m, T_b имеет изломы в силу различной зависимости $G=f(T)$ для твердого, жидкого и газового состояния.

$$\lim_{T \rightarrow 0K} dQ = \lim_{T \rightarrow 0K} dH = \lim_{T \rightarrow 0K} TdS = 0, \text{ поскольку } \lim_{T \rightarrow 0K} dS = \lim_{T \rightarrow 0K} \Delta S = 0$$

б) удельные (мольные) теплоемкости равны нулю при $T = 0K$:

$$C_p = dH / dT, \text{ но поскольку } \lim_{T \rightarrow 0K} \frac{dH}{dT} = 0, \text{ то и } \lim_{T \rightarrow 0K} C_p = 0, \text{ равным образом } \lim_{T \rightarrow 0K} C_V = 0$$

в) термические коэффициенты расширения (α) и давления (β) равны нулю при $T=0K$.

Согласно определению $\alpha = \frac{1}{V^0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ и $\beta = \frac{1}{p^0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$; но из уравнения термодинамических потенциалов следует $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ поскольку $\lim_{T \rightarrow 0K} \frac{\partial S}{\partial p} = 0$ и $\lim_{T \rightarrow 0K} \frac{\partial S}{\partial V} = 0$, то также $\lim_{T \rightarrow 0K} \alpha = 0$ и $\lim_{T \rightarrow 0K} \beta = 0$.

Третье начало и вытекающие из него следствия дают принципиальную возможность вычисления теплоемкости и энтропии фаз при любой температуре: определенный интеграл от 0K до T по уравнению (4.11) равен

$$S_T = \int_{0K}^T \frac{C_p}{T} dT = \int_{0K}^T C_p d \ln T \quad (4.14)$$

и для того, чтобы установить S_T , необходимо знать значение теплоемкости от 0K до T.

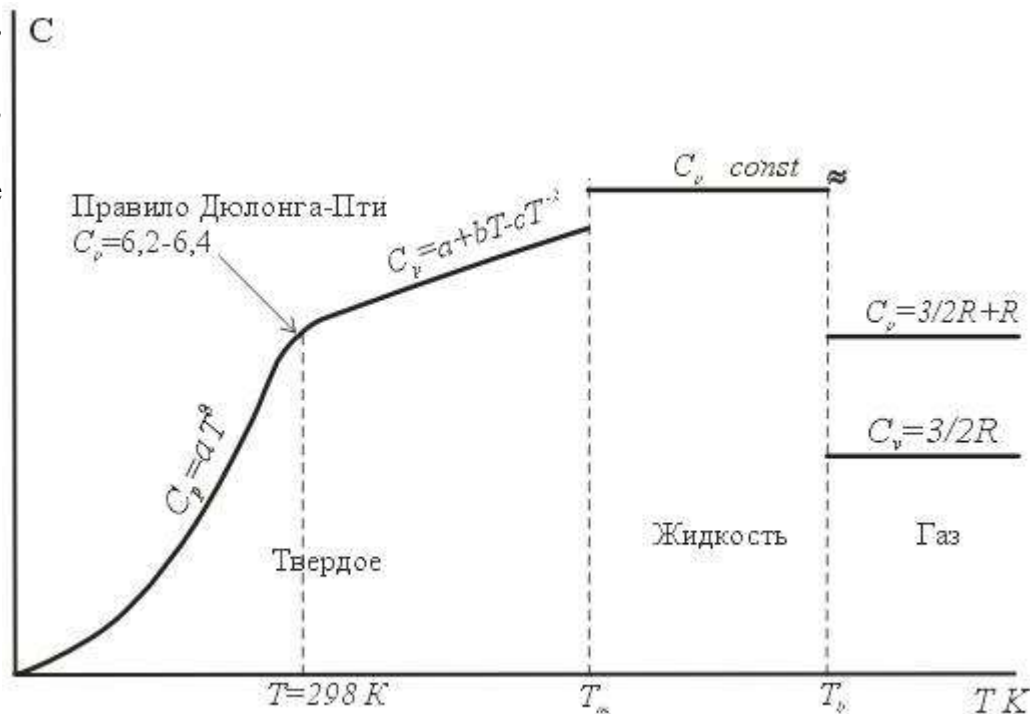


Рис.4.2. Зависимость теплоемкости от температуры (пояснения в тексте).

Температура оказывает существенное влияние на величину теплоемкости, причем различное при разных температурах. Если обобщить многочисленные данные по определению температурной зависимости теплоемкости разных веществ, то для многих элементов (твердых при комнатной температуре) эта зависимость может быть представлена следующей схемой (рис. 4.2). В области низких температур теплоемкость изменяется по кубическому закону $C_p = aT^3$ (уравнения Эйнштейна и Дебая). При комнатных температурах атомные теплоемкости твердых веществ приблизительно равны 6,2-6,4 кал/г·град (правило Дюлонга - Пти). При повышении температуры до плавления теплоемкость увеличивается по эмпирической зависимости, описываемой степенным рядом: $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \dots$ Практически удовлетворительную точность дает разложение C_p в трехчленный ряд вида

$$C_p = a + bT - cT^{-2} \quad (4.15)$$

где a , b и c - индивидуальные константы вещества, определяемые экспериментально для конкретного интервала температур; они приведены во всех термодинамических справочниках. В жидком состоянии теплоемкость с приближением может быть принята постоянной; обычно теплоемкость жидкости немного больше (иногда меньше) теплоемкости твердого вещества. Для теплоемкости газов установлены следующие соотношения $C_p - C_v = R$ (где R - газовая постоянная) и с хорошим приближением $C_p = 3/2R + R$ для одноатомных газов, $C_p = 5/2R + R$ для двухатомных газов, причем теплоемкости не изменяются с температурой.

Рассмотренные зависимости сводят вычисление энтропии к решению уравнения (4.14) в виде

$$S_T = \int_{0K}^T \frac{C_p}{T} dT = \int_{0K}^T C_p d \ln T = \int_{0K}^{T=298K} dT^3 d \ln T + \int_{T=298K}^{T_1} (a_1 + b_1 T - c_1 T^{-2}) d \ln T + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \\ + \int_{T_f}^{T_m} (a_2 + b_2 T - c_2 T^{-2}) d \ln T + \frac{\Delta H_m}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} C_p^l d \ln T + \frac{\Delta H_b}{T_b} + \int_{T_b}^T C_p^g d \ln T, \quad (4.16)$$

где $\Delta H_f, \Delta H_m, \Delta H_b$ - теплоты (изменение энтальпии) твердофазового перехода, плавления и кипения при соответствующих температурах T_b, T_m, T_b , $a, a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$ - константы уравнений теплоемкости для разных интервалов температур и фаз; C_p^l и C_p^g - постоянные теплоемкости жидкости и газа.

Зная энтропии фаз, участвующих в реакции, нетрудно вычислить и энтропию любой совокупности фаз, в том числе и находящихся в моновариантной реакции, для любой температуры, поскольку все члены уравнения (4.16) полностью аддитивны, т. е. для реакции имеем соответственно $\Delta S, \Delta a, \Delta a_1, \Delta b_1, \Delta c_1, \Delta a_2, \Delta b_2, \Delta c_2$, и т. д.

Применительно к минеральным равновесиям энтропия рассчитывается не от 0К, а от температуры 298К или от какой-либо другой температуры T_* , для которой равновесие установлено экспериментально. Тогда интеграл уравнения (4.11) имеет вид

$$S_T = S_* + \int_{T_*}^T C_p d \ln T \quad (4.17)$$

или для реакции

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_*} + \int_{T_*}^T \Delta C_p d \ln T = \Delta S_{T_*} + \int_{T_*}^T (\Delta a + \Delta b T - \Delta c T^{-2}) d \ln T = \\ = \Delta S_{T_*} + \Delta a \ln \frac{T}{T_*} + \Delta b (T - T_*) - \frac{\Delta c}{2} \left(\frac{1}{T_*^2} - \frac{1}{T^2} \right) \quad (4.18)$$

Обозначив $A_s = \ln \frac{T}{T_*}$, $B_s = (T - T_*)$ и $C_s = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_*^2} - \frac{1}{T^2} \right)$, можно кратко записать

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_*} + \Delta a A_s + \Delta b B_s - \Delta c C_s. \quad (4.19)$$

Для вычисления ΔS от стандартной температуры (298,15К) множители A_s, B_s, C_s табулированы в справочниках, а коэффициенты уравнения теплоемкости представлены обычно в виде $C_p = a + bT \cdot 10^3 - cT^2 \cdot 10^{-5}$.

Вычисление температурного или энтропийного приращения свободной энергии $\Delta G_{\Delta T}$ (см. уравнение (4.7)) сводится, таким образом, к решению:

$$\begin{aligned}
\Delta G_{\Delta T} &= - \int_{T_*}^T (\Delta S dT) = - \int_{T_*}^T \left(\Delta S_{T_*} + \int_{T_*}^T \Delta C_p d \ln T \right) dT = \\
&= - \int_{T_*}^T \Delta S_{T_*} dT - \int_{T_*}^T dT \int_{T_*}^T (\Delta a + \Delta b T - \Delta c T^{-2}) d \ln T = \\
&= - \left[\Delta S_{T_*} (T - T_*) + \Delta a \int_{T_*}^T \ln \frac{T}{T_*} dT + \Delta b \int_{T_*}^T (T - T_*) dT - \right. \\
&\quad \left. - \frac{\Delta c}{2} \int_{T_*}^T \left[\left(\frac{1}{T_*} \right)^2 - \left(\frac{1}{T} \right)^2 \right] dT \right]
\end{aligned} \tag{4.20}$$

$$\Delta G_{\Delta T} = - \left[\Delta S_{T_*} (T - T_*) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g \right] \tag{4.21}$$

или

где

$$A_g = T \ln T - T - T_* \ln T_* + T_*, \quad B_g = \frac{(T - T_*)^2}{2}, \quad C_g = \frac{T}{2T_*^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{T_*}.$$

Значения A_g , B_g и C_g от стандартной температуры табулированы в справочниках, причём для того, чтобы иметь дело с величинами одного порядка, в таблицах приведены значения A_g , $B_g \cdot 10^{-3}$ и $C_g \cdot 10^5$ (и, так же, как и в уравнении приращения энтропии A_s , $B_s \cdot 10^{-3}$, $C_s \cdot 10^5$). Уравнение теплоемкости, как указывалось, имеет вид $C_p = a + bT \cdot 10^3 - cT^{-2} \cdot 10^{-5}$ и соответственно коэффициенты уравнения теплоемкости в таблицах представлены как a , $b \cdot 10^3$ и $c \cdot 10^{-5}$.

2. Интегрирование члена $\Delta G_{\Delta p} = \int \Delta V dp$, выражающего приращение свободной энергии в зависимости от давления, существенно отличается для фаз, находящихся в различном агрегатном состоянии. Для твердых фаз их сжимаемостью и тепловым расширением можно пренебречь и тогда

$$\Delta G_{\Delta p}^s = \int_{p_*}^p \Delta V^s dp = \Delta V^s (p - p_*) \tag{4.22}$$

или при расчетах от $p_* = 1$ бар

$$\int_{p=1 \text{ бар}}^p \Delta V^s dp = \Delta V^s (p - 1) \cong \Delta V^s p = G_{\Delta p}^s, \tag{4.23}$$

поскольку произведение $\Delta V \cdot 1$ очень мало по сравнению с другими величинами, входящими в выражение свободной энергии. Сжимаемость твердых фаз можно не учитывать при расчетах до давлений 15-20 кбар. При больших величинах давлений желательно было бы ввести соответствующие поправки. Эти поправки имеют линейную зависимость от T и p : $V_{p,T} = V_*(1 - \chi p)(1 + \alpha \Delta T)$, где χ - коэффициент сжимаемости, α - коэффициент термического расширения, но для высоких параметров они большей частью неизвестны.

Выражение $\int V^f dp$ для флюидной и газовой фаз может быть получено на основании экспериментальных определений мольных или удельных объемов при высоких параметрах. Для таких компонентов, как H_2O , данные имеются для давлений до 100 кбар и температуры 1000°C , для CO_2 до 10 кбар и 1000°C . Они детально охарактеризованы и табулированы в справочниках в виде приращений свободной энергии

$$G_{T,p}^f - G_{298K,1\text{бар}}^f = \int_{298K,1\text{бар}}^{T,p} V dp \quad (4.24)$$

данные для H_2O в диапазоне $T=25-1000^\circ\text{C}$ (298-1273K) и $p=1-10000\text{бар}$, для CO_2 $T=25-1000^\circ\text{C}$ и $p=1-1000\text{ бар}$. Реже используется чисто "барическое" приращение

$$G_{T,p}^f - G_{T,p,-1\text{бар}}^f = \int_{p,-1\text{бар}}^p V^f dp \quad (4.25)$$

В тех случаях, когда экспериментальные определения отсутствуют, пользуются одним из эмпирических уравнений, описывающих зависимость V от p для газов (например,

уравнением Тэйтта: $V = V_0 - C \ln \frac{B+p}{B+p_0}$, где B и C константы, зависящие от температуры). Однако, если для интерполяции данных эти уравнения работают хорошо, то при экстраполяциях возможны большие ошибки.

3. Расчеты равновесий с участием газовой смеси в условиях, когда летучие ведут себя как вполне подвижные компоненты, должны производиться с учетом мольной доли и активности компонентов в газовой смеси. Для газовой смеси, например смеси H_2O и CO_2 , справедливы следующие соотношения:

$$dG_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} = dG_p^{\text{H}_2\text{O}} + dG_a^{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} dp + \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} RT d \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.26)$$

но для идеального газа $V dp = \frac{\Delta m RT}{p} dp = \Delta m RT d \ln p$, а для воды как реального газа $V_{\text{H}_2\text{O}} dp = \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} RT d \ln \phi_{\text{H}_2\text{O}} p$; второй член (4.26) равен $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} RT d \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} p$, где $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ - коэффициенты летучести и активности воды.

Тогда

$$\Delta G^{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \phi_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} p \quad (4.27)$$

и

$$\Delta G^{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} RT \int_{a''-1}^a d \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \phi_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} p \quad (4.28)$$

Равным образом

$$dG^{\text{CO}_2} = dG_p^{\text{CO}_2} + dG_a^{\text{CO}_2} = \Delta m_{\text{CO}_2} RT d \ln \gamma_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2} x_{\text{CO}_2} p \quad (4.29)$$

и

$$\Delta G^{\text{CO}_2} = \Delta m_{\text{CO}_2} RT \ln \gamma_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2} x_{\text{CO}_2} p, \quad (4.30)$$

где $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$, ϕ_{CO_2} , $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$, γ_{CO_2} коэффициенты активности и летучести при $p=p_{\text{общ}}$ и соответствующей T равновесия. Из уравнений (4.26)-(4.30) видно, что для корректного расчета реакции с газовыми смесями необходимы данные не только по коэффициентам летучести, определяемые по мольным и удельным объемам индивидуальных газов, но и по коэффициентам активности, отражающим отклонение поведения газов от идеальности в смеси газов. Экспериментально определены коэффициенты H_2O и CO_2 для геологически важного диапазона $T=400-600^\circ\text{C}$ и $p=300-5000\text{ бар}$. Однако для более сложных газовых смесей и больших давлений данные единичны или пока еще отсутствуют, и значения

коэффициентов активностей приходится опускать, что может приводить к существенным погрешностям расчетов.

Формулы (4.26)-(4.30) справедливы, для расчета активности любого летучего компонента в любых сложных растворах. Они показывают, что для успешного выполнения расчетов кроме общего T и p необходимо знать индивидуальные γ , ϕ и x .

4. Наибольшие осложнения возникают при расчете равновесий, в которых участвуют нелетучие вполне подвижные компоненты, присутствующие в растворе в виде нейтральных и диссоциированных молекул. Эти сложности связаны с необходимостью использовать в расчетах данные по энтропиям, объемам и коэффициентам активности для растворенных молекул и ионов, которые нередко неизвестны, тем более для высоких параметров.

Расчеты равновесий с участием вполне подвижных компонентов (в.п.к.) по степени их сложности распадаются на несколько групп: а) расчеты минеральных равновесий в зависимости от активности (фугитивности или парциальных давлений) в.п.к. для изотермических и изобарических условий и б) расчеты равновесий в зависимости от переменных температуры, давления и активностей (фугитивностей, парциальных давлений) в.п.к. В свою очередь вполне подвижные компоненты могут быть представлены в нейтральной - молекулярной и диссоциированной - ионной форме. Последний тип расчетов с ионизированными в.п.к. представляет, как будет показано ниже, наибольшие сложности. Рассмотрим эти вопросы несколько подробнее.

Физико-химические расчеты равновесий в системе с вполне подвижными компонентами для изотермо-изобарических условий предполагают кроме $\Delta G^*_{p^*}$, T^* определение членов $\Delta G_{Kp} = \Delta G_{aj} + \dots + \Delta G_{ak}$ в следующем виде:

$$\Delta G_K = \Delta G_a + \dots + \Delta G_a = \Delta m_j RT \int_{a_j^*}^{a_j} d \ln a_j + \dots + \Delta m_k RT \int_{a_k^*}^{a_k} d \ln a_k.$$

Обычно стандартное значение активностей $a_j^* = \dots = a_k^* = 1$ и тогда

$$\Delta G_K = \sum_j^k \Delta G_a = \Delta m_j RT \ln a_j + \dots + \Delta m_k RT \ln a_k \quad (4.31)$$

$$= RT \ln x_j^{\Delta m_j} \dots x_k^{\Delta m_k} + RT \ln \gamma_j^{\Delta m_j} \dots \gamma_k^{\Delta m_k}.$$

Для определения ΔG_{Kp} необходимо, таким образом, знать концентрации (мольные доли) вполне подвижных компонентов и коэффициенты их активностей. Первое не вызывает особых затруднений в том случае, если вполне подвижные компоненты представлены нейтральными молекулами. Заметно усложняются расчеты в случае ионных форм вполне подвижных компонентов, поскольку необходимо знать степени или константы диссоциации соответствующих веществ при данных T и p .

Введение коэффициентов активности в расчеты нередко невозможно из-за отсутствия данных, особенно при высоких параметрах. Поэтому поневоле приходится ограничиваться приближением к идеальным растворам. Известно, что, как правило, степень отклонения от идеальности уменьшается с уменьшением концентрации и давления и с увеличением температуры. Соответственно можно как-то оценить допустимость сделанных приближений.

Расчеты равновесий с вполне подвижными компонентами для различных температур и давлений дополнительно осложняются необходимостью учета энтропий и мольных объемов вполне подвижных компонентов в той форме, в какой они принимают участие в реакциях минералообразования, т.е. обычно в виде диссоциированных, реже нейтральных молекул в растворе. Уравнение приращения термодинамического потенциала в этом случае иногда удобнее представить в другом виде:

$$\Delta G_{T,p,\mu} - \Delta G_{T,p,\mu^*} = - \int_{T^*}^T \Delta S^s dT + \int_{p^*}^p \Delta V^s dp - \int_{\mu_j^*}^{\mu_j} \Delta m_j d\mu_j - \dots - \int_{\mu_k^*}^{\mu_k} \Delta m_k d\mu_k = 0 \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p,\mu} - \Delta G_{T,p,\mu^*} &= \Delta G_{\Delta T}^s + \Delta G_{\Delta p}^s + \Delta G_{\Delta \mu_j} + \dots + \Delta G_{\Delta \mu_k} = \\ &= \Delta G_{\Delta T}^s + \Delta G_{\Delta p}^s + \sum_j^k \Delta G_{\Delta \mu_j} = 0, \end{aligned} \quad (4.33)$$

где индекс s, например ΔG_T^s , ΔG^s , как обычно, обозначает, что данный член отнесен к твердым фазам. Как показано выше (см. [гл. 2](#)), изменение свободной энергии вполне подвижных компонентов выражается как

$$\sum_j^k dG_{\mu_j} = dG_{\mu_j} + \dots + dG_{\mu_k} = m_j d\mu_j + \dots + m_k d\mu_k$$

Для каждого вполне подвижного компонента

$$d\Delta G_{\mu_j} = \Delta m_j d\mu_j = \Delta m_j (-S_j dT + V_j dp + RT d \ln a_j), \quad (4.34)$$

откуда также для каждого вполне подвижного компонента

$$\Delta G_{\Delta \mu_j} = -\Delta m_j \int_{T^*}^T S_j dT + \Delta m_j \int_{p^*}^p V_j dp + \Delta m_j RT \int_{a_j^*}^{a_j} d \ln a_j \quad (4.34a)$$

где S_j , V_j - энтропия и мольный объем вполне подвижного компонента. Сопоставляя (4.34) и (4.35) с выражением $d\mu_j$, нетрудно видеть, что изменение свободной энергии вполне подвижного компонента складывается, таким образом, из приращения стандартного химического потенциала $dG_{\mu_j}^0$, связанного с энтропийными и объемными характеристиками компонента и из приращения эффективного химического потенциала dG_{aj} , вызванного изменением активности компонента, т. е.

$$dG_{\mu_j} = dG_{\mu_j}^0 + dG_{aj}, \quad (4.35)$$

$$\Delta G_{\mu_j} = \Delta G_{\mu_j}^0 + \Delta G_{aj}, \quad (4.36)$$

Определение приращения стандартной свободной энергии вполне подвижных компонентов, находящихся в растворе, сопряжено со значительными трудностями, особенно для компонентов в ионной форме. Возникающие осложнения связаны: а) с

принципиальной трудностью определить энтропию и объем отдельного иона в растворе, поскольку может быть известен только суммарный тепловой и объемный эффект диссоциации; б) с отсутствием достаточного количества экспериментальных данных по энтропиям и объемам растворенных и диссоциированных соединений, особенно для высоких параметров. Вследствие этого вычисления $\Delta G^0_{\text{м}}$ носят в известной степени условный и приближенный характер, но, впрочем, такие приемы используются и при вычислении других термодинамических параметров. В соответствующей справочной литературе (см., например, Наумов и др., 1971; Карпов и др., 1968, А.Г.Булах, К.Г.Булах, 1978, М.В.Борисов и Ю.В. Шваров, 1992) подробно оговариваются сделанные допущения и условия стандартизации, принятые для возможности вычисления (с ними нужно внимательно ознакомиться во избежание недоразумений). Поэтому здесь, как бы в качестве введения, можно ограничиться общей характеристикой исходных посылок.

При вычислении энтропии ионов принимается $S_{298}^{\text{H}^+} = 0$ и $S_T^{\text{H}^+} = 0$ для всех температур (Наумов и др., 1971) или $S_{298}^{\text{H}^+} = 5.2$ кал / моль·град и энтропия линейно зависит от температуры $S_T = a + bT$ (Карпов и др., 1968). Принятие $S^{\text{H}^+} = 0$ для всех температур вводит условную шкалу отсчета, но это вполне приемлемо для расчета моновариантных реакций, если, естественно, соответствующая поправка введена в значения энтропий всех других ионов. Так, например расчетное уравнение моновариантной линии $\text{C} + \text{K}^+ = \text{D} + \text{Na}^+$ вполне сопоставимо с экспериментальными результатами (если, конечно, взяты надежные данные по зависимости S_{K^+} и S_{Na^+} от температуры). В тоже время следует иметь в виду что для реакций типа $\text{E} + \text{K}^+ = \text{F} + \text{H}^+$ условие $S_{\text{H}^+} = 0$ приведет к существенным отличиям от экспериментально изученных равновесий. В этом случае необходимо определить зависимость $S_{\text{H}^+} = f(T)$ по экспериментальным данным (см. ниже).

При вычислении мольного объема ионов принимается $V_{298}^{\text{H}^+} = 0$ (Наумов и др., 1971) или $V^{\text{H}^+} = 4.5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (Карпов и др., 1968). Зависимости мольных объемов большинства ионов от давления, температуры и концентрации растворов не известны и поэтому пока не учитываются. Для многих веществ мольные объемы ионов и молекул при $T=298\text{K}$ тоже еще не определены и обычно оцениваются по приближенным расчетным формулам (исходя, например, из радиуса ионов и т. д.). Отсутствие надежных термодинамических данных по энтропиям и мольным объемам ионов для высоких параметров вынуждает искать обходные пути их определения, основанные на экспериментально изученных равновесиях с участием вполне подвижных диссоциированных компонентов, и эти пути кажутся сейчас весьма перспективными.

Наконец, энтропийные характеристики недиссоциированных растворенных молекул (при отсутствии термодинамических констант) приближенно рассчитываются из энтропий твердых соединений с учетом (если это возможно) теплоты растворения и концентрации раствора: поскольку

$$S_{i(T)} = S^*_{i(T)} - R \ln x_i$$

то

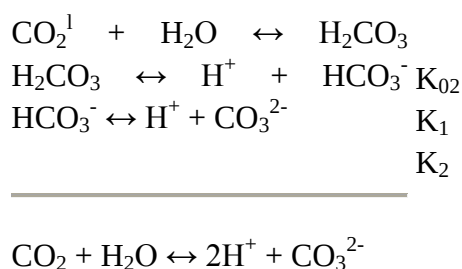
$$S^1_{i(T)} = S^{\text{os}}_{i(T)} + \Delta Q_{\text{м}}/T - R \ln x_i$$

Точность таких расчетов зависит прежде всего от представительности $\Delta Q_{\text{м}}$, и если эта величина включает и теплоту растворения и теплоту гидратации, и теплоту смешения (в случае неидеального раствора), то искомая величина представляет собой термодинамическую константу.

5. При анализе и расчете систем с вполне подвижными компонентами в ионной форме важны отчетливые представления о параметрах, выступающих в качестве независимых в различных случаях при наложенных дополнительных условиях электронейтральности систем. Рассмотрим это в общем виде на примере двухфазового равновесия жидкость - пар. Определим соотношения активностей какого-либо компонента, например CO_2 . Распределение CO_2 между паром и жидкостью определяется равенством химических потенциалов компонента:

$$\mu_{\text{CO}_2}^g = \mu_{\text{CO}_2}^l \text{ и } \frac{a_{\text{CO}_2}^l}{a_{\text{CO}_2}^g} = \exp - \left(\frac{\mu_{\text{CO}_2}^{ol} - \mu_{\text{CO}_2}^{og}}{RT} \right) = K_{01}$$

Растворение CO_2 в воде выражается в гидратации и последующей диссоциации угольной кислоты, протекающих по схеме



Условия равновесия каждой из ступеней процесса определяются по закону действующих масс:

$$\begin{aligned} \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2}^l a_{\text{H}_2\text{O}}} &= e^{-\frac{\mu_{\text{H}_2\text{CO}_3}^l - \mu_{\text{CO}_2}^l - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^l}{RT}} = K_{02}, \\ \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} &= e^{-\frac{\mu_{\text{H}^+}^l + \mu_{\text{HCO}_3^-}^l - \mu_{\text{H}_2\text{CO}_3}^l}{RT}} = K_1, \\ \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} &= e^{-\frac{\mu_{\text{H}^+}^l + \mu_{\text{CO}_3^{2-}}^l - \mu_{\text{HCO}_3^-}^l}{RT}} = K_2. \end{aligned}$$

Сопоставляя эти уравнения и заменяя произведение постоянных через K_{01} , K_{02} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, получим следующую зависимость:

$$a_{\text{CO}_2}^g = \frac{a_{\text{CO}_2}^l}{K_{01}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{K_{02}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{K_0 K_1} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_0 K_1 K_2}, \quad (4.37)$$

которая выражает соотношения между общей валовой активностью уголекислоты и активностями отдельных ионных форм. Выражение (4.37) может быть представлено в общем виде для кислотных (А) и основных (В) компонентов:

$$\alpha_A = \frac{a_{H^+} \cdot a_{H_2A}}{K_0} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{H_2A}}{K_0 K_1} = \frac{(a_{H^+})^2 \cdot a_{H_2A}}{K_0 K_1 K_2} = \frac{(a_{H^+})^m \cdot a_A^{-m}}{K_0 K_1 \dots K_m}, \quad (4.38)$$

$$\alpha_B = \frac{a_{B(OH)}}{K_0} = \frac{a_{B(OH)^+}}{a_{H^+} \cdot K_0 K_1} = \frac{a_{B(OH)^+}}{(a_{H^+})^2 \cdot K_0 K_1 K_2} = \dots = \frac{a_B^{+m}}{(a_{H^+})^m \cdot K_0 K_1 \dots K_m}. \quad (4.39)$$

Уравнения (4.37)-(4.39) показывают, что активности отдельных ионных форм зависят от температуры и давления (константы $K_0 K_1 \dots K_m$), от состава и концентрации раствора (коэффициенты активности) и, что следует подчеркнуть, от общей кислотности - активности иона водорода, или $pH = -\lg a_{H^+}$ раствора. Отсюда следует, что в простых по составу растворах, строго в растворах одного компонента, где pH определяется концентрацией этого растворенного компонента, активности различных форм компонента отличаются на постоянные величины и в равной степени могут быть представлены как независимые параметры. В общем случае в сложных по составу растворах изменение концентрации какого-либо компонента влияет не только на коэффициенты активности других компонентов, но, главное, вызывает изменение pH раствора, а следовательно, и активности отдельных ионных форм. В этом случае в качестве независимых параметров выступают валовые активности (точнее, конечно, химические потенциалы) компонентов и активность (химический потенциал) иона водорода, или pH раствора. Поэтому при расчетах реакций с участием ионных форм, активности которых определяют течение реакции, последние в свою очередь являются параметрами, зависящими от валовой концентрации, pH раствора, температуры и давления.

6. Рассмотренные выше величины $\Delta G_{\Delta T}$, $\Delta G_{\Delta p}$, ΔG_{Kp} или $\Delta G_{\Sigma \mu_j}$ показывают приращения свободной энергии вследствие изменения T , p , $\mu_j \dots \mu_k$. Остается обсудить определение исходного значения величины свободной энергии реакции, обозначенной в уравнениях (4.6) и (4.33) как $\Delta G_{T^*p^*\mu_a^*}^0$. Свободная энергия любой фазовой реакции или превращения связана с энтальпией и энтропией известным соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.40)$$

поэтому определение и условия стандартизации исходных значений ΔH и ΔG неразрывно связаны. Поскольку абсолютные значения H и G установить невозможно, за исходные величины для расчетов принимаются ΔH и ΔG образования фаз из элементов (иногда из окислов) в стандартных условиях. В качестве стандартных условий в большинстве справочников выбраны $T=298,15K$ (или $293,15K$) и $p=1$ бар, и принято, что в этих стандартных условиях в соответствующем им агрегатном состоянии энтальпии и свободные энергии элементов равны нулю. В таком случае в качестве исходной меры энтальпии выступает теплота образования соединения из элементов, например для соединения AB (где A и B - элементы) теплота реакции $A+B=AB$ равна

$$\Delta H_{298}^{AB} - \Delta H_{298}^A - \Delta H_{298}^B + Q_{AB} = 0$$

и поскольку все реакции образования соединений из элементов экзотермические и Q_{AB} величина положительная, энтальпия образования всегда величина отрицательная, т.е.

$$-\Delta H_{298}^{AB} = Q_{AB} \quad (4.40)$$

В соответствии с (4.40) определяется свободная энергия образования соединения из элементов

$$\Delta G_{298}^{AB} = \Delta H_{298}^{AB} - T\Delta S_{298} = \Delta H_{298}^{AB} - 298 \cdot [S_{298}^{AB} - (S_{298}^A + S_{298}^B)] \quad (4.42)$$

Значение ΔG_{298} также всегда отрицательное и отличается от ΔH_{298} на положительную величину $298(S_{298}^{AB} - (S_{298}^A + S_{298}^B))$. Вычислить ΔG_{298} можно, если известны энтропии А, В и АВ при 298,15К. Величины ΔH_{298} (или ΔH_0), ΔG_{298} (или ΔG_0), ΔS_{298} (или ΔS_0) приведены во всех термодинамических и физико-химических справочниках. Для многих минералов, особенно переменного состава, они, к сожалению, пока еще не определены. Другие условия стандартизации элементов, принимаемые некоторыми исследователями (0К и р=1 атм), используются лишь в специальных целях.

7. Оценивая возможности использования стандартных значений ΔH_{298} (получаемых термохимическими исследованиями), ΔG_{298} (рассчитываемых из ΔH_{298} при наличии экспериментально определенных энтропий) для расчетов при высоких Т и р следует признать невысокую, а в ряде случаев неудовлетворительную точность стандартных ΔH и ΔG для минералов, особенно сложного состава. Это связано с большими экспериментальными трудностями определения надежных термохимических констант. Поэтому следует рекомендовать для получения необходимых ΔH и ΔG , S, особенно для расчетов при высоких параметрах, использовать данные по хорошо изученным экспериментальным минеральным равновесиям. Этот косвенный метод получения необходимых термодинамических констант, несомненно, и правомерен, и перспективен, а в некоторых сложных случаях оказывается единственно возможным. Поясним его использование на простом примере. Если имеются Т-р данные по экспериментально изученному минеральному равновесию $A \leftrightarrow B$ (для простоты рассмотрим равновесие между твердыми фазами), то для любой точки моновариантной линии изменение свободной энергии реакции ΔG^R равно нулю:

$$\Delta G_{T,p}^R = \Delta G_{T,p}^B - \Delta G_{T,p}^A = \Delta G_T^R + \Delta G_p^R = 0. \quad (4.43)$$

Тогда рассчитав для этого уравнения $\Delta G_p^R \approx \Delta V_p^R$ (что сделать нетрудно) получим нужное значение ΔG_T^R (равное ΔG_p^R). ΔG_T^R может быть принята за исходное (стандартное) значение свободной энергии реакции при данной известной нам из экспериментальных данных температуре. Далее нужно определить ΔS_T^R , рассчитав ΔG^R от стандартных условий 298,15К (величины энтропий фаз и уравнение $S=f(T)$) термохимически определены намного точнее, чем ΔH_{298}^R и ΔG_{298}^R). Далее обычным способом можно вычислить любые Т-р координаты моновариантного равновесия, основываясь на экспериментально полученной ΔG_T^R - принятой стандартной.

Если энтропии фаз неизвестны (или ненадежны), сопоставляя значение ΔV_p^R для различных равновесных температур, можно получить зависимость ΔS^R от Т. Используя несколько опорных минеральных равновесий, всегда можно выйти на равновесие с фазами, для которых значения $S=f(T)$ известны, и по ним рассчитать энтропии других фаз, их свободные энергии образования из элементов, в том числе и стандартные, если имеется удовлетворительная зависимость $C_p=f(T)$.

Выше отмечались трудности расчетов минеральных равновесий с вполне подвижными

$$\sum_j^k \Delta G_j^k$$

компонентами в ионной форме в связи с отсутствием данных по j для высоких параметров. Использование экспериментальных данных по соответствующим минеральным равновесиям дает возможность получить соотношения:

$$\Delta G_{\Delta T} + \Delta G_{\Delta p} + \sum_j^k \Delta G_{a_j} = - \sum_j^k \Delta G_{\mu_j}^0 \quad (4.44)$$

$$\sum_j^k \Delta G_{\mu_j}^0$$

на основании которых можно оценить по крайней мере в пределах, необходимых для расчета диаграмм.

3 ПРИМЕРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Т-х диаграммы плавкости

Рассмотрим расчет диаграмм плавкости на примере простейшей **диаграммы бинарной системы с двумя твердыми фазами** и неограниченной смесимостью в жидком состоянии. Из уравнения (4.5) и (4.6) для этого типа диаграмм следует:

$$\Delta G_{T,a}^R = \Delta G_{T^*,a^*}^R + \Delta G_{\Delta T} = \Delta G_T = 0 \quad (4.45)$$

Для построения Т-х диаграммы плавкости необходимо вычислить координаты равновесий твердая фаза + расплав (кривые ликвидуса двух фаз) и две твердые фазы + расплав (положение эвтектики) для которых всегда ΔG^R . Поэтому расчет диаграммы сводится к решению нескольких уравнений Шредера.

Действительно, для равновесия твердая фаза А + расплав

$$dG^A = dG^L, \quad dG^A = -S^A dT, \quad dG_a^L = -S^A dT + RT d \ln x_a^L$$

и $d \ln x_a^L = \frac{\Delta S_m}{RT} dT = \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT. \quad (4.46)$

Интегрируя (4.46) от $x_a^L = 1$ до x_a^L и соответственно от T_m^A до T при постоянной (в первом приближении) теплоте плавления, получим

$$\ln x_a^L = \frac{\Delta H_m^A}{R} \left(\frac{1}{T_m^A} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.47)$$

где выражение (4.47) представляет уравнение ликвидуса фазы А, т.е. уравнение зависимости равновесия А+L от температуры.

Аналогичное выражение будем иметь для равновесия L+B (т.е. кривой ликвидуса фазы В).

Координаты эвтектической точки определяются совместным решением системы из трех уравнений:

$$\ln x_a^L = \frac{\Delta H_m^A}{R} \left(\frac{1}{T_m^A} - \frac{1}{T_E} \right), \quad (4.48a)$$

$$\ln x_b^L = \frac{\Delta H_m^B}{R} \left(\frac{1}{T_m^B} - \frac{1}{T_E} \right), \quad (4.48b)$$

$$x_a^L + x_b^L = 1, \quad (4.48c)$$

где T_E - температура эвтектической точки, x_a , x_b - мольные доли компонентов а и б в эвтектической точке их можно обозначить как x_a^E и x_b^E . Вследствие (4.48с) только две величины T_E и x_a или x_b являются неизвестными и определяются из системы из трех уравнений (4.48). Систему (4.48) нужно решить в отношении x_a^E и T_E или x_b^E и T_E . Уравнения 4.48а и 4.48б - трансцендентные и приведение их к алгебраическому виду требует громоздких преобразований и подстановок. Опуская их, приведем в качестве примера одно из решений:

$$\frac{x_a^{\frac{1}{\Delta H_m^A}}}{(1-x_a)^{\frac{1}{\Delta H_m^B}}} = \exp \left[\frac{1}{RT_m^A} - \frac{1}{RT_m^B} \right] \quad (4.49)$$

и для T_E

$$T_E = \frac{1}{\left[\frac{1}{T_m^A} - \frac{R}{\Delta H_m^A} \ln x_a^E \right]}. \quad (4.50)$$

В обычной практике пользуются упрощенным, смешанным аналитически-графическим методом. При этом: а) рассчитываются кривые ликвидуса А и В в область температур ниже эвтектической; б) эти кривые строятся на Т-х диаграмме; в) точка пересечения кривых ликвидуса дает координаты эвтектической точки, которые можно проверить по одному из уравнений (4.48, 4.49)

Рассчитаем в качестве примера уже рассматривающуюся диаграмму анортит-диопсид. Исходные данные: T_m анортита 1558°C (1826K) ΔH_m анортита 19343 кал/моль, T_m диопсида 1390°C (1663K), ΔH_m диопсида 18484 кал/моль. Рассчитываем по уравнению Шредера:

$$\lg x = \frac{\Delta H}{2,3R} \left[\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right] = \frac{\Delta H}{4,57} \left[\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right] \quad (4.51)$$

кривые ликвидуса анортита и диопсида в диапазоне 1873K-1473K, перекрывающим, по нашим предположениям, области кристаллизации анортита и диопсида, включая эвтектическую точку. Обратим внимание, что температура в уравнении Шредера выражена в абсолютной шкале в градусах Кельвина, так же как в подавляющем большинстве термодинамических формул.

Расчет проведем простейшим образом, приняв идеальность расплава и постоянство теплот (энтальпий) плавления ΔH_m диопсида и ΔH_m анортита (иначе говоря, компоненты в расплаве не взаимодействуют, а ΔH не зависит от температуры и состава расплава).

Для примера рассчитаем координату $T = 1773\text{K}$ (1500°C) на ликвидусе анортита

$$\lg x_{An}^l = \frac{\Delta H_m^{An}}{2,3R} \left[\frac{1}{T_m^{An}} - \frac{1}{T} \right] = \frac{19373}{4,57} \left[\frac{1}{1826} - \frac{1}{1773} \right] =$$

$$= 4232,6 [0,5476 \cdot 10^{-3} - 0,5640 \cdot 10^{-3}] = -0,06941$$

$$x_{An}^l = 0,85$$

или для диопсида
при 1573K (1300°C)

$$\lg x_{Di}^l = \frac{\Delta H_m^{Di}}{2,3R} \left[\frac{1}{T_m^{Di}} - \frac{1}{T} \right] =$$

$$= 4044,6 [-0,0344] = -$$

$$x_{Di}^l = 0,73, x_{An}^l = 1 - 0,73 = 0,27$$

Таким же путем
вычисляются все
координаты кривых
ликвидуса.
Результаты
расчетов
представлены в
табл. 4.1 и на
рис.4.3.

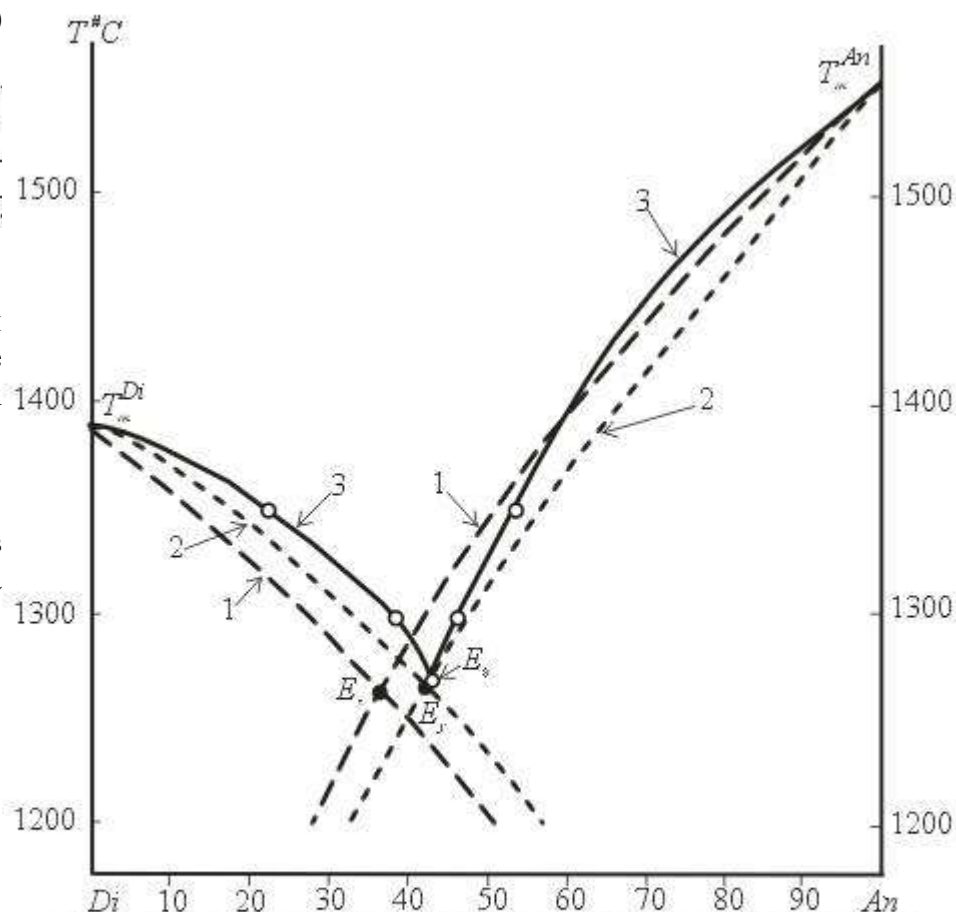


Рис.4.3. Кривые ликвидуса диопсида и анортита и координаты эвтектических точек. Кривые 1 рассчитаны в мольных долях компонентов, кривые 2 рассчитаны в весовых долях компонентов и кривые 3 — экспериментальные кривые по данным Н. Боуэна и Е. Осберна.

Таблица 4.1 Координаты линий ликвидуса диопсида и анортита.

T		x^{Di}	x^{An}	y^{Di}	y^{An}
$^\circ\text{C}$	K				
1600	1873	0	0	0	0
1553	1826	0	1	0	1,0
1550	1827	0	0,99	0	0,99
1500	1773	0	0,85	0	0,88

1450	1723	0	0,73	0	0,78
1400	1673	0	0,61	0	0,67
1390	1663	1,0	0,59	1,0	0,65
1350	1623	0,87	0,51	0,83	0,57
1300	1573	0,73	0,42	0,68	0,48
1265	1538	0,64	0,36	0,57	0,43
1250	1523	0,60	0,35	0,54	0,41
1200	1473	0,49	0,28	0,43	0,33

Примечание: x^{Di} , x^{An} - мольные доли, y^{Di} , y^{An} - весовые доли. Молекулярный вес расплава принят на 6% меньше молекулярного веса твердых фаз (возрастание объема при плавлении 6%). Подчеркнуты температуры плавления анортита (1553°C), диопсида (1390°C) и температура (1265°C) и составы эвтектики.

В таблице и на рисунке показаны кривые ликвидуса в координатах Т-х (мольная доля) - кривые 1, в координатах Т-у (весовая доля, или умножив на 100 - весовой процент) - кривые 2 и экспериментально изученные в координатах Т-у кривые ликвидуса анортита и диопсида - кривые 3. Пересечение кривых ликвидуса показывает нам положение эвтектических точек: в координатах Т-х $T_e=1265^\circ\text{C}$, $x^{\text{Di}}=0,64$, $x^{\text{An}}=0,36$, в координатах Т-у $T_e=1265^\circ\text{C}$, $x^{\text{Di}}=0,57$, $x^{\text{An}}=0,43$. Положение эвтектических точек легко проверить по уравнению (4.50). Расчет по нему показывает $T_E=1267^\circ\text{C}$ (с разницей в пределах округления при расчетах). Обратим внимание, что х и у координаты эвтектических точек различаются в силу различия молекулярных весов диопсида и анортита. При малых различиях в молекулярных весах компоненты координаты E_x и E_y практически совпадают. Отметим, что положение E_y и E_x очень близки, разница составляет $\sim 5^\circ\text{C}$, что в пределах точности эксперимента и расчетов. Следовательно, принятые при расчетах упрощения вполне допустимы для системы диопсид-анортит.

При расчете других диаграмм плавкости следует иметь в виду возможные осложнения, связанные: а) с зависимостью ΔH_m от температуры и б) с отклонением системы от идеальности.

Поправки на $\Delta H_m = f(T)$ вносятся сравнительно просто. Помня, что $d\Delta H_m = \Delta C_p dT$ рассчитываем

$$\Delta H_m^T - \Delta H_m^{T_m} = \int_{T_m}^T \Delta C_p dT \quad (4.52)$$

для интересующего нас интервала температур и подставляем полученные значения ΔH в решаемые уравнения Шредера.

Значительно сложнее введение поправок на неидеальность расплава. Существует несколько уравнений, выражающих $\gamma = f(T, p, x)$, среди которых наиболее популярным

являются уравнения Маргулиса, которые могут быть представлены в виде зависимостей $G^{\text{ex}} = f(x)$ и $G^{\text{ex}} = f(T, p, x)$. Мы не будем рассматривать эти усложнения, поскольку они потребовали бы более глубокого проникновения в термодинамику растворов, по сравнению с принятым в книге уровнем изложения. Интересующихся читателей направим к книгам "Термодинамическое моделирование", 1992; Саксены, 1984; Чатаржи 1991; Перчука, 1976 и др. Однако несмотря на весьма сложные и многопараметрные схемы расчетов реальное значение коэффициентов активности приходится проверять экспериментальными определениями отдельных точек ликвидуса и применять расчетные методы для интерполяции экспериментальных данных.

Рассмотрим кратко расчет диаграммы плавкости с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии (твердые растворы первого типа).

Равновесие сосуществующих расплава и твердой фазы АВ описывается, как было показано выше, уравнением Ван-Лаара:

$$d \ln \frac{x_a^L}{x_a^{AB}} = \frac{\Delta S_m}{R} d \ln T. \quad (4.53)$$

Для численного решения уравнение лучше представить в виде

$$d \ln \frac{x_a^L}{x_a^{AB}} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT, \quad (4.54)$$

интегрируя (4.54) от $x_a=1$, T_m^A до x_a , T , получим

$$\ln \frac{x_a^L}{x_a^{AB}} = \frac{\Delta H_m}{R} \left[\frac{1}{T_m^A} - \frac{1}{T} \right] \quad (4.55)$$

или

$$\lg \frac{x_a^L}{x_a^{AB}} = \frac{\Delta H_m}{2,3R} \left[\frac{1}{T_m^A} - \frac{1}{T} \right]. \quad (4.56)$$

Аналогичным образом для компонента b имеем:

$$\lg \frac{x_b^L}{x_b^{AB}} = \frac{\Delta H_m}{2,3R} \left[\frac{1}{T_m^B} - \frac{1}{T} \right]. \quad (4.57)$$

Решая уравнения (4.55), (4.56) вместе с очевидными

$$x_a^L + x_b^L = 1, \quad x_a^{AB} + x_b^{AB} = 1 \quad (4.58)$$

получим приближенные координаты кривых ликвидуса и солидуса.

Рассмотрим в качестве примера систему альбит-анортит. Исходные параметры: альбит $T_m^{Ab}=1391\text{K}$ (1118°C), $\Delta H_m^{Ab}=14156$ ккал, анортит $T_m^{An}=1830\text{K}$ (1557°C), $\Delta H_m^{An}=19343$ ккал. Поскольку разница в ΔH_m альбита и анортита существенна, энтальпия плавления для промежуточных плагиоклазов должна быть вычислена по зависимости $\Delta H_m=f(T)$ и $d\Delta H_m=\Delta C_p dT$. Точные данные для этой зависимости отсутствуют, поэтому примем в расчетах

линейную зависимость $\frac{\Delta H_m^{An} - \Delta H_m^{Ab}}{T_m^{An} - T_m^{Ab}} = k$ и $\Delta H_m^T = k \cdot (T - T_m^{Ab})$. Расплавы плагиоклазов будем рассматривать как идеальный.

Рассчитаем, в качестве примера, координаты ликвидуса и солидуса для 1673K (1400°C).

1. Теплота плавления равна:

$$\frac{\Delta H_m^{An} - \Delta H_m^{Ab}}{T_m^{An} - T_m^{Ab}} = h \cdot (T - T_m^{Ab}) + \Delta H_m^{Ab} = \frac{19343 - 14156}{1830 - 1391} = 11,8(1673 - 1391) + 14156 = 17483,6$$

2. Уравнение Ван-Лаара для альбитового компонента:

$$\lg \frac{x_{Ab}^l}{x_{Ab}^{pl}} = \frac{17484}{4,57} \left[\frac{1}{1391} - \frac{1}{1673} \right] = 3826 \cdot [0,7189 \cdot 10^{-3} - 0,5977 \cdot 10^{-3}] = 0,4637, \quad \frac{x_{Ab}^l}{x_{Ab}^{pl}} = 2,91$$

3. Уравнение Ван-Лаара для анортитового компонента:

$$\lg \frac{x_{An}^l}{x_{An}^{pl}} = \frac{\Delta H_m^T}{2,3R} \left[\frac{1}{T_m^{An}} - \frac{1}{T} \right] = \frac{17484}{4,57} \left[\frac{1}{1830} - \frac{1}{1673} \right] = 3826 [0,5464 \cdot 10^{-3} - 0,5977 \cdot 10^{-3}] = -0,1963, \quad \frac{x_{An}^l}{x_{An}^{pl}} = 0,6$$

4. Преобразуем соотношение 3, используя очевидное $x_{Ab}^L + x_{An}^L = 1$ и $x_{Ab}^{Pl} + x_{An}^{Pl} = 1$ получим:

$$\frac{1 - x_{Ab}^l}{1 - x_{Ab}^{pl}} = 0,6363, \quad x_{Ab}^{pl} = 1 - \frac{1 - x_{Ab}^l}{0,6363} = 1 - 1,572 + 1,572 x_{Ab}^l,$$

$$x_{Ab}^l = 2,91 [1 - 1,572 + 1,572 x_{Ab}^l] = 2,91 - 4,574 + 4,574 x_{Ab}^l,$$

$$x_{Ab}^l - 4,574 x_{Ab}^l = -1,664; \quad x_{Ab}^l = \frac{1,664}{3,574} = 0,4656,$$

$$x_{Ab}^l = 0,47; \quad x_{Ab}^{pl} = \frac{0,47}{2,91} = 0,16.$$

5. Сходным путем можно из $\frac{1 - x_{An}^l}{1 - x_{An}^{pl}} = 2,91$ и $\frac{x_{An}^l}{x_{An}^{pl}} = 0,6363$ получить точки на ликвидусе и солидусе, выраженные в мольных долях анортитовой молекулы. Они будут соответственно $x_{An}^l = 0,53$, $x_{An}^{pl} = 0,84$;

Подобным образом вычисляются остальные необходимые координаты кривых ликвидуса и солидуса. Результаты расчетов приведены в таблице 4.2 в мольных и весовых долях альбитового компонента.

Таблица 4.2 Координаты кривых ликвидуса и солидуса твердых растворов альбит-анортит.

T		$x^L Ab$	$x^{Pl} Ab$	$y^L Ab$	$y^{Pl} Ab$
°C	K				
1557	1830	0	1	0	1
1500	1773	0,19	0,04	0,18	0,04
1400	1673	0,47	0,16	0,46	0,15
1300	1573	0,68	0,34	0,67	0,34
1200	1473	0,86	0,63	0,85	0,62

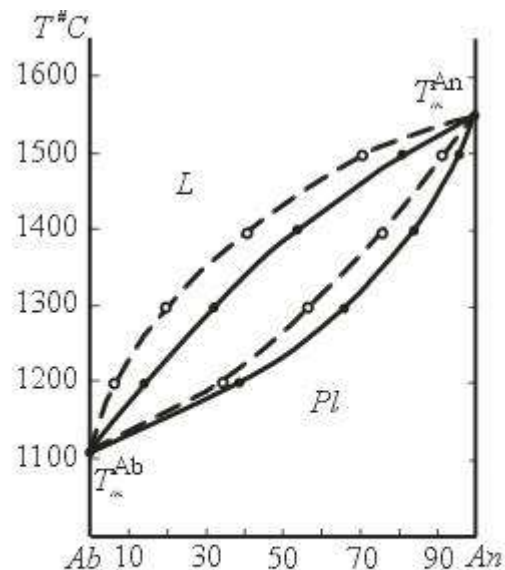


Рис.4.4. Расчетная диаграмма плавкисти плагиоклазов (сплошные линии и точки). Экспериментальная диаграмма по Н.Боуэну (пунктирные линии и полые точки).

1118	1391	0	1	0	1

На рис.4.4 сплошными линиями и точками показаны соответствующие кривые. На этом же рисунке пунктиром (полые точки) нанесена экспериментальная диаграмма Н.Боуэна, уже приводившаяся выше. Экспериментальная диаграмма выражена в весовых долях, что вполне сопоставимо с расчетной, поскольку мольные и весовые координаты для плагиоклазов практически совпадают - разница в 0,01 доли (см. табл. 4.2) по причине близости молекулярных весов альбита и анортита.

Из рис. 4.4. видно, что экспериментальные кривые расположены на 25-60° выше по температуре или обогащены на 0,05-0,12 долей альбитовым компонентом (по изотерме). Эти различия связаны с двумя главными причинами: экспериментальная ошибка может состоять в метастабильном перегреве для начала плавления столь вязких расплавов, какими являются плагиоклазовые расплавы. Расчетная ошибка, по-видимому, состоит в том, что не учтены отклонения от идеальности растворов плагиоклазов. Принятая линейная зависимость ΔH_m от T вряд ли вносит погрешности, поскольку C_p для расплавов практически постоянна.

Т-р диаграммы твердофазовых реакций

Формула

$$\Delta G_{T,p}^R = \Delta G_{T,p}^R + \Delta G_{\Delta T}^R + \Delta G_{\Delta p}^R = 0,$$

для

расчета:

поскольку $\Delta G_{T,p}^R = 0$, то рассчитываем:

$$\begin{aligned}
 -\Delta G_{T,p}^R &= \Delta G_{\Delta T}^R + \Delta G_{\Delta p}^R = -\int_{T^*}^T \Delta S^R dT + \int_{p^*}^p \Delta V^R dp = \\
 &= -\left[\Delta S_T^R (T - T^*) + \Delta a A_T + \Delta b B_T - \Delta c C_T \right] + \Delta V^R (p - p^*).
 \end{aligned}
 \tag{4.60}$$

Последовательность расчета:

1) находится или принимается $\Delta G_{T,p}^R$; 2) вычисляется $\Delta G_{\Delta T}^R$; 3) в соответствии с $-\Delta G_{T,p}^R = \Delta G_{\Delta T}^R + \Delta G_{\Delta p}^R$ определяется значение p , равновесное данному T . В качестве примера рассмотрим расчет моновариантного равновесия андалузит-силлиманит по стандартным данным и расчет всех трех моновариантных линий андалузит-силлиманит, андалузит-кианит и кианит-силлиманит, исходя из экспериментально определенной невариантной точки $T=622^\circ\text{C} = 895\text{K}$, $p=5600 \text{ кг/см}^2 = 5675 \text{ бар}$. Термодинамические константы минералов приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Термодинамические константы минералов.						
Минерал	ΔG_{298}	S_{298}	V	$C_p = a + bT - cT^{-2}$		
	ккал/моль	кал/моль*град	см ³ /моль	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Кианит	-585,91	22,03	44,11	41,05	6,98	12,46
Андалузит	-584,70	22,28	51,54	41,22	6,24	12,22
Силлиманит	-583,75	22,99	49,91	39,30	8,04	11,02

Здесь и в дальнейшем использованы наиболее доступные читателю справочники Г.Б. Наумова, Б. Н. Рыженко и И. Л. Ходаковского (1971), А.Г. Булаха и К.Г. Булаха (1979). В некоторых случаях также использовались уже упоминавшийся справочник И.К. Карпова и др. (1978) и известный справочник Р. Роби, Б. Хемэнгуса и Док. Фишера (1979).

А. Расчет равновесия андалузит=силлиманит от стандартных условий:

$$-\Delta G_{T298,p=1\text{бар}}^R - \Delta G_{\Delta T}^R = \Delta G_{\Delta p}^R, \text{ где } \Delta G^R = \Delta G^{\text{Sil}} - \Delta G^{\text{Andl}}$$

1. Определяем значение:

$$-\Delta G_{T298,p=1\text{бар}}^R = -(-583,75 + 584,70) = -950 \text{ кал/моль}.$$

2. Вычисляем $\Delta G_{\Delta T}^R$ для температуры $700^\circ\text{C} = 973\text{K}$ (во всех термодинамических формулах абсолютная шкала температур):

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\Delta T}^R &= -\left[\Delta S_T^R (T - T^*) + \Delta a A_T + \Delta b B_T - \Delta c C_T \right] = -\left[(22,99 - 22,28) \cdot (973 - 298) + \right. \\
 &+ (39,30 - 41,22) \cdot 476,17 + (8,04 - 6,24) \cdot 227,81 - (11,02 - 12,92) \cdot 263,33 \left. \right] = \\
 &= -[0,71 \cdot 675 - 1,92 \cdot 476,17 + 180 \cdot 227,81 - (-1,2 \cdot 263,33)] = -291 \text{ кал/моль},
 \end{aligned}$$

где A_g , B_g и C_g - табулированные значения соответствующих интегралов (см. уравнения (4.20) и (4.21)) для интервала температуры 973-298; Δa , Δb , Δc - разность в уравнении реакции коэффициентов уравнения теплоемкости фаз.

3. Находим равновесное значение p :

$$p = \frac{(-\Delta G_{298,16\text{ бар}}^R - \Delta G_{\Delta T}^R) \cdot \tau}{\Delta V^R} = \frac{-\Delta G_T^R \cdot \tau}{\Delta V^R} = \frac{(-950 \text{ кал/моль} + 291 \text{ кал/моль}) \cdot 41,84 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{бар}}{\text{кал}}}{-1,63 \text{ см}^3/\text{моль}} = 16916 \text{ бар},$$

где $\tau = 41.84 \text{ см}^3 \text{ бар/кал}$ - множитель размерности для перевода калорий в бары. Обратный множитель $1/\tau = 0.0239 \text{ кал/см}^3 \text{ бар}$.

В тех случаях, когда расчеты производятся в технических единицах, множитель размерности $\tau = 41.293 \text{ см}^3 \text{ атм/кал}$ и обратный $1/\tau = 0.0242 \text{ кал/см}^3 \text{ атм}$. Соответственно вычисленное $p = 16694 \text{ атм}$. Аналогичным путем найдены и другие координаты моновариантной линии Andl-Sil, они показаны в табл. 4.4.

Таблица 4.4 Координаты моновариантных линий							
Рассчитаны от $T=298\text{oK}$, $p=1 \text{ бар}$		Рассчитаны из экспериментальной неинвариантной точки $T=895\text{oK}$, $p=5675 \text{ бар}$					
Andl=Sil		Andl=Sil		Andl=Ky		Ky=Sil	
T, (T,oC)	K p,бар	T, (T,oC)	K p,бар	T, (T,oC)	K p,бар	T, (T,oC)	K p,бар
673 (400)	19 221	-	-	673 (400)	5465	-	-
773 (500)	18 358	-	-	773 (500)	5575	-	-
873 (600)	17 607	895 (622)	5675	895 (622)	5675	895 (622)	5675
5876	16 916	973 (700)	5108	-	-	973 (700)	-
6096	16 225	1073 (800)	4472	-	-	1073 (800)	-
1173 (900)	15 516	1173 (900)	3796	-	-	1173 (900)	6284

Б. Расчет равновесий из экспериментально определенной неинвариантной точки $T^*=622^\circ\text{C}=895\text{K}$ и $p^*=5600 \text{ атм}=5675 \text{ бар}$.

1. Определяем значение $\Delta G^R_{T^*}$ для моновариантной реакции андалузит-силлиманит в невариантной точке.

Из $\Delta G^R_{T^*,p^*} = \Delta G^R_{T^*} + \Delta G^R_{p^*} = 0$ следует:

$$-\Delta G^R_T = \Delta V^R_p \cdot p = \frac{(V^{Sil} - V^{Andl}) \cdot p}{\tau} = \frac{-1,63 \text{ см}^3 / \text{моль} \cdot 5675 \text{ бар}}{41,840 \frac{\text{см}^3 \text{бар}}{\text{кал}}} = -221 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

2. Рассчитываем значение ΔS^R для невариантной температуры (895K) от стандартной ΔG^R_{298} по уравнению (4.19):

$$\Delta S^R_{895} = \Delta S^R_{298} + \Delta aA_g + \Delta bB_g - \Delta cC_g = 0,71 + (-1,92) \cdot 1,099 + 1,80 \cdot 0,598 - (-1,20) \cdot 0,50 = 0,28 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

3. Рассчитываем координаты любой точки моновариантной линии от исходной невариантной точки, основываясь на ΔG^R_{895} и ΔS^R_{895} . Например, для $T=700^\circ\text{C}=973\text{K}$:

$$\Delta G^R_{973} = \Delta G^R_{895} - [\Delta S^R_{895}(973-895) + \Delta aA_g + \Delta bB_g + \Delta cC_g] = 221 - [0,28(973 - 895) + (-1,92)3,104 + 1,80 \cdot 3,042 - (-1,20)0,39] = 199,17 \text{ кал/моль} \approx 199 \text{ кал/моль (округляя до целых величин)}.$$

Тогда равновесное давление определится как

$$p = \frac{-\Delta G^R_{973} \cdot \tau}{\Delta V^R} = \frac{-199,0 \cdot 41,84}{-1,63} = 5108 \text{ бар}.$$

Для температуры $800^\circ\text{C}=1073\text{K}$ получим $\Delta G^R_{1073} = 173,0 \text{ кал/моль}$ и $p = 4472 \text{ бар}$ и т. д. Аналогичным путем рассчитываются из невариантной точки и другие моновариантные линии кианит-силлиманит, кианит-андалузит (координаты их см. в табл. 4.4 и на рис. 4.5). Для того чтобы избежать вычисления нетабулированных значений A_g , B_g и C_g (в приведенном расчете они вычислены для $\Delta T=973-895\text{K}$), можно воспользоваться следующим приемом.

При T :

$$\Delta G^R_T = \Delta G^R_{298} - [\Delta S^R_{298}(T-298) + \Delta aA_g^T + \Delta bB_g^T + \Delta cC_g^T]$$

при T^* :

$$\Delta G^R_{T^*} = \Delta G^R_{298} - [\Delta S^R_{298}(T^*-298) + \Delta aA_g^{T^*} + \Delta bB_g^{T^*} + \Delta cC_g^{T^*}]$$

$$\Delta G^R_T = \Delta G^R_{T^*} - [\Delta S^R_{298}(T-T^*) + \Delta a(A_g^T - A_g^{T^*}) + \Delta b(B_g^T - B_g^{T^*}) + \Delta c(C_g^T - C_g^{T^*})] \quad (4.61)$$

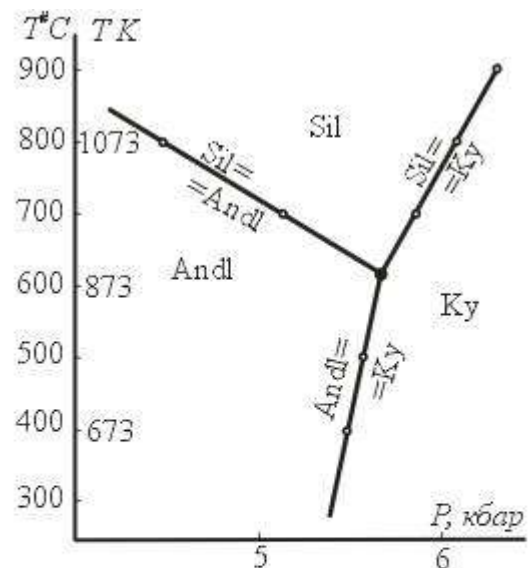


Рис.4.5. T - p диаграмма равновесия силлиманит (Sil) андалузит (Andl) кианит (Ky), рассчитанная из невариантной точки, экспериментальные координаты которой $T=622^\circ\text{C}$, $p=1 \text{ бар}$.

где коэффициенты A_g^T , A_g^{T*} , B_g^T , B_g^{T*} , C_g^T , C_g^{T*} - табулированные значения для интервалов $T - 298$ и $T^* - 298$. Например, та же реакция Andl-Sil для $T=973K$ рассчитается как

$$\Delta G_{973}^R = \Delta G_{895}^R - [\Delta S_{298}^R (973 - 895) + \Delta a (A_g^{973} - A_g^{895}) + \Delta b (B_g^{973} - B_g^{895}) - \Delta c (C_g^{973} - C_g^{895})] = 221 - [0,71(78) + (-1,92)(476,17 - 387,40) + 1,80(227,81 - 178,51) - (-1,20)(263,33 - 223,98)] = 199,4 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

и далее обычным путем следует определение равновесного давления.

Обратим внимание на невысокую точность в расчете твердофазовых реакций даже на экспериментальной основе. Например, ошибка в ΔG^R на 1 кал (199 или 200 кал/моль) при $T=973K$ дает расхождение в определении равновесного давления в 25 бар.

В. Наконец, покажем схему расчета моновариантных реакций с приблизительным определением энтропии реакции по экспериментальным кривым. Пусть, например, моновариантная реакция андалузит=силлиманит экспериментально изучена от неинвариантной точки до $800^\circ C$. Требуется рассчитать ее до $1000^\circ C$.

1. Для температур $622^\circ C$ (895K), $700^\circ C$ (973K), $750^\circ C$ (1023K) и $800^\circ C$ (1073K) определяем значения ΔG_T^R ; $-\Delta G_T^R = \Delta V_p / \tau$; они соответственно равны (вычисляя уже с точностью до десятых) $\Delta G_{895}^R = 221.0$; $\Delta G_{973}^R = 199.2$; $\Delta G_{1023}^R = 186.1$; $\Delta G_{1073}^R = 173.1$.

$$2. \quad \text{Известно, что с приближением} \quad \Delta S_T^R = \frac{-(\Delta G_T^R - \Delta G_{T^*}^R)}{T - T^*} \quad \text{тогда}$$

$$\Delta S_{(973-895)}^R = -\frac{199,5 - 221}{973 - 895} = +\frac{21,5}{78} = 0,279; \quad \Delta S_{(973-1023)}^R = 0,268; \quad \Delta S_{(1023-1073)}^R = 0,260.$$

Эти значения хорошо укладываются в линейную зависимость вида

$$\Delta S_T^R = \Delta S_{T^*}^R + a\Delta T = 0.276 + (-0.16 \cdot 10^{-3})\Delta T,$$

которая может быть использована для расчета моновариантной линии до $1000^\circ C$.

3. Рассчитываем ΔG_{1173}^R и ΔG_{1273}^R по упрощенной формуле:

$$\Delta G_{1173}^R = \Delta G_{1073}^R - \left[\Delta S_{1073}^R (1173 - 1073) + \frac{a(1173 - 1073)^2}{2} \right] =$$

$$= 173,1 - \left[0,26 \cdot 10^2 + \frac{-0,16 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4}{2} \right] = 147,9 \text{ кал/моль.}$$

Соответственно:

$$\Delta G_{1273}^R = \Delta G_{1173}^R - \left[\Delta S_{1173}^R (1273 - 1173) + \frac{-0,16 \cdot 10^{-3} (1273 - 1173)^2}{2} \right] = 147,9 - \left[0,244 \cdot 10^2 - \frac{0,16 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4}{2} \right]$$

4. Определяем равновесные давления:

$$p_{(1173)} = \frac{-\Delta G_{1173}^R \cdot \tau}{\Delta V^R} = \frac{-147,9 \cdot 41,84}{-1,63} = 3796 \text{ бар}$$

$$p_{(1273)} = \frac{-\Delta G_{1273}^R \cdot \tau}{\Delta V^R} = \frac{-124,3 \cdot 41,84}{-1,63} = 3191 \text{ бар}$$

Если энтропия одной из фаз известна, то по соотношению $\Delta S^R = \Delta G_{T^*}^R + aT$ легко получить S и $S=f(T)$ для другой фазы.

На рис. 4.5 показаны невариантная точка и три рассчитанные из нее кривые равновесия. Моновариантная линия Andl-Sil, рассчитанная от стандартных данных, расположится при существенно больших давлениях (см. табл. 4.4) и на диаграмме не нанесена. Это показывает, что расчет твердофазовых реакций от стандартных условий практически нецелесообразен, так как приводит обычно к нереальным координатам T и p . Заметим, что в связи с малыми ΔH и ΔS твердофазовых реакций незначительные, граничащие с точностью определения, изменения ΔH , ΔG , S , V , a , b и c минералов вызывают существенное изменение в положении кривых, считаемых даже из экспериментальных точек. В этом смысле данные, представленные в табл. 4.3, и положения линий на рис. 4.5 мало удовлетворительны с петрологических позиций и для этих целей лучше использовать несколько иные константы (см. Жариков и др., 1972). Рассмотренные расчеты имеют учебное назначение и для них были использованы цифры, приведенные в наиболее распространенном справочнике (Наумов и др., 1970).

Обменные реакции фазового соответствия

Как было показано выше:

$$\left[\frac{x_c^A}{1-x_c^A} \cdot \frac{x_c^B}{1-x_c^B} \right] = K_D = \exp \left(\frac{-\Delta G^R}{RT} \right) - \frac{1}{\frac{\gamma_c^A \gamma_d^B}{\gamma_d^A \gamma_c^B}} \quad (4.62)$$

И если твердые растворы близки к идеальным, то уравнение (4.62) решается сравнительно просто. Если же обменная реакция происходит между неидеальными растворами, то термодинамическое уравнение реакции нередко оказывается столь сложным, что поневоле приходится ограничиваться графическими приближениями или эмпирическими зависимостями. Решение таких задач представляет собой серьезное исследование и мы отсылаем интересующихся к специальной литературе.

Для идеальных растворов уравнение (4.62) лучше выразить в логарифмической форме:

$$\lg \left[\frac{x_c^A}{1-x_c^A} \cdot \frac{x_c^B}{1-x_c^B} \right] = \lg K_D = \frac{-\Delta G^R}{2,3RT} \quad (4.63)$$

или

$$2,3RT \lg \left[\frac{x_c^A}{1-x_c^A} \cdot \frac{x_c^B}{1-x_c^B} \right] = 2,3RT \lg K_D = -\Delta G^R$$

Из уравнения смещенного равновесия, как было показано выше, следуют соотношения

$$\frac{d \lg K_D}{dT} = \frac{\Delta S^R}{2,3RT} = \frac{\Delta H^R}{2,3RT^2} \quad (4.64)$$

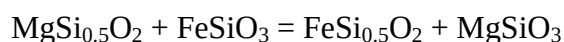
и

$$\frac{d \lg K_D}{dP} = -\frac{\Delta V^R}{2,3RT} \quad (4.65)$$

выражающие зависимость K_D от температуры и давления. Из этих уравнений можно рассчитать численные значения констант распределения для интересующих нас температур и давлений.

Несмотря на очевидную несложность расчета обменных реакций главным препятствием служит отсутствие надежных экспериментальных данных по термодинамическим свойствам конечных членов - миналов твердых растворов, и, особенно, степени отклонения твердых растворов от идеальности.

В качестве примера рассмотрим расчет обменного равновесия оливин-ортопироксен в зависимости от T и p . Примем, для простоты, в качестве исходной обменную реакцию первого порядка.



Fo Fa Fe En

Растворы Орх и ОI примем идеальными, исходные данные Р.Роби, В.Хемингуэя и Дж.Брюса (1979), Акимото и др. (1970) и в ряде случаев линейную экстраполяцию $G=f(T)$.

Для идеального

$$\lg \left[\frac{x_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}}{1-x_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}} \cdot \frac{x_{\text{Fe}}^{\text{Orx}}}{1-x_{\text{Fe}}^{\text{Orx}}} \right] = \lg K_D = -\frac{\Delta G^R}{2,3RT} \quad (4.66)$$

и

раствора $\frac{x_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}}{1-x_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}} \cdot \frac{x_{\text{Fe}}^{\text{Orx}}}{1-x_{\text{Fe}}^{\text{Orx}}} = K_D = \exp \left(-\frac{\Delta G^R}{RT} \right) \quad (4.67)$

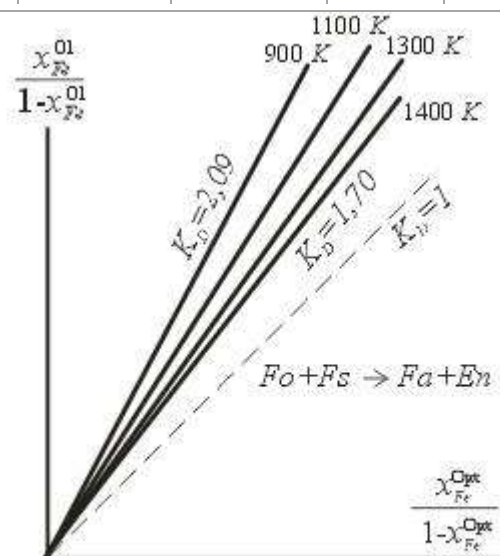
Составим табличку (табл.4.5) термодинамических параметров ΔG фаз в зависимости от температуры и рассчитаем $K_D^{\text{Ol/Orx}}$ в соответствии с приведенными формулами.

Таблица 4.5 Термодинамические параметры обменного равновесия оливин-ортопироксен

T, (T, °C)	K	-ΔG ^T , кал				-ΔG ^R ,	lg K _D	K _D
		FeSi _{0.5} O ₂ Fa	MgSi _{0.5} O ₂ Fo	FeSiO ₃ Fs	MgSiO ₃ En			
900		141 240	216 379	231 280	307 715	1296	0,32	2,09

(627)							
1000 (727)	137 408	211 520	224 598	300 035	1325	0,29	1,95
1100 (827)	133 552	206 626	218 532	292 967	1361	0,27	1,86
1200 (927)	129 696	201 747	212 480	285 920	1389	0,25	1,78
1300 (1027)	125 860	196 890	206 449	278 900	1421	0,24	1,74
1400 (1127)	122 051	191 188	200 418	271 043	1488	0,23	1,70
V, см ³ /моль	23,19(0,5)	21,86(0,5)	33,10	31,47			
V, кал/бар	0,554	0,522	0,791	0,752			

Как можно видеть, для обменной реакции оливин - ортопироксен в диапазоне 900-1400К устанавливается однозначное распределение железистости: оливин всегда более железистый, чем сосуществующий ортопироксен, и с увеличением температуры константа распределения и соответственно разность в железистости оливина и пироксена уменьшаются. Для иллюстрации расчета на рис.4.6



приведена диаграмма

Рис.4.6. Рассчитанные изотермы распределения железа и магния между оливином и пироксеном.

Объемный эффект обменной реакции незначителен $\Delta V = 23,19 + 31,47 - 21,86 - 33,10 = -0,3$ см³/моль или $-0,0072$ кал/бар·моль, поэтому давление оказывает слабое влияние на железистость сосуществующих фаз (сдвигая равновесие в сторону повышения железистости оливина). Оценить это влияние можно интегрируя уравнение (4.65). Например для $T=1000$ К и в пределах давлений от 1 бара до 5000 бар

$$\int_{1 \text{ бар}}^{5000 \text{ бар}} \lg K_D = -\frac{\Delta V}{2,3RT} \int_{1 \text{ бар}}^{5000 \text{ бар}} dp = -\frac{0,0072}{2,3 \cdot 1,987 \cdot 1000} [5000 - 1] = 0,00787,$$

$$\lg K_D^{1000 \text{ К}, 5000 \text{ бар}} = 0,29 + 0,00787 = 0,29787, K_D^{1000 \text{ К}, 5000 \text{ бар}} = 1,9855.$$

Сравнивая с $K_D^{16\text{бар}, 1000\text{К}} = 1.9498$ (неокругленное значение, в табл.4.4 $K_D^{16\text{бар}, 1000\text{К}} = 1.95$), можно видеть, что повышение K_D до давления 5000 бар (по сравнению с давлением в 1 бар) составляет всего 0,035, т.е. величину, которой можно пренебречь. Влияние давления оказывается более существенным для давлений 30-40 кбар, но в этом случае нужно учитывать зависимость V от p и T .

Т-р диаграммы реакций гидратации (дегидратации)

К реакциям гидратации (дегидратации) относятся реакции вида $A + H_2O = B$; $A + B + H_2O = C + D$ и т.д. Расчетная формула:

$$\Delta G_{T,p}^R = \Delta G_{T,p}^R + \Delta G_{\Delta T}^R + \Delta G_{\Delta p}^S + \Delta G_p^{H_2O} = 0$$

$$-\Delta G_{T,p}^R = \Delta G_{\Delta T}^R + \Delta G_{\Delta p}^S + \Delta G_p^{H_2O} = - \int_{T^*}^T \Delta S^R dT + \int_{p^*}^p \Delta V^S dp + \int_{p^*}^p \Delta V_{H_2O} dp = \quad (4.68)$$

$$= - \left[\Delta S_T^R (T - T^*) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g \right] + \Delta V^S \cdot p + \Delta G_p^{H_2O}$$

А. Последовательность расчета от стандартных условий: 1) определяются ΔG_{298}^R и ΔS_{298}^R ; 2) рассчитывается $\Delta G_{\Delta T}^R$ (по формулам 4.20, 4.21); 3) по соотношению $-\Delta G_T^R = -(\Delta G_{298}^R + \Delta G_{\Delta T}^R) = \Delta G_p^{H_2O}$ приблизительно находим диапазон p_{H_2O} ; 4) по соотношению $-\Delta G_T^R - \Delta V^S p = \Delta G_p^{H_2O}$ точно определяется величина p_{H_2O} , равновесная данной T .

В качестве примера рассмотрим реакцию дегидратации мусковита: мусковит (Mu) = калиевый полевой шпат (Kfs) + корунд (Cor) + H_2O . Термодинамические данные приведены в табл.4.6.

Таблица 4.6. Термодинамические данные к расчету реакции дегидратации мусковита

Фаза	$-\Delta G_{298}$	S_{298}	V	$C_p = a + bT - cT^{-2}$		
	ккал/моль	кал/моль·град	см ³ /моль (кал/бар)	a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵
Корунд	378,200	12,17	25,57 (0,6113)	27,43	3,06	8,47
Калиевый полевой шпат	892,830	52,50	108,69 (2,5977)	63,83	12,90	17,05
Мусковит	1330,400	69,00	140,55 (3,3591)	97,56	26,38	25,44
Вода	54,634	45,104	---	7,30	2,46	---

1. Определяем ΔG_{298}^R :

$$\Delta G_{298}^R = \Delta G_{298}^{H_2O} + \Delta G_{298}^{CO_2} + \Delta G_{298}^{H_2O} - \Delta G_{298}^{Al_2O_3} = (-892830 - 378200 - 54634) - (-1330400) = 4736 \text{ кал/моль.}$$

2. Рассчитываем ΔS_{298}^R :

$$\Delta S_{298}^R = (S_{298}^{H_2O} + S_{298}^{CO_2} + S_{298}^{H_2O} - S_{298}^{Al_2O_3}) = (52,50 + 12,17 + 45,104 - 69,00) = 40,774 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

3. Вычисляем ΔG_T^R для температур 300, 400 и 500°C (573, 673 и 773°K) по формуле:

$$\Delta G_T^R = \Delta G_{298}^R - [\Delta S_{298}^R (T - 298) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g].$$

Для $T=573^\circ\text{K}$ (300°C) получим

$$\Delta G_{573}^R = 4736 - [40,774 \cdot (573 - 298) + 1,0 \cdot 99,58 + (-7,96) \cdot 37,81 - 0,08 \cdot 74,21] = 4736 - 11212 - 100 + 301 + 6 = -6269 \text{ кал/моль,}$$

для $T=673^\circ\text{K}$

$$\Delta G_{673}^R = 4736 - [40,774 \cdot (673 - 298) + 1,0 \cdot 173,19 + (-7,96) \cdot 70,31 - 0,08 \cdot 117,49] = 4736 - 15290 - 173 + 560 + 9 = -10158 \text{ кал/моль.}$$

Для ΔG_{773}^R находим

$$\Delta G_{773}^R = 4736 - [40,774(773 - 298) + 1,0 \cdot 261,71 + (-7,96) \cdot 112,81 - 0,08 \cdot 164,13] = 4736 - 19368 - 262 + 898 + 13 = -13983 \text{ кал/моль.}$$

Таблица 4.7. Значения ($G_{T,p} - G_{p=1}$) воды, кал/моль (по PVT данным Бернema, 1969)

P, бар	T (Т К) °C																
	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
	(47 3)	(52 3)	(57 3)	(62 3)	(67 3)	(72 3)	(77 3)	(82 3)	(87 3)	(92 3)	(97 3)	(102 3)	(107 3)	(112 3)	(117 3)	(122 3)	(127 3)
100	253 9	369 7	479 8	546 2	597 1	646 6	695 1	742 7	789 9	837 5	884 2	930 6	977 3				
200	258 9	375 1	486 0	590 4	667 8	729 7	788 5	845 9	901 7	957 5	101 25	106 66	112 14				
500	273 5	390 7	503 0	610 1	711 4	803 7	887 4	963 1	103 47	110 48	117 27	123 89	130 49	137 08	143 12	148 71	155 26
1000	297 0	415 7	529 6	639 5	744 9	845 1	941 2	103 18	111 83	120 20	128 24	136 03	143 71	151 21	158 61	165 90	173 11
2000	342 6	463 4	580 0	693 1	802 3	907 9	101 06	110 95	120 58	130 03	139 20	148 12	156 93	165 53	173 98	182 25	190 42

250	364	486	604	718	829	936	104	114	124	133	143	152	161	170	179	187	196
0	5	5	1	3	2	3	08	17	01	71	18	45	62	55	31	91	39
300	386	509	627	742	854	963	106	117	127	137	146	156	165	174	183	192	201
0	3	1	5	9	9	3	94	20	23	15	83	33	75	93	95	79	53
350	407	531	650	766	879	989	109	120	130	140	150	159	169	178	188	197	206
0	7	1	5	9	8	5	68	09	27	34	21	91	51	91	13	99	08
400	428	552	673	790	904	101	112	122	133	143	155	163	173	182	191	201	210
0	7	8	0	1	1	49	33	85	17	39	40	24	02	58	97	17	22
450	449	574	695	813	927	103	114	125	135	146	156	166	176	186	195	204	214
0	6	3	2	1	9	95	90	53	96	30	44	42	33	04	58	91	06
500	470	595	716	835	951	106	117	128	138	149	159	169	179	189	198	208	217
0	1	5	9	6	2	37	41	14	67	11	37	47	50	33	99	43	68
550	490	616	738	857	974	108	119	130	141	151	162	172	182	192	202	211	221
0	5	4	4	8	1	73	86	67	30	84	20	40	55	49	26	80	12
600	510	637	759	879	996	111	122	133	143	154	164	175	185	195	205	215	224
0	6	0	7	7	7	06	26	17	87	50	93	25	49	54	41	04	44
650	530	657	780	901	101	113	124	135	146	157	167	178	188	198	208	218	227
0	6	5	7	2	89	35	62	60	38	10	63	02	35	49	45	18	66
700	550	677	801	922	104	115	126	137	148	159	170	180	191	201	211	221	230
0	3	8	5	5	08	61	95	99	85	64	25	72	14	36	41	21	79
750	569	697	822	943	106	117	129	140	151	162	172	183	193	204	214	224	233
0	9	8	1	6	25	84	24	34	27	13	82	36	85	16	29	19	84
800	589	717	842	954	108	120	131	142	153	164	175	185	196	206	217	227	236
0	4	7	4	5	38	03	49	66	65	58	33	94	51	89	09	07	82
850	608	737	862	985	110	122	133	144	156	166	177	188	199	209	219	229	239
0	7	5	6	3	50	21	72	95	00	99	80	47	11	55	83	89	74
900	627	757	882	100	112	124	135	147	158	169	180	190	201	212	222	232	242
0	8	1	7	57	60	35	92	20	31	35	22	96	65	16	51	64	59
950	646	776	902	102	114	126	138	149	160	171	182	193	204	214	225	235	245
0	8	5	5	61	68	47	09	43	58	67	61	40	15	71	13	34	38
100	665	795	922	104	116	128	140	151	162	173	184	195	206	217	227	237	248

00	7	7	2	61	73	57	24	62	82	97	95	80	60	23	70	97	11

4. Находим равновесные значения p_{H_2O} , например для $T=573K$ ($300^{\circ}C$). Сначала приблизительно по соотношению $-\Delta G^R_T \sim -\Delta G^{H_2O}_p$ определяем (по табл.4.7 значений $\Delta G^{H_2O}_{p(T)} - \Delta G^{H_2O}_{p(16\text{бар}(T))}$) диапазон возможных значений p_{H_2O} : $-\Delta G^R_{573} = +6269$ располагается между $\Delta G^{H_2O}_{p(2500(6041))} < \Delta G^{H_2O}_{p(573(6269))} < \Delta G^{H_2O}_{p(3000(6275))}$.

Определяем поправку на давление на твердые фазы: объемный эффект реакции отрицательный

$$V^{Kfs} + V^{Cor} - V^{Mu} = 108.69 + 25.57 - 140.55 = -6.29 \text{ см}^3/\text{моль}$$

или $-6.29 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot 0.0239 = -0.1053 \text{ кал/моль} \cdot \text{бар}$ и сравнительно большой, поэтому рассчитываем поправку в область больших давлений:

$\Delta G^S_{3500} = -526 \text{ кал/моль}$, $\Delta G^S_{4000} = -601 \text{ кал/моль}$, $\Delta G^S_{4500} = -676 \text{ кал/моль}$, $\Delta G^S_{5000} = -751 \text{ кал/моль}$.

Нетрудно убедиться, что искомая величина p лежит между $p=4000$ и 4500 бар:

$$\Delta G^{H_2O}_{p(4000)} - \Delta G^S_{4000} < \Delta G^R_T < \Delta G^{H_2O}_{p(4500)} - \Delta G^S_{4500}$$

$$6730 - 601 = 6129 < 6269 < 6952 - 676 = 6276$$

Путем линейной аналитической или графической интерполяции находим равновесные значения p

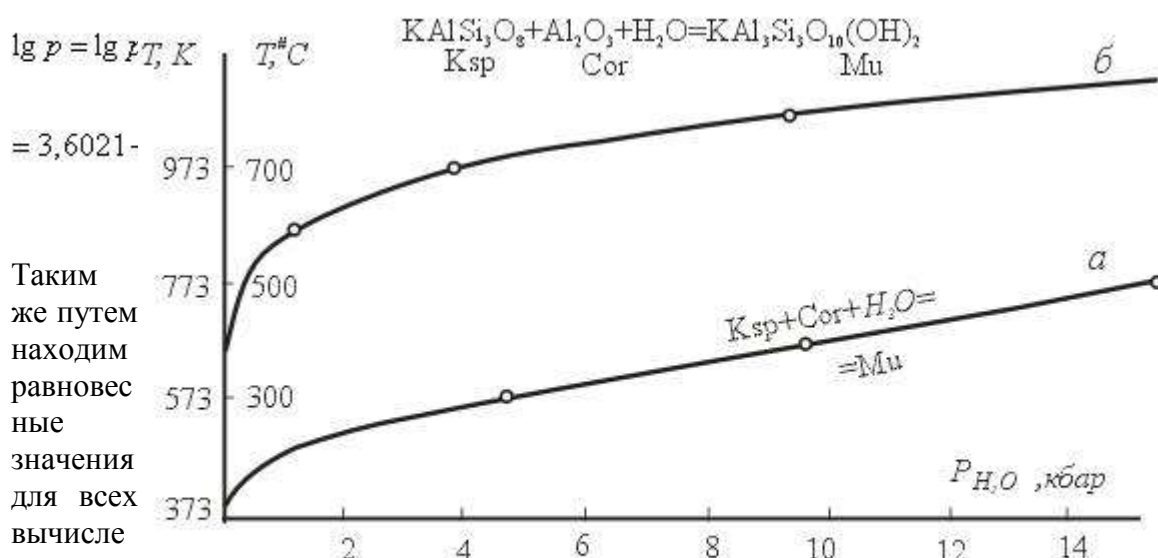


Рис.4.7. T - p диаграмма равновесия реакции дегидратации мусковита. Линия "а" рассчитана из стандартных данных ΔG°_{198} и ΔS°_{198} . Линия "б" от координат экспериментальной точки $p=1000 \text{ кг/см}^2$ ($980,7 \text{ бар}$) и $T=590^{\circ}C$ (863 К).

($400^{\circ}C$), $p_{H_2O} = 9952 \text{ бар}$, $T=773K$ ($500^{\circ}C$), $p_{H_2O} = 15871 \text{ бар}$ и строим соответствующую кривую равновесия (рис.4.7, кривая а). Для полного построения можно определить

температуру равновесия при $p=1$ бар. В этом случае $\Delta G_{298}^{H_2O_p} = 0$, ΔV^S_p очень мало (0,15 ккал/бар) и соответствующую температуру находим по условию

$$\Delta G_T^R = \Delta G_{298}^R - [\Delta S_{298}^R(T-298) + \Delta aA_g + \Delta bB_g - \Delta cC_g] = 0$$

Поскольку $\Delta G_{298}^R = 4736$ бар, ищем T_1 , при которой энтропийный член будет равен 4736 кал. Нетрудно (графически или аналитически) убедиться, что при $p=1$ бар (атм), $T=143^\circ\text{C}$.

Б. Расчет реакций дегидратации, основанной на экспериментальных данных по Т-р координатам равновесия, проводится так:

1. Экспериментально установлены следующие координаты точки равновесия $T=590\text{K}$ (863°C) и $p=980,7$ бар (1000 кг/см^3) ~ 981 бар. Определим ΔG_T^R для этой точки по соотношению

$$-\Delta G_{T=863\text{K}}^R = \Delta V^S \cdot p_{981} + \Delta G_{p=981, T=863\text{K}}^{H_2O} = -0,1503 \text{ кал/моль} \cdot \text{бар} \cdot 981,6 \text{ бар} + 10998 = 10851 \text{ кал/моль}$$

2. Основываясь на ΔG_{863}^R , рассчитываем ΔG_T^R для $T=400^\circ\text{C}$ (673K), 500°C (773K), 600°C (873K), 700°C (973K) и 800°C (1073K). Например,

$$\begin{aligned} \Delta G_{773}^R &= \Delta G_{863}^R - [\Delta S_{298}^R(773-863) + \Delta a(A_g^{773} - A_g^{863}) + \Delta b(B_g^{773} - B_g^{863}) - \Delta c(C_g^{773} - C_g^{863})] = \\ &= -10851 - [40,774(-90) + 1,0(261,71 - 352,35) + (-7,96)(112,81 - 159,53) - 0,08(164,13 - 208,04)] = \\ &= -10851 - [-3670 - 91 + 372 + 4] = -7466 \text{ кал/моль} \end{aligned}$$

Аналогичным путем находим $\Delta G_{673}^R = -3642$ кал/моль, $\Delta G_{873}^R = -11224$ кал/моль, $\Delta G_{973}^R = -14912$ кал/моль, $\Delta G_{1073}^R = -18947$ кал/моль.

3. Определяем значение равновесных давлений. Для $T=773\text{K}$ это значение равно $-\Delta G_{773}^R = \Delta V^S_p + \Delta G_{298}^{H_2O_p(773)}$ или $7466 = -0.1503p + \Delta G_{298}^{H_2O_p(773)}$. По табл. 7 находим пределы:

$$6951(\Delta G_{298}^{H_2O_{100}}) - 0.1503 \cdot 100 < 7466(\Delta G_{773}^R) < 7855(\Delta G_{298}^{H_2O_{200}}) - 0.1503 \cdot 200$$

откуда линейной интерполяцией, аналогично рассмотренному выше, определяем $\lg p = \lg 100 + (\lg 200 - \lg 100) \frac{7466 - 6936}{7855 - 6936} = 2,0 + (2,3010 - 2,000) \frac{530}{919} = 2,1736$ и $p=149$ бар.

Таким же путем определяем значения p , равновесные другим температурам, получая координаты рассчитываемой моновариантной кривой: $T=400^\circ\text{C}$, $p=17$ бар; $T=500^\circ\text{C}$, $p=149$ бар; $T=600^\circ\text{C}$, $p=1199$ бар; $T=700^\circ\text{C}$, $p=3972$ бар; $T=800^\circ\text{C}$, $p=9376$ бар. Можно также определить температуру равновесия при $p=1$ бар. Она равна 237°C . Кривая моновариантного равновесия, рассчитанная по экспериментальным координатам $T=590^\circ\text{C}$ и $p=9376$ бар, показана на рис.4.7, линией б. Расхождение между Т-р координатами этой кривой и кривой, рассчитанной по стандартным данным, весьма существенно и связано, как уже отмечалось, с недостаточной точностью ΔG_{298}^R реакции. Несомненно, что в дальнейших расчетах и приложениях целесообразно пользоваться кривой, рассчитанной из экспериментальных данных.

Т-р диаграммы реакций карбонатизации (декарбонатизации)

Реакции карбонатизации типа $A + \text{карбонат} = B + \text{CO}_2$ обычно рассчитываются по той же схеме, как и реакции гидратации. Расчетная формула:

$$\begin{aligned}\Delta G_{T,p}^R &= \Delta G_{T,p}^R + \Delta G_{\Delta T} + \Delta G_{\Delta p}^S + \Delta G_p^{\text{CO}_2} = 0, \\ -\Delta G_{T,p}^R &= \Delta G_{\Delta T}^R + \Delta G_{\Delta p}^S + \Delta G_p^{\text{CO}_2}, \\ -\Delta G_{T,p}^R &= -[\Delta S_T^R (T - T_*) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g] + \Delta V^S \cdot p + \Delta G_p^{\text{CO}_2}.\end{aligned}\quad (4.69)$$

Схема расчета: 1) Определяются исходные свободная энергия $\Delta G_{T^*}^R$ и энтропия реакции - $\Delta S_{T^*}^R$ или по стандартным величинам (298K), или для отправной экспериментальной точки; 2) Рассчитываются $\Delta G_{T^*}^R$; 3) По соотношению $-\Delta G_{T^*}^R = \Delta V^S p + \Delta G_p^{\text{CO}_2}$ находятся равновесные давления CO_2 .

В качестве примера ниже произведен расчет от стандартных условий реакции кварц (Q) + кальцит (Cal) = волластонит (Wol) + CO_2 . Исходные термодинамические данные приведены в табл.4.8 и 4.9.

Таблица 4.8 Термодинамические данные к расчету реакции карбонатизации волластонита

Фаза	$-\Delta G_{298}$	S_{298}	$V, \text{ см}^3/\text{моль}$	$C_p = a + bT - cT^{-2}$		
	ккал/моль	кал/моль·град	(кал/моль·бар)	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Кварц	204,71	9,88	22,69 (0,5422)	11,22	8,20	2,7
Кальцит	269,68	21,92	36,94 (0,8828)	24,98	5,24	6,20
Волластонит	370,37	19,60	39,94 (0,9545)	26,64	3,60	6,52
CO2	94,255	51,06	-	10,57	2,10	2,06

Таблица 4.9 Значения ($G_{T,p} - G_{p=1}$) углекислоты, кал/моль (по PVT данным К.И.Шмуловича и В.М.Шмонова, 1973)

P, бар	T (Т К) °C																
	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
	(47 3)	(52 3)	(57 3)	(62 3)	(67 3)	(72 3)	(77 3)	(82 3)	(87 3)	(92 3)	(97 3)	(102 3)	(107 3)	(112 3)	(117 3)	(122 3)	(127 3)
50	363 3	403 7	443 6	483 3	522 8	562 2	601 4	640 7	679 8	718 9	758 0	797 1	836 1	875 1	914 1	953 1	992 0
100	424 3	473 2	521 1	568 5	615 6	662 4	709 0	755 5	801 8	848 1	894 3	940 5	986 6	103 27	107 87	112 48	117 07

200	482 3	540 8	597 7	633 5	708 7	763 4	817 7	871 7	926 6	979 3	103 28	108 63	113 97	119 30	124 62	129 94	135 25
500	558 9	631 6	701 5	769 5	836 4	902 3	967 6	103 24	109 68	116 09	122 47	128 83	135 17	141 50	147 81	154 10	160 39
100 0	633 0	715 2	794 4	871 7	947 6	102 55	109 65	116 99	124 27	131 51	138 72	145 89	153 03	160 15	167 25	174 33	181 39
200 0	746 6	837 3	925 1	101 11	109 57	117 93	126 20	134 40	142 54	150 63	158 68	166 70	174 68	182 63	190 56	198 46	206 34
250 0	795 3	888 4	978 7	106 71	115 42	124 03	132 54	140 99	149 40	157 71	166 01	174 27	182 50	190 70	198 87	207 02	215 14
300 0	843 7	939 0	103 15	112 22	121 16	129 98	138 73	147 40	156 01	164 57	173 09	181 58	190 03	198 45	206 85	215 23	223 57
350 0	890 1	987 4	108 18	117 44	126 57	135 60	144 53	153 40	162 20	170 96	179 67	188 35	197 00	205 62	214 22	222 78	231 33
400 0	934 9	103 39	113 01	122 44	131 74	140 94	150 05	159 08	168 06	176 99	185 88	194 73	203 55	212 34	221 10	229 84	238 56
450 0	978 4	107 90	117 67	127 26	136 71	146 06	155 32	164 51	173 64	182 73	191 77	200 77	209 74	218 69	227 61	236 50	245 31
500 0	102 09	112 28	122 19	131 91	141 51	150 99	160 40	169 72	178 99	188 22	197 40	206 54	215 65	224 73	233 79	248 30	251 83
550 0	106 23	116 55	126 58	136 44	146 16	155 77	165 29	174 75	184 15	193 49	202 80	212 07	221 30	230 51	239 70	248 86	257 80
600 0	110 29	120 72	130 87	140 84	150 67	160 40	170 04	179 61	189 12	198 58	208 00	217 38	226 73	236 06	245 36	254 63	263 88
650 0	114 27	144 82	135 06	145 13	155 07	164 90	174 65	184 32	193 93	203 50	213 02	222 51	231 97	241 40	250 80	260 17	269 52
700 0	118 18	128 82	139 16	149 33	159 36	169 29	179 13	188 90	198 61	208 26	217 89	227 47	237 02	246 54	256 04	265 51	274 96
750 0	122 93	132 75	143 19	153 44	163 56	173 57	183 50	193 35	203 15	212 90	222 60	232 27	241 91	251 52	261 10	270 66	280 19
800	125	136	147	157	167	177	187	197	207	217	227	236	246	256	266	275	285

0	82	62	13	47	66	76	76	70	57	40	18	93	65	34	00	64	25
850	129	140	151	161	171	181	191	201	211	221	231	241	251	261	270	280	290
0	56	43	01	42	69	85	93	93	88	78	64	46	25	01	74	45	14
900	133	144	154	165	175	185	196	206	216	226	235	245	255	265	275	285	294
0	24	18	82	29	63	86	00	08	09	05	98	86	72	54	34	12	87
950	136	147	159	169	179	189	200	210	220	230	240	250	260	269	279	289	299
0	87	87	58	11	50	79	00	13	20	22	20	15	06	95	81	65	45
100	140	151	162	172	183	193	203	214	224	234	244	254	264	274	284	294	303
00	46	51	28	86	31	65	91	09	22	30	33	33	30	24	15	04	90

1. Стандартные величины равны:

$$\Delta G_{298}^R = 9765 \text{ кал/моль}, \Delta S_{298}^R = 38,86 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta V^s = -19,68 \text{ см}^3/\text{моль} = -0,4705 \text{ кал/бар} \cdot \text{моль},$$

приведем подробный расчет:

$$\Delta G_{298}^R = \Delta G_{298}^{Wol} + \Delta G_{298}^{CO} - \Delta G_{298}^D - \Delta G_{298}^{Chl} = -370,37 - 94,255 - (-204,71 - 269,68) = 9765 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S_{298}^{Wol} + \Delta S_{298}^{CO} - \Delta S_{298}^D - \Delta S_{298}^{Chl} = 19,60 + 51,06 - 9,88 - 21,92 = 38,86 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta V^s = 39,94 - 29,69 - 36,94 = -19,69 \text{ см}^3/\text{моль} = -0,470 \text{ кал/бар}$$

2. Определяем ΔG_T^R для $T = 400^\circ\text{C}$ (673K), 500°C (773K), 600°C (873K), 700°C (973K) и 800°C (1073K). Например,

$$\begin{aligned} \Delta G_{873}^R &= \Delta G_{298}^R - [\Delta S_{298}^R(873 - 298) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g] = \\ &= 9765 - [38,86 \cdot 575 + 1,01 \cdot 363,20 + (-7,74) \cdot 165,31 + 0,32 \cdot 212,97] = \\ &= -11735 \text{ кал/моль}. \end{aligned}$$

Соответственно вычислены значения ΔG^R для других температур:

$$\Delta G_{673}^R = -4475 \text{ кал/моль}, \Delta G_{773}^R = -8137 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta G_{973}^R = -15267 \text{ кал/моль}, \Delta G_{1073}^R = -18733 \text{ кал/моль}.$$

3. Найдем равновесные значения p_{CO_2} , используя ΔG_{2p}^{CO} (см. табл.4.9). Например ΔG_{873}^R расположится между величинами $\Delta G_{2500бар}^{CO} = 10968$ и $\Delta G_{21000бар}^{CO} = 12427$. Введем поправку на ΔV^S_p : для 500 бар $-0,470 \cdot 500 = -235,4$ кал/моль, для 1000 бар равно $0,470 \cdot 1000 = -470$ кал/моль. Тогда $G_{2p=500}^{CO} - 235 = 10733$; $G_{2p=1000}^{CO} - 470 = 11957$. Линейная интерполяция

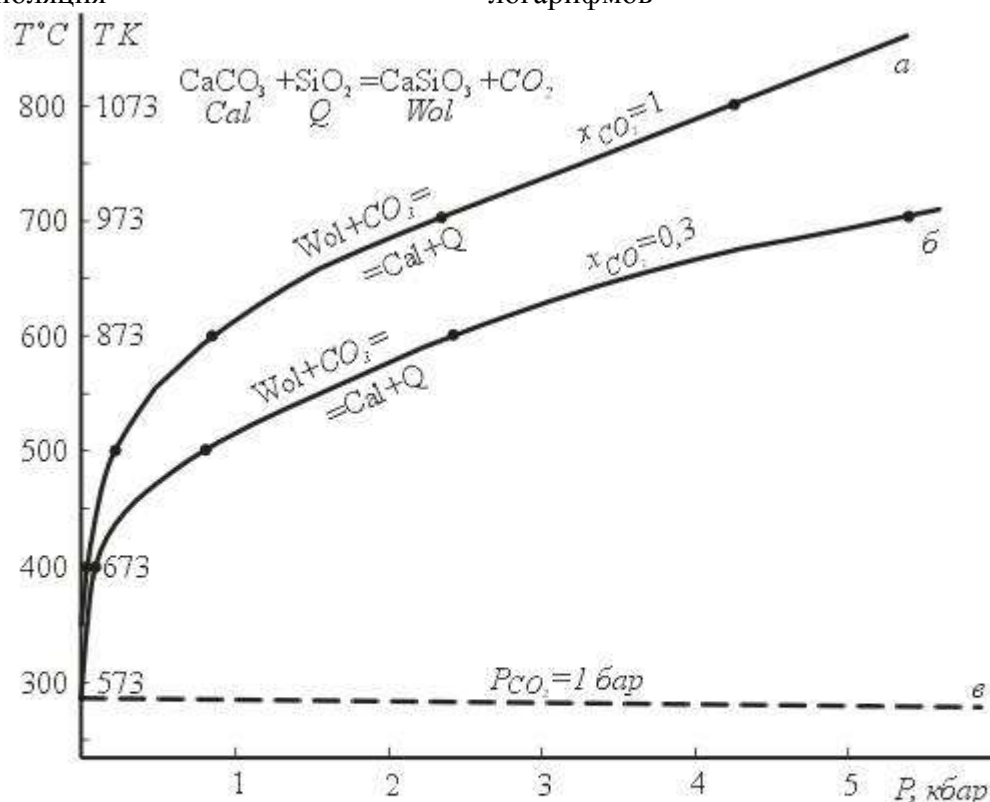


Рис.4.8. Т-р диаграмма равновесия кварц + кальцит = волластонит + углекислота. Линия "а" отвечает равновесию, рассчитанному от стандартных условий (298 К, 16) для случая когда $p = p_{CO_2}$ или $x_{CO_2} = 1,0$. Линия "б" рассчитана также от стандартных условий для случая $x_{CO_2} = 0,3$, $p_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot p = 0,3p$, с учетом реальных свойств CO_2 (с учетом ϕ_{CO_2} см. приложение табл.4.15). Линия "в" (пунктир) – предельное значение реакции декарбонатизации при $p = 16 = \text{const}$.

$$\lg p_{CO_2} = \lg 500 + (\lg 1000 - \lg 500) \frac{11735 - 10733}{11957 - 10733} = 2,944 \text{ и } p = 879 \text{ бар.}$$

Аналогично получим остальные рассчитанные координаты моновариантной линии $T=400^\circ\text{C}$, $p=29$ бар; $T=500^\circ\text{C}$, $p=207$ бар; $T=700^\circ\text{C}$, $p=2328$ бар; $T=800^\circ\text{C}$, $p=4236$ бар. Наконец при $p=1$ бар, $T=282^\circ\text{C}$. Моновариантная линия равновесия реакции представлена на рис.4.8 кривой а.

Схема расчета реакции карбонатизации (декарбонатизации) от экспериментальных координат не отличается от таковой для реакции гидратации (дегидратации), которая была показана выше.

Реакции карбонатизации (так же, как гидратации) могут быть рассчитаны и с использованием данных по фугитивностям летучего вместо табулированного значения ΔG_p^f . К такой схеме расчета обращаются, когда $p^s \neq p^{CO_2}$ вследствие сложного состава флюида или каких-либо других условий. Выше было показано уравнение (4.30):

$$\Delta G_{T,p}^{CO_2} = \Delta m_{CO_2} RT \ln \gamma_{T,p}^{CO_2} \phi_{T,p}^{CO_2} x^{CO_2} p = \Delta m_{CO_2} RT \ln \gamma_{T,p}^{CO_2} \phi_{T,p}^{CO_2} p^{CO_2}$$

где $\gamma_{2p,T}^{CO}$ и $\phi_{2p,T}^{CO}$ - коэффициенты активности и фугитивности углекислоты при общем для системы (а не парциальном для CO_2) давлении и температуре. Если неидеальностью газовой смеси можно (или приходится) пренебречь $\gamma_{2p,T}^{CO} = 1$, то:

$$\Delta G_{T,p}^{CO} = \Delta m_{CO} RT \ln \gamma_{T,p}^{CO} \phi_{T,p}^{CO} x_{CO} \cdot p = \Delta m_{CO} RT \ln x_{CO} \cdot P + \Delta m_{CO} RT \ln \phi_{T,p}^{CO}$$

Расчетная формула:

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p}^R &= \Delta G_{T,p}^R + \Delta G_{\Delta T}^R + \Delta G_{\Delta p}^S + \Delta G_p^{CO} = 0, \\ -\Delta G_{T,p}^R &= -[\Delta S_T^R(T - T_*) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g] + \\ &+ \Delta V^S \cdot p + \Delta m_{CO} \cdot 2,3RT \ln x_{CO} \cdot p + \Delta m_{CO} \cdot 2,3RT \lg \phi_{T,p}^{CO} \end{aligned} \quad (4.70)$$

Схема расчета осложнена подбором равновесных значений p вследствие трех зависимых от p членов уравнения. Поэтому целесообразно табулировать предполагаемый диапазон или построить вспомогательные графики ΔG_T , ΔG_p в зависимости от T , p_{CO_2} и p .

Рассмотрим в качестве примера расчет этой же реакции $Q + Cal = Wol + CO_2$ для условий $p_{CO_2} = x_{CO_2}p = 0.3p$ с учетом поведения углекислоты как реального газа, т.е. с учетом $\gamma_{2p,T}^{CO}$.

1.

Стандартные значения:

$$\Delta G_{298}^R = 97$$

$$\Delta V^S = -19,6$$

2.

Значения ΔG_T^R

такие же

как

рассчитаны нами

выше:

$$\Delta G_{673}^R = -4475,$$

$$\Delta G_{773}^R = -8137,$$

$$\Delta G_{873}^R = -11735,$$

$$\Delta G_{973}^R = -15267,$$

$$\Delta G_{1073}^R = -18733.$$

$$\Delta G_{1173}^R = -22199.$$

$$\Delta G_{1273}^R = -25665.$$

$$\Delta G_{1373}^R = -29131.$$

$$\Delta G_{1473}^R = -32597.$$

$$\Delta G_{1573}^R = -36063.$$

$$\Delta G_{1673}^R = -39529.$$

$$\Delta G_{1773}^R = -42995.$$

$$\Delta G_{1873}^R = -46461.$$

$$\Delta G_{1973}^R = -49927.$$

$$\Delta G_{2073}^R = -53393.$$

$$\Delta G_{2173}^R = -56859.$$

$$\Delta G_{2273}^R = -60325.$$

$$\Delta G_{2373}^R = -63791.$$

$$\Delta G_{2473}^R = -67257.$$

$$\Delta G_{2573}^R = -70723.$$

$$\Delta G_{2673}^R = -74189.$$

$$\Delta G_{2773}^R = -77655.$$

$$\Delta G_{2873}^R = -81121.$$

$$\Delta G_{2973}^R = -84587.$$

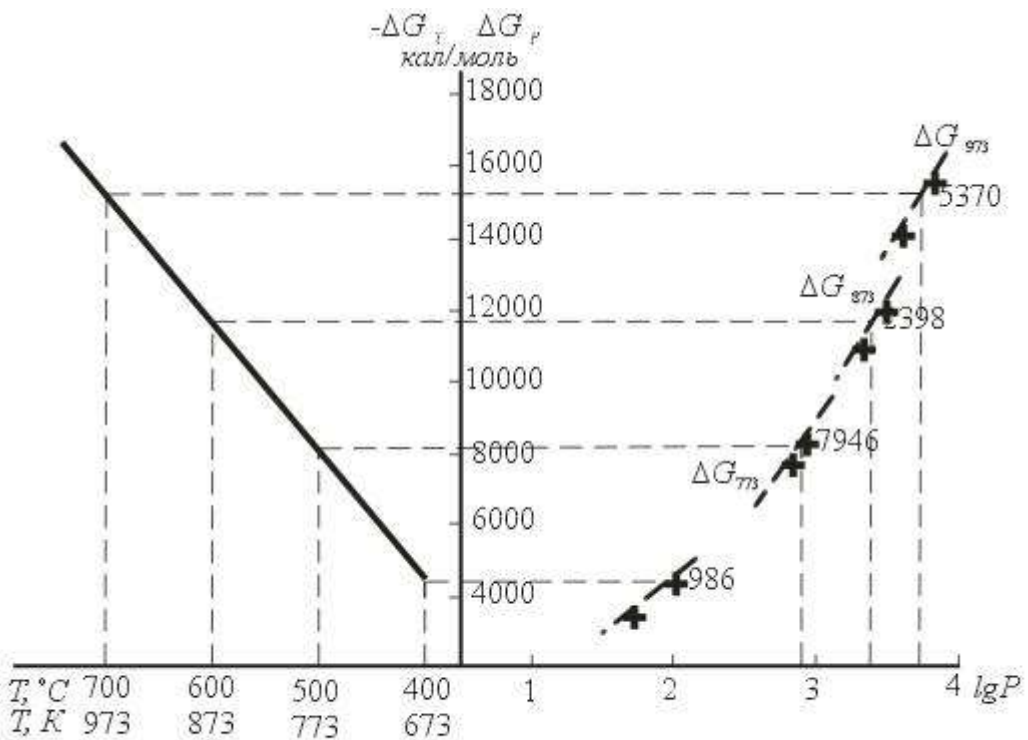


Рис.4.9. Вспомогательная диаграмма $-\Delta G_T$ - T и ΔG_p - p для определения равновесных значений общего давления при $x_{CO_2}=0,3$ (см. объяснения в тексте). На рис.4.9 в левой части диаграммы построен график $-\Delta G_T = f(T)$ для удобства дальнейшего определения промежуточных значений $-\Delta G_T$ и равновесных значений ΔG_p .

3. Рассчитаем последовательно значения $\Delta G_p = \Delta V^S p + 2.3RT \lg(x_{CO_2} p \phi_{p,T})$ для $T=400-800^\circ C$ (673-1073K).

а) Для $T=673\text{K}$, предварительно оценив по рис.4.8а, будем искать равновесное давление между величинами 50 и 100 бар. Для давления 50 бар имеем:

$$\Delta G_{673, 50\text{бар}}^{\text{кал}} = -0,470 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{бар}} \cdot 50 + 2,3 \cdot 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \cdot 673^\circ \lg(0,3 \cdot 50 \cdot 1) =$$

$$= -23,5 + 4,570 \cdot 673 \cdot 1,176 = 3593,41 \text{ кал/моль} \approx 3593 \text{ кал/моль}$$

(при $p=50$ бар и $T=673^\circ\text{K}$, $\varphi=1,00$).

Вычислим $\Delta G_{673, 100\text{бар}}$, опустив для краткости размерность промежуточных величин:

$$\Delta G_{673, 100\text{бар}}^{\text{кал}} = -0,470 \cdot 100 + 2,3 \cdot 1,987 \cdot 673 \lg(0,3 \cdot 100 \cdot 1) = 4496 \text{ кал/моль}$$

Значение $-\Delta G_T$ попадает в интервал 50-100 бар и, построив в правой части рис.4.9 линию $\Delta G_{673, 50-100\text{бар}}$, графическим путем проведя линию $\Delta G=4475$, получим равновесное давление p . Однако разница в величинах ΔG : 4496 (100 бар) и 4475 (искомое p) столь невелика, что лучше равновесное P найти аналитическим путем:

$$\lg P = \lg 50 + (\lg 100 - \lg 50) \frac{4475 - 3593}{4496 - 3593} = 1,699 + (2 - 1,699) \cdot 0,976 = 1,992 \text{ и } P=98 \text{ бар.}$$

б) Для $T=773\text{K}$ рассчитываем значение ΔG_p при $p=600$ бар:

$$\Delta G_{773, 600\text{бар}}^{\text{кал}} = -0,470 \cdot 600 + 3532,71 \lg(0,3 \cdot 600 \cdot 1,08) = 7803 \text{ кал/моль}$$

Полученное значение заметно меньше $-\Delta G_p = 8137$. Рассчитываем $\Delta G_{773, 800\text{бар}}^{\text{кал}} = -0,470 \cdot 800 + 3532,71 \lg(0,3 \cdot 800 \cdot 1,16) = 8261 \text{ кал/моль}$. Равновесная точка ($-\Delta G_T = 8137$) располагается несколько ниже давления 800 бар, и построив в правой части диаграммы (рис.4.9) линию $\Delta G_{773\text{K}, 600-800 \text{ бар}}$ графическим путем (проведя линию $\Delta G=8137$) найдем равновесное давление $p=794$ бар.

в) Спрогнозировать возможный диапазон давлений для $T=873\text{K}$ можно по двум рассчитанным точкам 673K, 98 бар и 773K, 794 бар, нанеся их на диаграмму рис.4.8 (кривая б) и ориентируясь на диаграмму рис.4.9. Судя по их расположению кривая $\Delta G_{T,p}^R$ будет располагаться в диапазоне 2000-3000 бар.

Рассчитаем $\Delta G_{873, 2000\text{бар}}^{\text{кал}} = -0,470 \cdot 2000 + 3989,71 \lg(0,3 \cdot 2000 \cdot 1,84) = 11200 \text{ кал/моль}$ 2000бар:

Эта величина несколько меньше $-\Delta G_{873}^T$, поэтому рассчитываем ΔG_p с запасом для 3000 бар:

$$\Delta G_{873, 3000\text{бар}}^{\text{кал}} = -0,470 \cdot 3000 + 3989,71 \lg(0,3 \cdot 3000 \cdot 2,67) = 12074 \text{ кал/моль}$$

Проводим на правой части рис.4.9 линию $\Delta G_{873, 2000-3000}$ и на ней находим графическим путем (линия $-\Delta G_T=11753$) равновесное давление, равное 2398 бар. Наносим на рис.4.8 эту точку и продолжаем через неё линию б - реакции $Q+\text{Cal}=\text{Wol}+\text{CO}_2$ при условии $x_{\text{CO}_2} = 0.3$ или $p_{\text{CO}_2} = 0.3p$.

Наконец аналогичным путем находим равновесное давление для $-\Delta G_{973\text{K}}^T = 15267$ кал/моль:

$$\Delta G_{973\text{K}}^{4000\text{бар}} = -0,470 \cdot 4000 + 4446,71 \lg(0,3 \cdot 4000 \cdot 3,73) = 14352 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta G_{973\text{K}}^{5000\text{бар}} = -0,470 \cdot 5000 + 4446,71 \lg(0,3 \cdot 5000 \cdot 5,42) = 15035 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta G_{973\text{K}}^{6000\text{бар}} = -0,470 \cdot 6000 + 4446,71 \lg(0,3 \cdot 6000 \cdot 7,81) = 15621 \text{ кал/моль}.$$

Графически на рис.4.9 находим равновесное давление 5370 бар.

Завершая расчеты реакции $\text{Q} + \text{Cal} = \text{Wol} + \text{CO}_2$ отметим, что если при малых давлениях (50-100 бар) и высоких температурах углекислота ведет себя как идеальный газ, то при повышенных давлениях величины коэффициентов фугитивности значимы и заметно увеличиваются с повышением давления и понижением температуры (см. ниже - табл. 4.10). Обратим внимание (см. рис.4.8) на однозначную зависимость реакций дегидратации и декарбонатизации от мольных долей H_2O и CO_2 . Уменьшение мольной доли летучего понижает температуры реакций дегидратации и декарбонатизации. Естественно, наибольшие температуры достигаются при $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ или $x_{\text{CO}_2} = 1$. Между значениями $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1p_{\text{общ}}$ (или $p_{\text{CO}_2} = 1p_{\text{общ}}$) и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар (или $p_{\text{CO}_2} = 1$ бар) лежит весь диапазон реакций дегидратации и декарбонатизации. На рис 4.8 пунктиром показана линия (в) $\text{Q} + \text{Cal} = \text{Wol} + \text{CO}_2$ при $p_{\text{CO}_2} = 1$ бар. Эта линия имеет, конечно, абстрактное значение.

Таблица 4.10 Коэффициенты летучести воды (по PVT данным Бернема, 1969)

P, бар	T (Т К) °C																
	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
	(47 3)	(52 3)	(57 3)	(62 3)	(67 3)	(72 3)	(77 3)	(82 3)	(87 3)	(92 3)	(97 3)	(102 3)	(107 3)	(112 3)	(117 3)	(122 3)	(127 3)
100	0,1 53	0,3 58	0,6 82	0,8 26	0,8 73	0,9 04	0,9 29	0,9 44	0,9 55	0,9 67	0,9 74	0,98 1	0,98 5				
200	0,0 81	0,1 88	0,3 60	0,5 91	0,7 38	0,8 05	0,8 51	0,8 85	0,9 08	0,9 27	0,9 44	0,95 6	0,96 6				
500	0,0 38	0,0 86	0,1 67	0,2 76	0,4 09	0,5 37	0,6 47	0,7 21	0,7 81	0,8 25	0,8 64	0,88 6	0,91 3	0,93 0	0,92 7	0,90 8	0,92 5
100 0	0,0 24	0,0 55	0,1 05	0,1 75	0,2 63	0,3 58	0,4 59	0,5 49	0,6 32	0,7 01	0,7 62	0,80 5	0,84 8	0,87 6	0,90 5	0,92 2	0,94 0
200 0	0,0 19	0,0 43	0,0 82	0,1 35	0,2 02	0,2 77	0,3 61	0,4 41	0,5 23	0,5 99	0,6 71	0,72 9	0,78 8	0,83 2	0,87 5	0,90 2	0,93 2
250	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,72	0,78	0,83	0,88	0,91	0,94

0	20	43	81	32	97	70	51	30	10	85	60	2	6	3	0	1	5
300	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,72	0,79	0,84	0,89	0,92	0,96
0	20	45	83	34	99	72	53	31	12	89	64	8	5	5	5	8	4
350	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,74	0,81	0,86	0,91	0,98	0,99
0	22	47	87	40	75	79	61	41	23	00	78	4	3	5	7	5	0
400	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,76	0,83	0,89	0,94	0,98	1,02
0	24	51	92	48	16	92	76	57	40	20	00	7	8	3	7	3	0
450	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,79	0,87	0,92	0,98	1,01	1,05
0	27	56	99	58	29	08	95	78	64	46	28	7	1	6	2	9	5
500	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,83	0,90	0,96	1,02	1,06	1,09
0	30	61	09	70	45	28	18	05	94	78	62	4	9	6	4	0	6
550	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,87	0,95	1,01	1,07	1,10	1,14
0	34	68	20	85	65	51	46	36	28	15	02	5	3	2	1	7	2
600	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,92	1,00	1,06	1,12	1,15	1,19
0	38	76	32	03	87	79	78	72	68	58	48	3	4	4	4	9	3
650	0,0	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8	0,97	1,05	1,12	1,18	1,21	1,25
0	43	86	47	23	13	10	15	13	13	06	99	6	9	0	2	7	1
700	0,0	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,03	1,12	1,18	1,24	1,28	1,31
0	50	97	63	46	43	45	56	58	63	59	56	5	1	3	6	1	5
750	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,10	1,18	1,25	1,31	1,35	1,38
0	57	10	83	72	76	86	02	10	19	19	19	0	9	2	6	1	4
800	0,0	0,1	0,2	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,17	1,26	1,32	1,39	1,42	1,46
0	66	24	05	78	14	30	54	67	81	84	88	1	2	6	1	6	0
850	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,24	1,34	1,40	1,47	1,50	1,54
0	76	42	30	36	56	81	12	30	49	57	63	8	2	6	3	7	2
900	0,0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0	1,1	1,2	1,33	1,42	1,49	1,56	1,59	1,63
0	88	62	59	74	04	36	76	99	24	35	46	3	8	3	1	4	1
950	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	1,1	1,2	1,3	1,42	1,52	1,58	1,65	1,68	1,72
0	02	85	92	18	58	99	47	76	06	20	35	3	1	6	4	7	5
100	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,9	1,0	1,1	1,3	1,4	1,52	1,62	1,68	1,75	1,78	1,82
00	19	11	30	66	18	68	25	61	95	14	32	2	1	6	5	6	6

Таблица 4.11 Коэффициенты летучести углекислоты (по РVT данным К.И.Шмуловича и В.М.Шмонова, 1973)

Р, бар	Т (Т К) °С																
	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
	(473))	(523))	(573))	(623))	(673))	(723))	(773))	(823))	(873))	(923))	(973))	(1023))	(1073))	(1123))	(1173))	(1223))	(1273))
50	0,95	0,97	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
100	0,91	0,94	0,97	0,99	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02
200	0,84	0,90	0,95	0,99	1,01	1,02	1,03	1,03	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04
500	0,76	0,87	0,94	0,99	1,03	1,06	1,08	1,10	1,11	1,12	1,12	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
1000	0,83	0,97	1,06	1,14	1,19	1,23	1,25	1,27	1,28	1,29	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,29
2000	1,40	1,57	1,68	1,75	1,80	1,83	1,84	1,85	1,86	1,87	1,88	1,89	1,90	1,91	1,92	1,93	1,94
2500	1,88	2,05	2,15	2,21	2,23	2,24	2,25	2,26	2,27	2,28	2,29	2,30	2,31	2,32	2,33	2,34	2,35
3000	2,62	2,79	2,85	2,87	2,88	2,89	2,90	2,91	2,92	2,93	2,94	2,95	2,96	2,97	2,98	2,99	3,00
3500	3,69	3,80	3,81	3,75	3,67	3,57	3,47	3,37	3,27	3,17	3,07	2,97	2,87	2,77	2,67	2,57	2,47
4000	5,20	5,21	5,09	4,92	4,73	4,54	4,35	4,18	4,02	3,87	3,73	3,60	3,49	3,38	3,28	3,19	3,11
4500	7,34	7,15	6,81	6,45	6,10	5,76	5,46	5,18	4,93	4,70	4,50	4,31	4,15	4,00	3,86	3,73	3,62
5000	10,3	9,80	9,12	8,46	7,8	7,3	6,8	6,4	6,0	5,7	5,4	5,16	4,92	4,72	4,53	4,36	4,20

0	8				5	1	3	1	4	1	2						
550	14,6	13,4	12,2	11,0	10,	9,2	8,5	7,9	7,3	6,9	6,5	6,15	5,84	5,56	5,30	5,08	4,87
0	7	4	0	8	11	7	5	3	9	2	1						
600	20,7	18,4	16,2	14,4	12,	11,	10,	9,8	9,0	8,3	7,8	7,33	6,90	6,53	6,20	5,90	5,64
0	1	1	9	9	99	73	67	7	2	7	1						
650	29,2	25,1	21,7	18,9	16,	14,	13,	12,	10,	10,	9,3	8,71	8,14	7,66	7,23	6,85	6,51
0	0	8	3	3	66	81	30	04	99	11	5						
700	41,1	34,3	28,9	24,6	21,	18,	16,	14,	13,	12,	11,	10,3	9,59	8,95	8,40	7,92	7,49
0	1	8	3	7	32	67	53	79	36	17	17	2					
750	57,7	46,8	38,4	32,0	27,	23,	20,	18,	16,	14,	13,	12,1	11,2	10,4	9,75	9,14	8,60
0	7	5	4	8	23	47	50	13	20	62	30	9	5	5			
800	81,0	63,7	50,9	41,6	34,	29,	25,	22,	19,	17,	15,	14,3	13,1	12,1	11,2	10,5	9,85
0	4	3	6	3	70	44	37	17	60	52	81	8	8	5	7	1	
850	113,	86,5	67,4	53,9	44,	36,	31,	27,	23,	20,	18,	16,9	15,3	14,1	13,0	12,0	11,2
0	46	0	2	1	12	85	32	04	65	94	73	1	9	0	1	6	4
900	158,	117,	89,0	69,6	55,	46,	38,	32,	28,	24,	22,	19,8	17,9	16,3	14,9	13,8	12,8
0	54	16	0	5	96	00	57	89	47	97	14	3	2	2	6	0	0
950	221,	158,	117,	89,7	70,	57,	47,	39,	34,	29,	26,	23,2	20,8	18,6	17,1	15,7	14,5
0	08	35	24	8	82	30	38	92	18	69	10	0	2	4	7	6	4
100	307,	213,	154,	115,	89,	71,	58,	48,	40,	35,	30,	27,0	24,1	21,6	19,6	17,9	16,4
00	66	58	09	47	42	20	07	33	94	22	70	7	2	9	5	4	7

Т-р диаграммы дегидратации и декарбонатизации в присутствии флюида Н₂О и СО₂.

В самом общем случае реакции карбонатизации и гидратации протекают одновременно в присутствии флюида, состоящего из Н₂О, СО₂. и других компонентов. Уравнение реакции можно представить как А+В+С+D+Н₂О+СО₂=0 .

Факторы равновесия: Т, р_г (общее), а_{Н₂О}, а_{СО₂}. Расчетная формула:

$$\Delta G_{T,p,a}^R = \Delta G_{T,p,a}^R - \left[\Delta S_T^R (T - T_*) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g \right] + \quad (4.71)$$

$$+ \Delta V^s p_i + \Delta m_{H_2O} RT \ln \gamma_{T,p}^{H_2O} \phi_{T,p}^{H_2O} x_{T,p}^{H_2O} p_i + \Delta m_{CO_2} RT \ln \gamma_{T,p}^{CO_2} \phi_{T,p}^{CO_2} x_{T,p}^{CO_2} p_i = 0 .$$

В уравнении (4.71) под знаком логарифма расположены расшифрованные выражения активностей летучих компонентов (например, а_{Н₂О} = γ_{2,Т,Ф}^{Н₂О} φ_{2,Т,Ф}^{Н₂О} x_{2,Т,Ф}^{Н₂О} р_г), стандартизованные таким образом, что в другие члены уравнения входит только μ⁰_(Т), т.е. энтропии Н₂О и СО₂. В тех случаях, когда коэффициенты активности Н₂О и СО₂

неизвестны (система $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ надежно изучена в диапазоне 1-10 кбар, 25-1000°C), пользуются приближением об идеальности газовой смеси, и под знаком логарифма остается парциальная летучесть $f_{\text{H}_2\text{O}} = \phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_t = f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_t$. Как известно, $p_t \neq p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$, но формула (4.71), полностью справедлива и для частного решения, когда $p_t = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$ т.е. газовая смесь состоит только из воды и углекислоты.

Схема расчета: 1) вычисляются $\Delta G_{T^*, p^*, a^*}^R$ и ΔS_T^R . Как и в рассмотренных выше случаях, исходными могут быть стандартные условия: $T=298^\circ\text{C}$, $p=1$ бар и активности компонентов равны единице, или экспериментально установленные координаты равновесия; 2) рассчитываются значения $\Delta G_T^R = \Delta G_{T^*, p^*, a^*}^R + \Delta G_{\Delta T}^R$ для интересующих температур; 3) находятся равновесные значения p из соотношения:

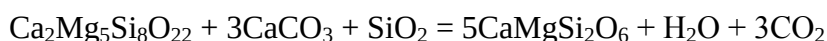
$$\Delta G_p^R = \Delta G_p^s + \Delta G_p^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G_p^{\text{CO}_2} = \Delta V_p^s + \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} RT \ln \gamma_{T,p}^{\text{H}_2\text{O}} \phi_{T,p}^{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} p_t + \Delta m_{\text{CO}_2} RT \ln \gamma_{T,p}^{\text{CO}_2} \phi_{T,p}^{\text{CO}_2} x_{\text{CO}_2} p_t$$

В этом выражении одна определяемая величина p_t (при задаваемых T , $x_{\text{H}_2\text{O}}$ и x_{CO_2}) (Прим. автора: Если $x_{\text{H}_2\text{O}}$ и x_{CO_2} неизвестны, уравнение, естественно, неразрешимо. При отсутствии их, в первом приближении можно подсчитать равновесные p , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{CO_2}), коэффициенты активности и летучести вычисляются в зависимости от T и p_t по имеющимся экспериментальным (табличным) данным.

Нахождение равновесных p , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{CO_2} - достаточно кропотливая операция, поэтому лучше предварительно графически или аналитически построить значения ΔG_p^s , $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ и ΔG_{CO_2} их суммы для различных T , p , и если надо, $x_{\text{H}_2\text{O}}$ и x_{CO_2} , а затем находить $-\Delta G_T^R = \Delta G_p^s + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2}$ линейной интерполяцией. Компьютерный расчет по соответствующей программе намного облегчает работу.

В качестве примера рассмотрим расчет реакции тремолит (Tr) + кальцит (Cal) + кварц (Q) = диопсид (Di) + H_2O + CO_2 от стандартных условий, задав состав флюида $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.7$, $x_{\text{CO}_2} = 0.3$, $x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2} = 1$.

Уравнение реакции:



Tr Cal Q Di

Термодинамические данные фаз и компонентов приведены в табл.4.12.

Таблица 4.12 Термодинамические данные для расчета реакции разложения тремолита						
Фаза	$-\Delta G_{298}$	S_{298}	V , см ³ /моль	$C_p = a + bT - cT^{-2}$		
	ккал/моль	кал/моль·град	(кал/моль·бар)	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Диопсид	724,67	34,2	66,10 (1,5797)	55,87	7,84	15,74
Тремолит	2775,40	131,20	272,95 (6,5235)	85,38	193,37	-
Кварц	204,71	9,88	22,69 (0,5422)	11,22	8,20	2,7

Кальцит	269,68	21,92	36,94 (0,8828)	24,98	5,24	6,20
H ₂ O	54,614	45,104	-	7,30	2,46	-
CO ₂	94,255	51,06	-	10,57	2,10	2,06

1. Вычисляем стандартную свободную энергию и энтропию реакции:

$$\Delta G_{298p-16\text{ap}}^R = 5\Delta G_{298}^{Di} + \Delta G_{298}^{H_2O} + 3\Delta G_{298}^{CO_2} - (\Delta G_{298}^{Ty} + 3\Delta G_{298}^{Chl} + 2\Delta G_{298}^B) = 33131 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S_{298}^R = 5S_{298}^{Di} + S_{298}^{H_2O} + 3S_{298}^{CO_2} - (S_{298}^{Ty} + 3S_{298}^{Chl} + 2S_{298}^B) = 152,564 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$\text{и член } \Delta V^S: \Delta V^S = 5V^{Di} - (V^{Ty} - 3V^{Chl} - 2V^B) = -96,85 \text{ см}^3/\text{моль} = -2,315 \text{ кал/бар} \cdot \text{моль}$$

2. Рассчитываем ΔG_T^R для температур 300, 400, 500 и 600°C. Например,

$$\Delta G_{673K}^R = \Delta G_{298}^R - [\Delta S_{298}^R (673 - 298) + \Delta \alpha A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g] =$$

$$= +33131 - [152,564 \cdot 375 + 135,60 \cdot 173,19 + (-177,53) \cdot 70,31 -$$

$$- (+60,88) \cdot 117,49] = 33131 - 57212 - 23485 + 12482 + 7153 = -27931 \text{ кал/моль}.$$

Соответственно после вычисления получим:

$$\Delta G_{773K}^R = -44806 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta G_{873K}^R = -61529 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta G_{573K}^R = -11103 \text{ кал/моль}$$

3. Ищем равновесные значения давления. Для этого составляем табличку (табл.4.12) значений

$$-\Delta G_{p(T)}^R = \Delta G_{p(T)}^S + \Delta G_{p(T)}^{H_2O} + 3\Delta G_{p(T)}^{CO_2} = \Delta V^S p_f + 1 \cdot 2,3RT \lg \phi_{p(T)}^{H_2O} x_{p(T)}^{H_2O} p_f + 3 \cdot 2,3RT \lg \phi_{p(T)}^{CO_2} x_{p(T)}^{CO_2} p_f$$

для интервала T, отвечающего рассчитанным значениям ΔG_T^R , и интервала p, достаточного, чтобы ΔG_p^R перекрывало значения ΔG_T^R . Например, для заданных $x_{H_2O} = 0,7$, $x_{CO_2} = 0,3$ для 400°C (673K) при давлении 500 бар:

$$\Delta G_{500 \text{ бар}}^{673K} = -2,315 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{бар}} \cdot 500 \text{ бар} + 1 \cdot 2,3 \cdot 1,987 \cdot 673 \lg(0,409 \cdot 0,7 \cdot 500) \text{ кал/моль} +$$

$$+ 3 \cdot 2,3 \cdot 1,987 \cdot 673 \lg(1,03 \cdot 0,3 \cdot 500) \text{ кал/моль} = -1157,5 \text{ кал/моль} + 4,57 \cdot 673 \cdot 2,156 \text{ кал/моль} +$$

$$+ 3 \cdot 4,57 \cdot 673 \cdot 2,189 \text{ кал/моль} = 25671 \text{ кал/моль}.$$

Для давления 1000 бар (опустив промежуточные обозначения размерности единиц) имеем

$$\Delta G_{1000 \text{ бар}}^{673K} = -2,315 + 3075,61 \lg(0,263 \cdot 0,7 \cdot 1000) + 3 \cdot 3075,61 \lg(1,19 \cdot 0,3 \cdot 1000) = 28198 \text{ кал/моль}.$$

Поскольку $\Delta G_T^R = -27931$ и $-\Delta G_T^R = \Delta G_p^R$ по линейной интерполяции находим значение равновесного p, расположенного, очевидно, между 500 и 1000 бар. Аналогично тому, как производилось выше,

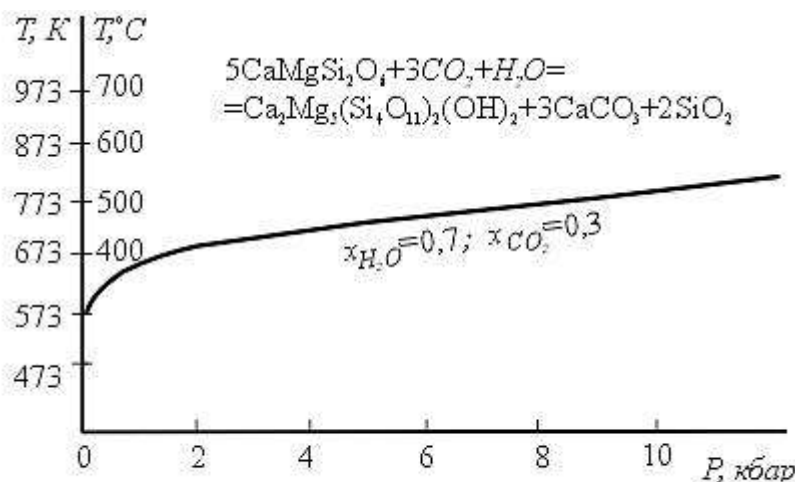
$$\lg p = \lg 500 + (\lg 1000 - \lg 500) \frac{27931 - 25671}{28198 - 25671} = 2,6990 + (3 - 2,6990) \frac{2260}{2527} = 2,9681 \text{ и } p = 929 \text{ бар}$$

Таким же образом, используя табличные данные по коэффициентам летучести воды и углекислоты, находим пределы ΔG_p^R для других температур (табл.4.13) и линейной интерполяцией определяем равновесные значения p .

Таблица 4.13. Значения (Т), кал/моль (По Хелсеру)			
p, бар	Температура, °C		
	300	400	500
10*	5 937		
50*	12 969		
100	15 665		
500	20 354	25 671	
1 000		28 210	33 820
2 000			37 172
5 000			42 114
7 000			44 053
10 000			45 861

Получаем следующие координаты: $T=300^\circ\text{C}$, $p=33$ бар; $T=500^\circ\text{C}$, $p=8120$ бар. Для $T=600^\circ\text{C}$ давление больше 10000 бар, но точно рассчитать равновесное давление невозможно из-за отсутствия данных по коэффициентам летучести воды и углекислоты. Обычным путем определяем температуру равновесия при $p=1$ атм, она равна 230°C .

На рис.4.10 показано положение рассчитанной моновариантной кривой.



Использование

компьютеров на много облегчает и убыстряет расчеты. Программа составляет сразу на поиск равновесных значений T и p .

Диаграммы зависимости равновесий от летучести (парциальных давлений) и активности компонентов

Диаграммы зависимости фазовый равновесий от парциальных давлений или летучестей и активностей вполне подвижных компонентов рассчитываются в общем случае подобно рассмотренным выше реакциям со сложным флюидом. Расчетная формула:

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p,a}^R &= \Delta G_{T,p,a}^R - [\Delta S_T^R (T - T_*) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g] + \Delta V^s (p - p_*) + \\ &+ RT \ln K_p = \Delta G_{T,p,a}^R - [\Delta S_T^R (T - T_*) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g] + \\ &+ \Delta V^s (p - p_*) + \sum_j^k \Delta m_j 2,3 RT \lg a_j = 0. \end{aligned} \quad (4.72)$$

Обычно диаграммы зависимости фазовых равновесий от парциальных давлений (летучестей) или активностей компонентов представляют одно или несколько изотермо-изобарических сечений. Схема расчета в таком случае следующая:

1. Рассчитывается значение свободной энергии, соответствующей определенным изотерме и изобаре. Для стандартных условий она равна $\Delta G_{298 \text{ бар}}^R$. Для других T и p

$$\Delta G_{T,p}^R = \Delta G_{298}^R - [\Delta S_{298}^R (T - 298) + \Delta a A_g + \Delta b B_g - \Delta c C_g] + \Delta V^s p$$

2. По соотношению $-\Delta G_{T,p}^R = 2,3 \Delta m_j RT \lg a_j + 2,3 \Delta m_k RT \lg a_k$ или

$$-\frac{\Delta G_{T,p}^R}{2,3 RT} = \Delta m_j \lg a_j + \Delta m_k \lg a_k = \lg K_a \quad (4.73)$$

находятся равновесные значения активностей или летучести, или парциальных давлений компонентов, или K_a реакции.

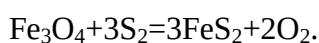
Рассмотрим в качестве примера расчет равновесий магнетит (Mt) - пирротин (Pyr) - пирит (Py) в зависимости от летучести (парциального давления) кислорода и серы. Качественная диаграмма этой системы в координатах μ_{S_2} - μ_{O_2} приведена выше (см. [гл.3](#)). Построим диаграммы для температуры T=298K (25°C), T=473K (200°C) и p=1 бар, и p=1000 бар. Исходные термодинамические данные приведены в табл.4.14.

Таблица 4.14 Термодинамические данные к расчету равновесий магнетит-пирит-пирротин						
Компоненты	$-\Delta G_{298}$	S_{298}	V , см ³ /моль	$C_p = a + bT - cT^{-2}$		
	ккал/моль	кал/моль·град	(кал/моль·бар)	a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵
Магнетит	242,70	35,00	44,50 (1,0636)	21,88	48,20	-
Пирит	38,90	12,65	23,94 (0,5722)	17,88	1,32	3,05
Пирротин	24,02	14,42	18,20 (0,4350)	5,19	26,40	-
H ₂ O (газ)	54,634	45,104	-	7,30	2,46	-

O ₂ (газ)	0	49,003	-	7,16	1,00	0,40
S ₂ (газ)	-18,9	54,51	-	8,72	0,16	0,90
H ₂ S (газ)	8,02	49,16	-	7,81	2,96	0,46
HS ⁻	-2,88	15,0	-			
S ⁻	-20,50	-3,5	-			

Рассчитаем сначала моновариантное равновесие магнетит-пирит.

Уравнение реакции:



1. Рассчитывается стандартная свободная энергия реакции $\Delta G_{298}^R = 3\Delta G_{298}^{\text{Py}} + 2\Delta G_{298}^{\text{O}_2} - \Delta G_{298}^{\text{Mt}} - 3\Delta G_{298}^{\text{S}_2} = 69300$ кал/моль, член $\Delta V^s(p-p^*)$ равен нулю.

2. По уравнению $-\Delta G_{298}^R = 2.3RT \lg K_p = 2.3RT(2 \lg f_{\text{O}_2} - 3 \lg f_{\text{S}_2})$ получаем зависимость между $\lg f_{\text{O}_2}$ и $\lg f_{\text{S}_2}$, отвечающую моновариантному равновесию магнетит-пирит. Так, из $\lg f_{\text{S}_2} = \frac{\Delta G_{298}^R + 2 \cdot 2.3RT \lg f_{\text{O}_2}}{3 \cdot 2.3RT} = \frac{69300 + 2 \cdot 2.3 \cdot 1.987 \cdot 298,15 \lg f_{\text{O}_2}}{3 \cdot 2.3 \cdot 1.987 \cdot 298,15} = \frac{69300 + 2725,21 \lg f_{\text{O}_2}}{4087,7}$

следует, что при $\lg f_{\text{O}_2} = 0$ $\lg f_{\text{S}_2} = 14.21$; при $\lg f_{\text{O}_2} = -10$ $\lg f_{\text{S}_2} = 10.29$; при $\lg f_{\text{O}_2} = -20$ $\lg f_{\text{S}_2} = 3.62$; при $\lg f_{\text{O}_2} = -30$ $\lg f_{\text{S}_2} = -3.05$ и т.д. На рис.4.9 в координатах диаграммы $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{S}_2}$ проведена соответствующая линия равновесия $\text{Py} \leftrightarrow \text{Mt}$.

Аналогично (можно округлить стандартную температуру до целых градусов -298K) рассчитываем равновесия магнетит $\leftrightarrow$ пирротин ($\Delta G_{298}^R = -142140$) и пирротин-пирит ($\Delta G_{298}^R = -46260$); пересечение моновариантных линий должно дать инвариантную точку: $\text{Py} + \text{Pyr} + \text{Mt}$. Из-за ограниченной точности ΔG_{298} фаз и компонентов возможно возникновение "треугольника невязки", который должен быть устранен введением соответствующих поправок. Полученная диаграмма показана на рис.4.11.

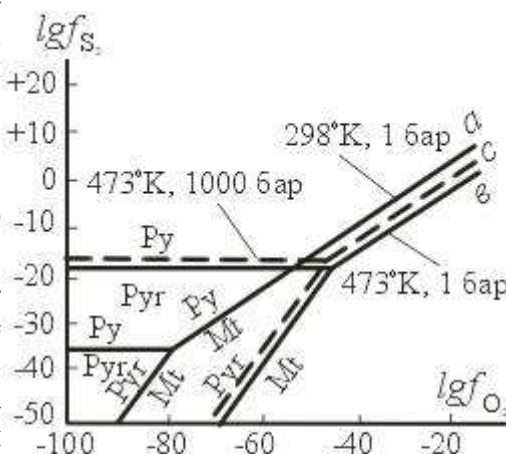


Рис.4.11. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Fe-S}_2\text{-O}_2$ в зависимости от f_{S_2} и f_{O_2} при $T=298\text{K}$, 1 бар - линии "а", при $T=473\text{K}$, 1 бар - сплошные линии "б" и при $T=473\text{K}$, 1000 бар - пунктирная линия "с".

3. Рассчитаем ΔG_{473}^R для соответствующих моновариантных реакций по неоднократно использовавшемуся уравнению

$$\Delta G_{473}^R = \Delta G_{298}^R - [\Delta S_{298}^R(473-298) + \Delta aA_g + \Delta bB_g - \Delta cC_g]$$

В	результате		получим		(кал/моль):
для	реакции	Mt-Py	ΔG_{473}^R	=	-80931,
для	реакции	Mt-Pyr	ΔG_{473}^R	=	-137731,
для реакции Pyg-Py $\Delta G_{473}^R = -37867$.					

4. По уравнению $-\Delta G_{298}^R = 2.3RT(\Delta m_{O_2} \lg f_{O_2} - \Delta m_{S_2} \lg f_{S_2})$ находим, как это было сделано выше, зависимости между f_{S_2} и f_{O_2} , отвечающие каждому моновариантному равновесию при $T=473K$ ($200^\circ C$). Пересечение моновариантных линий образует неинвариантную точку диаграммы; "треугольник невязки", в случае его возникновения, из-за недостаточной точности данных также устраняется введением соответствующих поправок. Диаграмма равновесий при $T=473K$ приведена для сопоставлений на рис.4.11.

Аналогично рассчитываются диаграммы в координатах парциальных давлений летучих компонентов (например, p_{S_2} и p_{O_2}), поскольку существует очевидная связь $f_j = \phi_j p_j$. Обратим внимание на то, что диаграммы в координатах логарифмов летучести или активности компонентов, численно выраженные через $RT \ln f_j$ (или $RT \ln a_j$), представляют диаграммы эффективных химических потенциалов компонентов, которые могут быть обозначены как $\mu_j - \mu_j^0$ и $\mu_k - \mu_k^0$, и которые, очевидно, равны $RT \ln f_j$ и $RT \ln f_k$. Диаграммы зависимости минеральных равновесий в координатах $\mu_j - \mu_j^0$, $\mu_k - \mu_k^0$, рассчитываются и строятся подобно диаграммам в координатах логарифмов летучести или активности компонентов.

При расчете равновесий для давлений, отличающихся от стандартных, учитывается член $\Delta G_p^s = \Delta V_p^s$. Так, при расчете равновесия магнетит $\leftrightarrow$ пирит для давлений 1000 бар (473K):

1. Рассчитывается ΔG_T^R

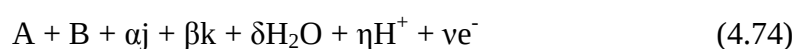
$$\Delta G_{473}^R = \Delta G_{298}^R - [\Delta S_{298}^R(473-298) + \Delta aA_g + \Delta bB_g - \Delta cC_g] = -80931 \text{ кал/моль}$$

2. Рассчитывается $G_p^s = \Delta V_p^s = \Delta G_{1000}^s = 0.653 \cdot 1000 = 653 \text{ кал/моль}$;

3. Из соотношения $-\Delta G_{T,p}^R = -\Delta G_{473}^R + \Delta G_{1000}^R = 2.3RT(2 \lg f_{O_2} - 3 \lg f_{S_2})$ определяются значения $\lg f_{O_2}$ и $\lg f_{S_2}$, отвечающие моновариантному равновесию магнетита и пирита при $T=473K$ ($200^\circ C$) и $p=1000$ бар. Расположение линий равновесия магнетит-пирит, магнетит-пирротин, пирит-пирротин для $T=473K$ и $p=1000$ бар показаны на рис.4.11 пунктиром. Нетрудно видеть, что влияние давления на эти равновесия крайне незначительно.

Eh-pH диаграммы

Эти диаграммы - одна из разновидностей диаграмм зависимости фазовых равновесий от химических потенциалов (активностей) компонентов, где в качестве компонентов выступают ионы водорода и электроны. Любая реакция с участием ионов водорода и электронов в присутствии воды в общем виде может быть записана следующим образом:



где α , β , δ , η , ν - соответственно Δm_j , Δm_k , Δm_{H_2O} , Δm_{H^+} , Δm_{e^-} , изменение количества компонентов j , k , H_2O , H^+ и e^- - числа электронов в реакции. Условие равновесия можно раскрыть следующим образом:

$$\Delta G_{T,p,\mu}^R = \Delta G_{T,p}^A + \Delta G_{T,p}^B + \Delta m_j \mu_j + \Delta m_k \mu_k + \Delta m_{H_2O} \mu_{H_2O} + \Delta m_{H^+} \mu_{H^+} + \Delta m_{e^-} \mu_{e^-} = 0 \quad (4.75)$$

В уравнении (4.75) $\Delta G_{T,p}^A$ и $\Delta G_{T,p}^B$ - свободные энергии образования из элементов твердых фаз А и В при данных Т и р (т.е. $\Delta G_{T,p}^A = \Delta G_{T^*,p^*}^A + \Delta G_{\Delta T}^A + \Delta G_{\Delta p}^A$), а члены, заданные через химические потенциалы, отражают результат интегрирования $\Delta m d\mu$ от стандартных состояний с активностью, равной единице (см. выше). Эти члены можно представить как

$$\begin{aligned} \mu_j - \mu_{j(T,p)}^o + RT \ln a_j &= \Delta G_{j(T,p)}^o + RT \lg a_j, \\ \mu_k &= \mu_{k(T,p)}^o + RT \ln a_k = \Delta G_{k(T,p)}^o + 2,3RT \lg a_k \\ \text{и} \\ \mu_{H_2O} &= \Delta G_T^{H_2O} + \Delta G_p^{H_2O} + 2,3RT \lg \gamma_{T,p}^{H_2O} x^{H_2O} = \\ &= \Delta G_T^{H_2O} + 2,3RT \lg \gamma_{T,p}^{H_2O} \varphi_{T,p}^{H_2O} x^{H_2O} p_t = \\ &= \Delta G_T^{H_2O} + 2,3RT \lg a_{H_2O}. \end{aligned} \quad (4.76)$$

Выполненные здесь преобразования подробнее рассмотрены выше. Наконец, $\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^o + 2,3RT \ln a_{H^+} = 2,3RT \lg a_{H^+}$ поскольку по условиям стандартизации $\mu_{H^+}^o + 2,3RT \ln a_{H^+} = 0$ и $\mu_{e^-} = \mu_{e^-}^o + 2,3RT \ln a_{e^-} = FE$, где F - число Фарадея (заряд одного электрона, равный 23,06 ккал/моль·В); E - восстановительный потенциал (равный с обратным знаком окислительному потенциалу $-E=Eh$), а $\mu_{e^-}^o = 2,3RT \lg a_{e^-}^o$ по условиям стандартизации, согласно которым за единичную активность $a_{e^-}^o = 1$ принимается активность нормального водородного электрода. Заменяя E на обычный окислительный потенциал Eh, а $-\lg a_{H^+}$ на pH, уравнение (4.75) можно преобразовать:

$$\begin{aligned} -(\Delta G_{T,p}^A + \Delta G_{T,p}^B + \Delta m_j \Delta G_j^o + \Delta m_k \Delta G_k^o + \Delta m_{H_2O} \Delta G_{T,p}^{H_2O}) = \\ = 2,3RT (\Delta m_j \lg a_j + \Delta m_k \lg a_k + \Delta m_{H_2O} \lg a_{H_2O}) - \Delta m_{H^+} RT pH - \Delta m_{e^-} FEh, \end{aligned} \quad (4.77)$$

или, наконец, в сокращенной записи:

$$\Delta G_{T,p}^R = -2,3RT \sum \Delta m_j \lg a_j + 2,3 \Delta m_{H^+} RT pH + \Delta m_{e^-} FEh, \quad (4.78)$$

Это уравнение лежит в основе расчета равновесий в координатах Eh-pH. Ему можно придать в зависимости от назначения любую удобную форму. Например, разрешая его относительно Eh, получим:

$$\begin{aligned} Eh = \frac{\Delta G_{T,p}^R}{\Delta m_{e^-} F} + \frac{2,3RT}{\Delta m_{e^-} F} \sum \Delta m_j \lg a_j - \frac{2,3RT \Delta m_{H^+} pH}{\Delta m_{e^-} F} = \\ = Eh^o + \frac{2,3RT}{\Delta m_{e^-} F} (\sum \Delta m_j \lg a_j - \Delta m_{H^+} pH) \end{aligned} \quad (4.79)$$

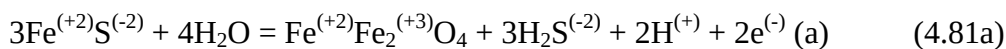
где, очевидно, значение стандартного окислительного потенциала равно $Eh^o = \Delta G_{T,p}^R / \Delta m_{e^-} F$. Для стандартных условий, подставляя значение $R=1,987$ кал/град, $F=23060$ кал/моль·В и $T=298K$ вместо (4.79), имеем обычное уравнение:

$$Eh = Eh^o + \frac{0,059}{\Delta m_{e^-}} (\sum \Delta m_j \lg a_j - \Delta m_{H^+} pH) \quad (4.80)$$

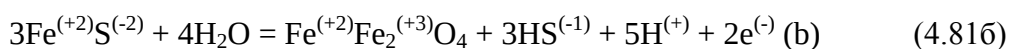
В качестве примера рассчитаем Eh-pH диаграмму равновесий магнетит-пирротин-пирит для $T=298K$. Если ограничиться этой ассоциацией, то в условиях инертного поведения железа и вполне подвижного режима серы и кислорода топология диаграмм в координатах фугитивностей серы и кислорода: три моновариантные двухфазовые линии ограничивают однофазовые поля стабильности пирротина, пирита и магнетита. При расчете и

построении Eh-pH диаграмм должны быть определены (заданы) конкретные формы протекания реакций, т.е. формы компонентов, участвующих в реакции, кроме твердых фаз, ионов H^+ и электронов, и заданы их активности. Кроме того, реакции, отвечающие уравнениям моновариантных линий, должны быть сбалансированы с учетом валентности элементов с каждым из компонентов и соединений (для этой цели полезно пометать валентность элементов в уравнении реакции).

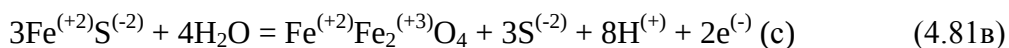
Моновариантное равновесие пирротин-магнетит в зависимости от формы нахождения серы в растворе может быть представлено различным образом:



или



или



При расчете реакции с множеством частиц по разную сторону уравнения реакции уместно (чтобы не спутать знаки) выражать их в алгебраической форме, как это и сделано в уравнении (4.74), которое иногда называют "уравнением Пурбо" - по имени исследователя, активно использовавшего его при расчете реакций.

Примем следующие термодинамические параметры реакции. (см табл. 4.15).

Таблица 4.15. Термодинамические характеристики для расчета реакций пирротин-пирит-магнетит			
фаза или компонент	ΔG_{298} , кал/моль	Активность	Примечания
Fe_3O_4 (магнетит)	-243 150	1	
FeS (пирротин)	-24 220	1	При $a=1$, член $2,3RT \ln a = 0$
FeS_2 (пирит)	-38 900	1	
H_2O жид.	-56 688	1	
H_2S р-р.	-6 660	10^{-3} ; 10^{-6}	Поскольку уравнение (4.8) зависит от активности

HS ⁻ p-p.	2 880	10 ⁻³ ; 10 ⁻⁶	растворимых частиц серы, для расчета примем два опорных значения 10 ⁻³ и 10 ⁻⁶
S ⁻² p-p.	20 500	10 ⁻³ ; 10 ⁻⁶	

Расчетные

уравнения:

$$\Delta G_{298}^R = \sum \Delta G^R \text{ фаз и частиц}; E_h^* = \frac{\Delta G^R}{\Delta m_e \cdot F},$$

$$E_h = E_h^* + \frac{0,059 \Delta m_j}{\Delta m_e} \lg a_j - \frac{0,059 \Delta m_{H^+}}{\Delta m_e} \text{pH}$$

Реакция пирротин-магнетит:

а) Реакция по форме а при $\lg a_{H_2S} = -3.0$:
 $3FeS + 4H_2O - Fe_3O_4 - 3H_2S - 2H^+ - 2e^- = 0$,

$$\Delta G_{(a)}^R = 3(-24220) + 4(-56688) - (-243150) - 3(-6660) = -36282 \text{ кал/моль},$$

$$E_{h(a)}^* = \frac{-36282}{-2 \cdot 23060} = 0,787 \text{ В},$$

$$E_{h(a)}^3 = 0,787 + \frac{0,059(-3)}{-2}(-3) - \frac{0,059(-2)}{-2} \text{pH} = 0,787 - 0,266 - 0,059 \text{pH} = 0,521 - 0,059 \text{pH}$$

Если примем $\lg a_{H_2S} = -6$, то это уравнение будет различаться вторым членом $(-6) \cdot 0,059 \cdot (-3) / (-2) = -0,531$ и окончательно:

$$E_{h(a)}^6 = 0,256 - 0,059 \text{pH}$$

б) Для реакции по форме б при $\lg a_{HS^-} = -3.0$:
 $3FeS + 4H_2O - Fe_3O_4 - 3(HS^-) - 5H^+ - 2e^- = 0$,

$$\Delta G_{(b)}^R = 3(-24220) + 4(-56688) - (-243150) - 3(2880) = -64902 \text{ кал/моль},$$

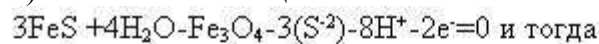
$$E_{h(b)}^* = \frac{-64902}{-2 \cdot 23060} = 1,407 \text{ В}.$$

$$E_{h(b)}^3 = 1,407 + \frac{0,059(-3)}{-2}(-3) - \frac{0,059(-5)}{-2} \text{pH} = 1,142 - 0,148 \text{pH}.$$

Если примем $\lg a_{HS^-} = -6$, то это уравнение будет различаться вторым членом $(-6) \cdot 0,059 \cdot (-3) / (-2) = -0,531$ и окончательно:

$$E_{h(b)}^6 = 0,875 - 0,148 \text{pH}$$

с) Реакция в форме с выглядит:



$$\Delta G_{(c)}^\circ = 3(-24220) + 4(-56688) - (-243150) - 3(20500) = -117735 \text{ кал/моль,}$$

$$\text{Eh}_{(c)}^\circ = \frac{-117735}{-2 \cdot 23060} = 2,553 \text{ В,}$$

$$\text{Eh}_{(c)}^3 = 2,553 + \frac{0,059(-3)}{-2}(-3) - \frac{0,059(-8)}{-2}\text{pH} = 2,288 - 0,236\text{pH},$$

$$\text{Eh}_{(c)}^6 = 2,553 - 0,531 - 0,236\text{pH} = 2,022 - 0,236\text{pH}.$$

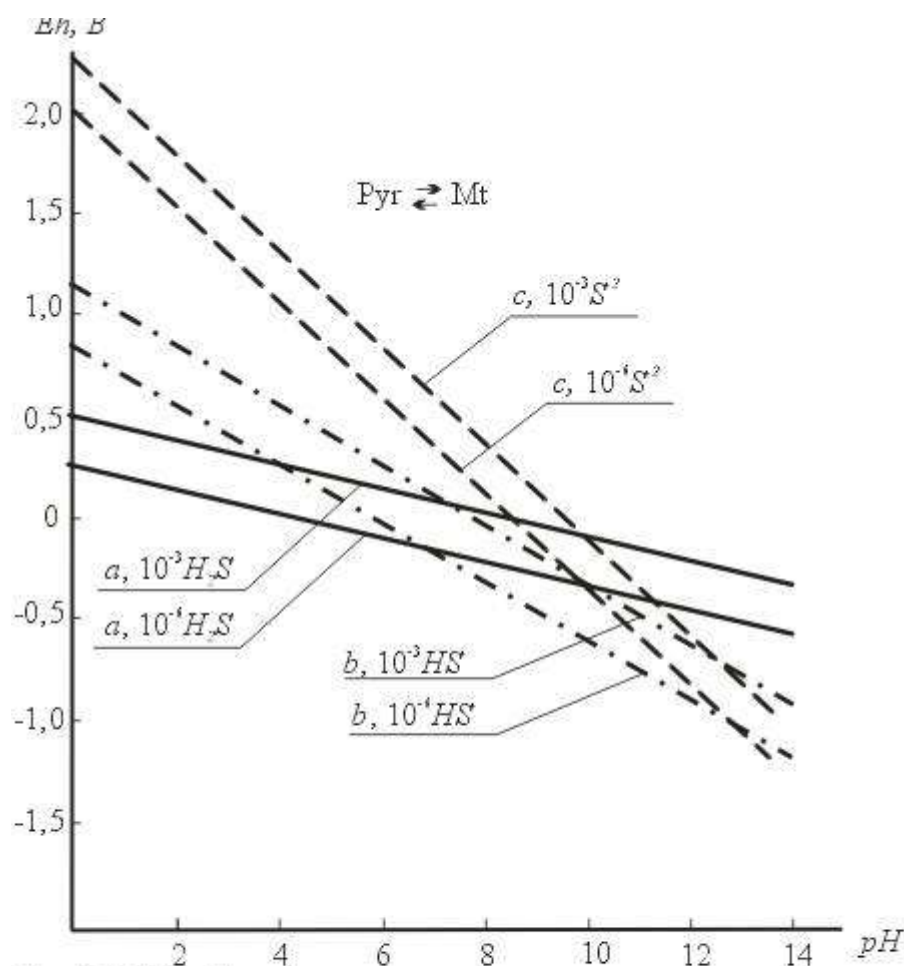


Рис.4.12. Eh-pH диаграмма моновариантного равновесия пирротин - магнетит при $T=298\text{K}$ и $p=1$ бар. Активности серосодержащих компонентов приняты 10^{-3} и 10^{-6} . Соответствующие моновариантные линии обозначены. Рассчитаны и три формы реакций (см. текст): а) с H_2S , б) с HS^{-1} и в) с S^{2-} .

Из приведенных уравнений видно, что каждой форме моновариантной реакции на Eh-pH диаграмме будет отвечать прямая линия с отрицательным наклоном, тангенс угла которого равен (при одинаковом масштабе) величине коэффициента при pH с ординатой $Eh^0 + (0.059 \Delta m_j / \Delta m_e) \lg a_j$, поскольку при постоянной $\lg a_j$ второй член уравнения

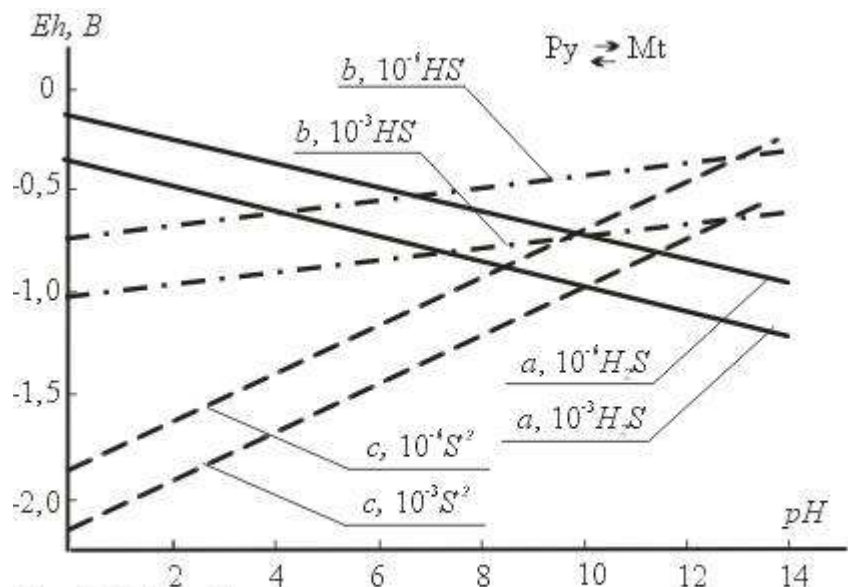
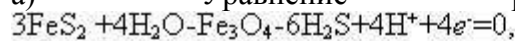


Рис.4.13. Eh-pH диаграмма моновариантного равновесия пирит-магнетит. Остальные условия и их обозначения те же, что и на диаграмме рис.4.12. Объяснения см. в тексте.

постоянный. Эти линии показаны на рис.4.12 соответственно сплошными линиями (а), штрих-пунктиром (b) и мелким пунктиром (с). Линии при $\lg a_{(S)} = -3$ и $\lg a_{(S)} = -6$ проходят параллельно, differing, естественно, значениями pH (или Eh). Если принять $\lg a_{(S)}$ постоянной, то в зависимости от pH окисление пирротина в магнетит будет происходить по разным схемам: например, при $\lg a_{(S)} = -6$ по схеме а до pH ~ 7 , по схеме b от pH=7 до pH ~ 13 и по схеме с при pH ≥ 13 . Увеличение $\lg a_{(S)}$ до -3, естественно, расширяет поле устойчивости пирротина, но это увеличение незначительно.

Реакция пирит-магнетит:

а) Уравнение реакции по форме а:



$$\Delta G_{(298)}^R = 3(-38\,900) + 4(-56\,688) - (-243\,150) - 6(-6660) = -60\,342 \text{ кал/моль},$$

$$Eh_{(a)}^* = \frac{-60\,324}{4 \cdot 23060} = -0,653.$$

При концентрации (активности) $H_2S = 10^{-6}$ ($a_{H_2S} = 10^{-3}$):

$$Eh_{(a)}^3 = -0,653 + \frac{0,059(-6)}{4}(-3) - \frac{0,059 \cdot 4}{4} pH = -0,653 + 0,266 - 0,059 pH = -0,387 + 0,059 pH.$$

При концентрации (активности) $H_2S = 10^{-6}$

$$Eh_{(a)}^6 = -0,653 + 0,531 - 0,059 pH = -0,122 - 0,059 pH.$$

б) Уравнение реакции по форме б с частицей (HS^-) и концентрацией ее 10^{-3} и 10^{-6} :
 $3\text{FeS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 6\text{HS}^- - 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 0$,

$$\Delta G_{(\delta)}^R = 3\Delta G_{\text{FeS}_2} + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 6\Delta G_{\text{HS}^-} =$$

$$= 3(-38900) + 4(-56688) - (-243150) - 6(2880) = -117582 \text{ кал/моль};$$

$$\text{Eh}_{(\delta)}^* = \frac{\Delta G_{(\delta)}^R}{\Delta m_e \cdot F} = \frac{-117582}{-4 \cdot 23060} = 1,275 \text{ В},$$

$$\text{Eh}_{(\delta)}^3 = \text{Eh}_{(\delta)}^* + \frac{0,059(-6)}{4}(-3) - \frac{0,059(-2)}{4}\text{pH} = -1,275 + 0,2655 + 0,0295\text{pH} =$$

$$= -1,010 + 0,030\text{pH};$$

$$\text{Eh}_{(\delta)}^6 = -1,275 + \frac{0,059(-6)}{4}(-6) + 0,0295\text{pH} = -1,275 + 0,531 + 0,0295\text{pH} \cong$$

$$\cong -0,744 + 0,030\text{pH}.$$

в) Для реакции по форме с имеем:
 $3\text{FeS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 6\text{S}^{2-} - 8\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 0$,

$$\Delta G_{(\epsilon)}^R = 3(-38900) + 4(-56688) - (-243150) - 6(20500) = -223302 \text{ кал/моль};$$

$$\text{Eh}_{(\epsilon)}^* = \frac{-223302}{4 \cdot 23060} = -2,421 \text{ В};$$

$$\text{Eh}_{(\epsilon)}^3 = -2,421 + \frac{0,059(-6)}{4}(-3) - \frac{0,059(-8)}{4}\text{pH} = -2,421 + 0,266 + 0,118\text{pH} =$$

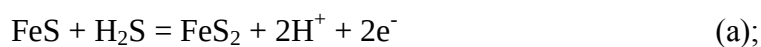
$$= -2,155 + 0,118\text{pH};$$

$$\text{Eh}_{(\epsilon)}^6 = -2,421 + 0,531 + 0,118\text{pH} = -1,890 + 0,118\text{pH}.$$

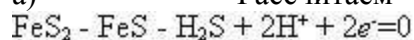
На рис.4.13 нанесены моновариантные линии равновесия пирит-магнетит для всех форм реакции (а- сплошные линии, б - штрих-пунктир, с - пунктир) и для различной активности содержащих серу частиц $\lg a_{(\text{S})} = -3$, $\lg a_{(\text{S})} = -6$. Отметим, что эта реакция значительно меньше зависит от кислотности раствора, чем реакция $\text{Py}=\text{Mt}$.

Равновесие пирротин-пирит.

Моновариантное равновесие пирротин-пирит также может быть представлено в различных формах:



а) Рассчитаем первую реакцию (а):



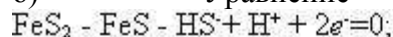
$$\Delta G_{(a)}^R = \Delta G^{\text{Py}} - \Delta G^{\text{Py}} - \Delta G_{\text{H}_2\text{S}} = (-38900) - (-24220) - (-6660) = -8020 \text{ кал/моль};$$

$$\text{Eh}_{(a)}^* = \frac{-8020}{2 \cdot 23060} = -0,174 \text{ В};$$

$$\text{Eh}_{(a)}^3 = -0,174 + \frac{0,059(-1)}{2}(-3) - \frac{0,059 \cdot 2}{2} \text{pH} = -0,174 + 0,088 - 0,059 \text{pH} = -0,086 - 0,059 \text{pH};$$

$$\text{Eh}_{(a)}^6 = -0,174 + \frac{0,059(-1)}{2}(-6) - \frac{0,059 \cdot 2}{2} \text{pH} = -0,174 + 0,177 - 0,059 \text{pH} = 0,003 - 0,059 \text{pH}.$$

б) Уравнение реакции по форме б):



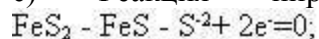
$$\Delta G_{(b)}^R = (-38900) - (-24220) - (2880) = -17560 \text{ кал/моль};$$

$$\text{Eh}_{(b)}^* = \frac{-17560}{2 \cdot 23060} = -0,381 \text{ В};$$

$$\text{Eh}_{(b)}^3 = -0,381 + \frac{0,059(-1)}{2}(-3) - \frac{0,059(1)}{2} \text{pH} = -0,381 + 0,088 - 0,0295 \text{pH} = -0,293 - 0,0295 \text{pH};$$

$$\text{Eh}_{(b)}^6 = -0,381 + \frac{0,059(-1)}{2}(-6) - \frac{0,059(1)}{2} \text{pH} = -0,381 + 0,177 - 0,0295 \text{pH} = -0,204 - 0,0295 \text{pH}.$$

с) Реакция пирротин-пирит в форме с не зависит от pH:



$$\Delta G_{(c)}^R = (-38900) - (-24220) - (20500) = -35180 \text{ кал/моль};$$

$$\text{Eh}_{(c)}^* = \frac{-35180}{2 \cdot 23060} = -0,763 \text{ В};$$

$$\text{Eh}_{(c)}^3 = -0,763 + \frac{0,059(-1)}{2}(-3) = -0,763 + 0,088 = -0,675$$

$$\text{Eh}_{(c)}^6 = -0,763 + \frac{0,059(-1)}{2}(-6) = -0,586.$$

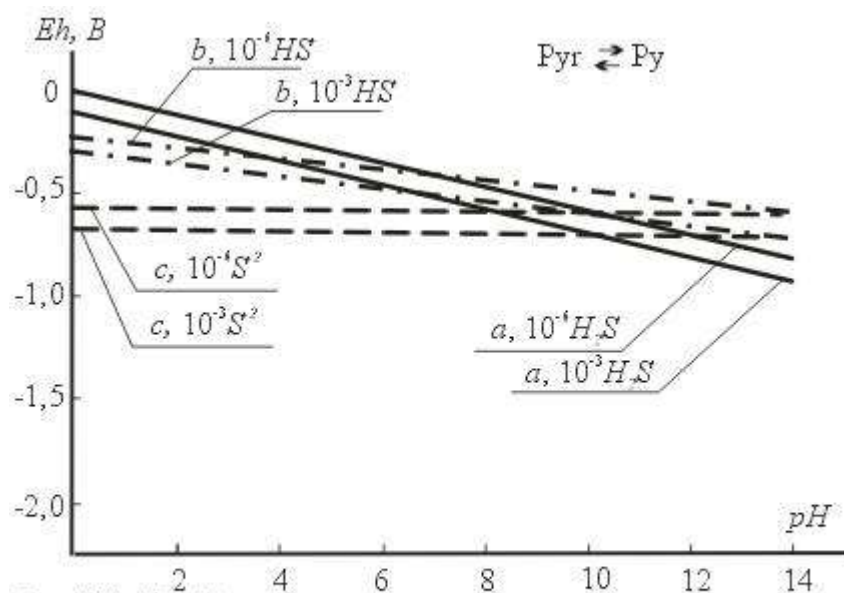


Рис.4.14. Eh-pH диаграмма моновариантного равновесия пирит-пирротин. Условия реакций те же, что и на диаграммах рис.4.12. и 4.13. Объяснения см. в тексте

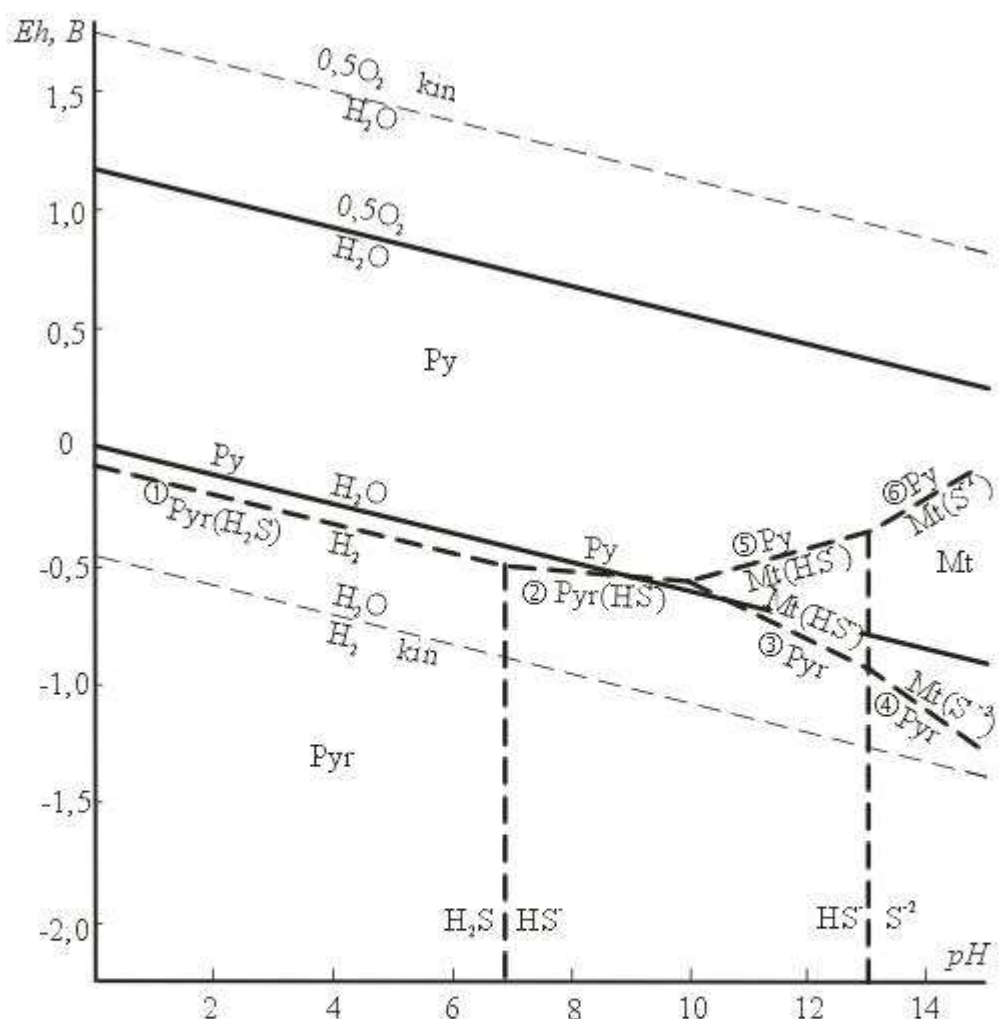


Рис.4.15. Схематическая Eh-pH диаграмма системы пирит-пирротин-магнетит. Из множества равновесий выбраны стабильные, ограничивающие поля устойчивости пирита, пирротина и магнетита. Активность серо-содержащих частиц принята 10^{-3} . Кроме того на диаграмме нанесены моновариантные линии устойчивости поля жидкой воды в координатах Eh-pH рассчитанные по простейшему соотношению $2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = [\text{H}_2]_{(г)} + 2[\text{O}_2]_{(г)}$ (см. подробнее Гарельс и 1968). Пунктиром (с индексом kin) обозначено реальное поле жидкой воды. Вертикальный пунктир обозначает преобладающую форму частиц, содержащих серу: H_2S ; HS^- ; S^{2-} , в растворе в зависимости от pH.

На рис. 4.14 построены равновесные линии пирит-пирротин. Равновесие по форме с не зависит от pH, его ординаты $Eh = -0,675 \text{ В}$ (при $\lg a_{\text{S}} = -3$) и $Eh = -0,586 \text{ В}$ ($\lg a_{\text{S}} = -6$). Другие моновариантные линии имеют слабый отрицательный наклон.

Для того чтобы построить не отдельные моновариантные линии, а полную Eh-pH диаграмму равновесий пирит- пирротин- магнетит в присутствии воды и различных форм серы, следует увязать между собой отдельные моновариантные линии, ограничивающие поля устойчивости минералов в зависимости от главных параметров рассматриваемой системы. Из вышеизложенного очевидно, что при постоянных $T=298\text{К}$, $p=1 \text{ бар}$ главными параметрами кроме Eh и pH являются общая активность серы и активность частиц H_2S , HS^- и S^{2-} , которые зависят от pH раствора. Пренебрегая весьма малыми концентрациями других частиц и ориентируясь на рассчитанные равновесия, можно убедиться что в

области кислых растворов (до $pH \approx 7$) стабильна недиссоциированная форма H_2S , в диапазоне $pH = 7-13$ преобладающей является частица HS^- , и наконец в сильно щелочной области $pH > 13$ превалирует ион серы S^{2-} (границы между областями обозначены мелким пунктиром на рис.4.15).

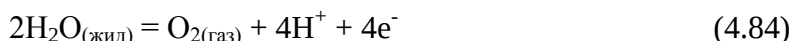
На рис.4.15 приведена итоговая диаграмма системы пирит-пирротин-магнетит (при активности сера-содержащих частиц 10⁻³), где показаны стабильные части моновариантных линий: 1. $Pu = Pyt$ ($pH=0-7,5$) 2. $Pu = Pyt + HS^-$ ($pH=7,5-9,2$). При координатах $pH \approx 10$, $Eh \approx -0,5$ - неинвариантная точка $Pu + Pyt + Mt$. Далее поле пирротина и магнетита разделяют линии 3. $Pyt = Mt + HS^-$ ($pH=10,0-13,0$) и 4. $Pyt = Mt + S^{2-}$ ($pH > 13,0$). Поле магнетита-пирита разграничено стабильной линией 5. $Pu = Mt + HS^-$ и линией 6. $Pu \leftrightarrow Mt + S^{2-}$. Представленная диаграмма схематизирована, небольшие "треугольники невязки" опущены.

При рассмотрении фазовых равновесий в присутствии жидкой воды следует определить поле устойчивости H_2O в координатах $Eh-pH$.

Реакция устойчивости воды:



или, выражая её применительно к $Eh-pH$ диаграммам,



тогда

$$Eh = Eh^* + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{O_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2} \quad (4.85)$$

принимая $a_{H_2O}=1$, верхний предел устойчивости воды будет при $p_{O_2} = 1$ бар и уравнение (4.85) выразится как:

$$Eh = Eh^* + \frac{0,059}{4} \lg a_{H^+}^4 = Eh^* - 0,059 pH \quad (4.86)$$

Обычным	способом	определим	Eh^0 :
$\Delta G^R = \Delta G_{H^+} + \Delta G_{O_2} - 2\Delta G_{H_2O} = (4 \cdot 0) + (1 \cdot 0) - 2(-56668) = 113336 \text{ кал/моль}$			
и $Eh^* = \frac{\Delta G^R}{\Delta m_e \cdot 23060} = 1,228 \approx 1,3 \text{ В.}$			(4.87)

Верхний предел устойчивости воды ($H_2O_{(жид)} \rightarrow O_{2(газ)}$) определится как

$$Eh = 1,23 - 0,059 pH \quad (4.88)$$

На рис.4.15 моновариантные линии устойчивости воды нанесены сплошными линиями. Можно видеть, что в присутствии воды в поле стабильности попадает очень маленькая часть поля Pyt (около неинвариантной точки) и только части полей Mt и Pu . Для того чтобы большая часть пучка разместилась в поле устойчивости жидкой воды необходимо на

несколько порядков уменьшить концентрацию фазы или увеличить температуру. На диаграмму нанесены линии термодинамического равновесия воды. Как известно, при этом $\Delta G^R = 0$ и естественно реакция не осуществляется. Реально реакция протекает при отклонениях Eh от линий равновесия на 0,5 и более вольт. Соответствующие линии (+0,5 В и - 0,5 В) показаны пунктиром (с символом kin). В этих условиях диаграмма полностью реальна.

При расчете Eh-pH диаграмм для температур, отличающихся от стандартной, сначала рассчитывается

$$\Delta G_T^R = \Delta G_{298}^R - [\Delta S_{298}^R(T-298) + \Delta aA_g + \Delta bB_g - \Delta cC_g]$$

Затем определяется $Eh_T^0 = \Delta G_T^R / \Delta m_e F$ и далее рассмотренным выше путем определяют зависимость фазовых равновесий (меняя или оставляя формы и активности компонентов):

$$Eh = Eh_T^0 + \sum \frac{2,3RT\Delta m_i \lg a_i}{\Delta m_e \cdot F} - \frac{2,3RT\Delta m_{H^+} pH}{\Delta m_e \cdot F} \quad (4.89)$$

В тех случаях, когда необходимо рассчитать Eh-pH диаграммы для давлений, отличных от 1 бар, новый стандартный окислительный потенциал равен Eh_{298}^0 , плюс его приращения по температуре и давлению:

$$Eh^0 = \frac{\Delta G_{298}^R}{\Delta m_e \cdot F} + \frac{\Delta G_{\Delta T}^R}{\Delta m_e \cdot F} + \frac{\Delta G_{\Delta p}^R}{\Delta m_e \cdot F} = \frac{\Delta G_T^R}{\Delta m_e \cdot F} + \frac{\Delta G_{\Delta p}^R}{\Delta m_e \cdot F} \quad (4.90)$$

В этом уравнении член $\Delta G_{\Delta p}^R$ включает приращение свободной энергии по давлению для всех фаз, принимающих участие в реакции. Для реакций рассмотренного выше типа нередко удобнее представить этот член только как $\Delta G_{\Delta p}^s$ (для твердых фаз), а соответствующие члены для воды, сероводорода, уголекислоты и др. выразить через активности этих компонентов, как это и было сделано выше. Во многих случаях это просто необходимо.

Из вышеизложенного следует, что диаграммы Eh-pH приобретают существенную геохимическую значимость при учете конкретных форм протекания реакций, при реальных значениях активностей компонентов в растворах, при учете зависимости растворимости этих компонентов от pH и т.д. Формальный и упрощенный расчет по какой-либо одной схеме ограничивает их возможности вследствие налагаемой исходным уравнением однозначной обратной зависимости между Eh и pH.

Eh-pH диаграммы очень широко используются в геохимии, особенно для низкотемпературных процессов. Подробное обсуждение их можно найти в книге Р.Гаррелса и Ч.Крайста (1968).

О расчетах других типов диаграмм

Мы рассмотрели примеры расчетов наиболее употребительных и типовых диаграмм. Эти диаграммы широко используются в минералогии, петрологии и геохимии. Конкретные задачи исследования могут вызвать необходимость построения диаграмм и в других координатах, нежели рассмотренные выше, например: T-lgr_i, p-Eh или T-lga_j-pH диаграмм, или других возможных разновидностей по набору k_m+2 интенсивных параметров. Однако принципы расчета и стандартизации возможных исходных условий этих диаграмм подобны разобранным примерам. Различия заключаются в использовании

и раскрытии тех или других членов общего уравнения свободной энергии реакций. Нередко это требует дополнительных, не всегда простых вычислений.

Наиболее сложными являются построения диаграмм гетерогенных равновесий с участием вполне подвижных компонентов, представленных ионизированными частицами. По мере усложнения возникают различные типы задач.

Простейшая задача отвечает условиям сильно разбавленных растворов, когда вполне подвижные ионы ведут себя как идеальные компоненты.

$$\Delta G_{T,p,\mu} = \Delta G_{T,p} + \Delta G_{H,O(T,p)} + \Delta G_{\mu} = 0,$$

где

$$\Delta G_{\mu} = \sum_j^k \Delta m_j \mu_j^0 + \sum_j^k \Delta m_j RT \ln x_j, \text{ или}$$

$$\Delta G_{\mu} = \sum_j^k x_j g_j^0 + RT \ln K_c. \quad (4.91)$$

$$\sum_j^k \Delta m_j g_j^0$$

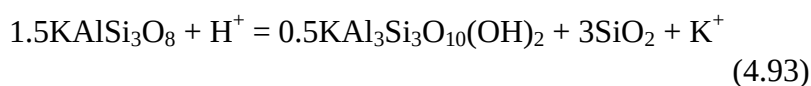
Или, включая j в член $\Delta G_{T,p}$, поскольку g^0 зависит только от T и p , получим:

$$\Delta G_{T,p} + \Delta G_{H,O(T,p)} = -RT \ln K_c, \text{ или}$$

$$\frac{\Delta G_{T,p}}{2,3RT} + \frac{\Delta G_{H,O(T,p)}}{2,3RT} = -\lg K_c. \quad (4.92)$$

где K_c - константа равновесия, выраженная алгебраическим произведение концентраций вполне подвижных компонентов. В соответствии с K_c записывается и ΔG^R .

Рассмотрим в качестве примера моновариантное равновесие калиевого полевого шпата с мусковитом:



Kfs

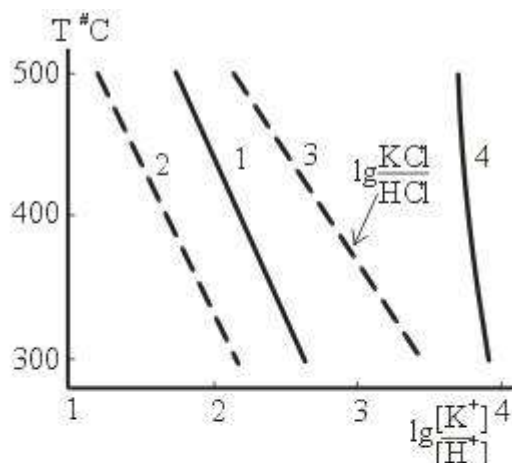
Mu

Q

Рассчитаем $K_c = [K^+] / [H^+]$, где $[K^+]$, $[H^+]$ - концентрации ионов калия и водорода для условий а) $T=298K$, 1 бар и б) $T=573K$ ($300^\circ C$), $673K$ ($400^\circ C$), $773K$ ($500^\circ C$) и $p=1000$ бар. Формула расчета

$$\frac{\Delta G_f^R + \Delta G_f^R}{2,3RT} = -\lg K_c$$

. Результаты расчетов, выполненных обычным способом, как и в вышеприведенных случаях, показаны в табл.4.16.



Для стандартных условий ($298K$, 1 бар) в результате расчетов получаем совершенно нереальное значение $\lg K_c=6,83$, $[K^+] / [H^+] = 6.8 \cdot 10^6$, которое показывает, что в стандартных условиях эта реакция метастабильна.

(по Жарикову и др. 1972) – линия 2, по экспериментальным данным в координатах

$$\lg \frac{[KCl]}{[HCl]} \text{ (по Д. Хемли 1959) – линия 3.}$$

Расчетная линия на основании базы данных и программы Unitherm (Шваров, 1999).

Таблица 4.16 Термодинамические данные для расчета моновариантной кривой реакции $1,5Kfs + H^+ = 0,5Mc + 3Q + K^+$

	298K (25°C)	573K (300°C)	673K (400°C)	773K (500°C)	V, см ³ /моль
ΔG_f мусковита (ккал)	-1337,4	-1253,9	-1223,8	-1194,0	140,7
ΔG_f кварца (ккал)	-204,5	-192,5	-188,1	-183,6	22,7
ΔG_f калиевого полевого шпата (ккал)	-893,6	-843,2	-824,9	-806,8	108,7
ΔG_{fK}^R (ккал)	-67,5	принято - 67,5			
$\Delta G_{T,p}^R$ (кал)	9300	6858	6758	6158	
$\lg K_c = \lg ([K^+] / [H^+])$	6,83	2,62	2,20	1,74	

При расчете реакции для $300^\circ C$ возникает вопрос о значении ΔG_{K^+} при этой температуре. Надежные данные по величине ΔG_{K^+} для температур 300-500°C и давления 1000 бар отсутствуют. Прогнозные данные противоречивы: одни исследователи указывают на уменьшение ΔG_{K^+} с повышением температуры, другие - на увеличение. В наших расчетах

принято $\Delta G_K^+ = -67,5 = \text{const}$ для температур 300°, 400° и 500°С (Основанием этому допущению послужило соображение об эквивалентном изменении ΔG_H^+ , компенсирующем изменение ΔG_K^+). Для того, чтобы проверить справедливость такого предположения была рассчитана реакция $1.5\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{HCl} = 0.5\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2 + \text{KCl}$ для $T=300^\circ\text{C}$ (573K). Оказалось, что $\lg ([\text{KCl}] / [\text{HCl}]) = 2.66$, что вполне сопоставимо с $\lg K_c^{573} = \lg ([\text{K}^+] / [\text{H}^+]) = 2.62$ и разница объясняется не учетом степени диссоциации KCl и HCl.

В табл.4.15 представлены также расчеты реакции (4.92) для 400 и 500°С. Константы соответствия равны $\lg K_c^{673} = \lg ([\text{K}^+] / [\text{H}^+]) = 2.20$, $\lg K_c^{773} = \lg ([\text{K}^+] / [\text{H}^+]) = 1.74$. На рис.4.16 под номером 1 нанесена расчетная моновариантная линия, а под номером 2, изученная нами экспериментальная кривая (Жариков и др., 1972), пересчитанная с учетом степени диссоциации и коэффициентов активности с экспериментальной кривой в координатах $T - \lg ([\text{KCl}] / [\text{HCl}])$. Линия 3 обозначает экспериментальную моновариантную линию, полученную Дж.Хемли (1959) в координатах $T - \lg ([\text{KCl}] / [\text{HCl}])$ при давлении 1000 бар. Сопоставляя моновариантные линии можно видеть, что расчетная линия (1) дает неплохую ориентировку в общей зависимости и величинах константы равновесия. Различия между координатами моновариантных линий связано с несколькими причинами: степенью диссоциации KCl и HCl, величинами свободной энергии ионов и, главное, величинами коэффициентов активности и зависимостью всех этих параметров и свойств воды как растворителя от температуры. Количественная оценка всех этих параметров - задача непростая и прежде всего она в обобщенном виде выражается в зависимости коэффициентов активности вполне подвижных компонентов.

Поэтому следующая, более сложная задача - расчеты равновесий с активностями ионизированных вполне подвижных компонентов. Наиболее простым приближением, вполне удовлетворительным для разбавленных электролитов (до 2 М) 1:1 и 1:2, и близких к нормальным температурам, является предельное уравнение Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma = -A|Z_1 Z_2| \sqrt{Y} \quad (4.94)$$

где ионная сила $Y = 1/2 \sum m_i L_i^2$, коэффициент А, равный $1.823 \cdot 10^6 / (DT)^{3/2}$, зависит от температуры непосредственно и через D - диэлектрическую проницаемость среды.

Для более сложных по составу и более концентрированных растворов приходится вводить поправки на сложное взаимодействие многих ионов. Это выражено в уравнении Питцера:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DH} + \sum_j D_{ij} m_j + \sum_{jk} E_{ijk} m_j m_k + \dots, \quad (4.95)$$

где первый член вычисляется по предельному уравнению Дебая-Хюккеля, коэффициенты D_{ij} , E_{ijk} и т.д. - эмпирические, выражающие различные типы взаимодействия. Они определяются экспериментально. Кроме уравнения Питцера существуют другие подходы к вычислению коэффициентов активности ионов в сложных растворах, например модель Харви с коллегами (модель NMW) и др.

Для высоких температур и давлений определение коэффициентов активности или избыточной свободной энергии представляет собой весьма сложную задачу. Попыткам решения её посвящены исследования крупных физико-химиков и геохимиков.

Наметилось несколько подходов. Прежде всего, это усложнение уравнения Дебая-Хюккеля, представленного в виде:

$$\lg \gamma = -\frac{A|Z_1 Z_2| \sqrt{Y}}{1 + Ba \sqrt{Y}} + CY, \quad (4.96)$$

где коэффициент А существенно зависит от температуры и давления (напомним, что от давления зависит плотность раствора и, следовательно, его диэлектрическая проницаемость), коэффициент В изменяется с Т и р, но незначительно, а - средний диаметр ионов, коэффициент С - эмпирический и зависит от концентрации и состава растворов (при необходимости выражается более сложной зависимостью, например, в виде многочлена или частичного ряда). Правильность расчета всегда проверяется экспериментом.

Другие подходы выражаются в расчете избыточной свободной энергии. Для стандартных условий избыточная свободная энергия G^{ex} (см. выше) связана с уравнением Питцера соотношением:

$$\frac{G^{\text{ex}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} RT} = f(DH) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(Y) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \chi_{ijk}(Y) + \dots \quad (4.97)$$

Зависимость G^{ex} от Т и р вычисляется по сложным уравнениям, поскольку приходится учитывать зависимость от Т и р свойств растворителя (плотность, диэлектрическая проницаемость, степень диссоциации), изменения свойств ионизированных частиц (степень диссоциации, параметры межйонного взаимодействия, теплоемкости, молярные объемы и некоторые другие параметры). Поэтому не имеет смысла приводить здесь эти сложные уравнения, тем более в учебных целях. Для этого интересующиеся должны обратиться к специальным работам Питцера, Хельгессона, Харви, Уира, Рыженко и др. (см., например, книгу "Термодинамическое моделирование в геологии", 1992). Заметим, что кроме исследователей, непосредственно разрабатывающих эти проблемы, все другие пользуются расчетными компьютерными программами, составленными на основании одной из моделей и соответствующей согласованной базе данных. Такой программой является, например, разработанная Ю.В.Шваровым на кафедре геохимии МГУ программа UNITHERM. Рассматриваемая линия равновесия, рассчитанная по программе UNITHERM нанесена на рис.4.16 линией 4. Отличия в $\lg (a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+})$, показываемые этой кривой, связаны с условиями стандартизации: в программе UNITHERM принято $\Delta G_{\text{H}^+} = 0$ для всех температур. Мы отмечали выше, что это приводит к искусственной - условной шкале ΔG ионов. Для реакций, в которых водород не участвует, это допущение не сказывается на константах реакции, поскольку соответствующее искажение вносится для всех ионов и тем самым компенсируется в обменных ионных реакциях. Однако в тех случаях, когда активность ионов водорода (или рН) является независимым параметром, не учет реальных значений ΔG_{H^+} приводит к заметным отличиям от констант равновесия, полученных из экспериментальных данных. Например, для сопоставимости расчетной кривой (кривая 4) с экспериментальными следовало бы принять:

$$\Delta G_{\text{H}^+} = \Delta G_{298}^{\text{H}^+} - S^{\text{H}^+}(T-298) = 0 - (20 \text{ :-} 25)(T - 298) \text{ кал/моль},$$

т.е. учесть зависимость ΔG_{H^+} от температуры.

При этих данных линия 4 была бы близка к линии 1. Это можно проверить тщательным перерасчетом экспериментальных кривых, полученных в координатах $\lg ([\text{KCl}] / [\text{HCl}])$ или $\lg ([\text{K}^+][\text{OH}^-])$, или в координатах $\lg (a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+})$.

Эффективное решение сложных задач, подобных рассмотренной выше, возможно единственным разумным путем: эксперимент → теоретический обсчет результатов и прогнозный расчет → эксперимент → корректировочный и прогнозный расчет → контрольный эксперимент → дополнительные эксперименты, выявляющие физико-химический смысл эмпирических коэффициентов → теоретическая (системная) генетическая модель (или какое-то приближение к ней).

Вместо заключения.

Выше были изложены основы, необходимые для того чтобы приступить к решению многообразных задач физической геохимии. Для решения одних из них достаточно изложенных методов, надо только наполнить задачи конкретным содержанием, т.е. численно охарактеризовать параметры, описывающие изучаемый объект или процесс. Другие проблемы требуют дальнейшего развития и углубления изложенных методов. И то, и другое уже является исследовательской работой в области физической геохимии, подготовить к которой заинтересованного специалиста было целью предлагаемой книги.

Во введении отмечалось, что создание физико-химических моделей является неотъемлемой частью познания любого природного процесса, венчающей представление о его генезисе.

Несмотря на значительные успехи в развитии физической геохимии - нерешенных проблем значительно больше. Они касаются всех геосфер, всех типов объектов и процессов. Особенно важно наряду с общими моделями создание количественных генетических моделей отдельных объектов, позволяющих значительно глубже проникнуть в существо природных процессов.

Литература.

Основная

Базаров И.П. Термодинамика. М., Физматгиз, 1961.

Белянкин Ю.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии. М., Промстройиздат, 1954.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968.

Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т.1. М., Госхимиздат, 1963.

Грот де. С., Мазур Г. Неравновесная термодинамика. Мир. 1964.

Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. Изд-во МГУ, 1976.

Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных пород. М., Госгеолтехиздат, 1961.

Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., Мир, 1966.

Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., Наука, 1973, 288 с.

Минералы. Диаграммы фазовых равновесий (справочник). Вып.1 и 2. М., Наука, 1974.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.

Ниггли П. Магма и ее продукты. М., Госгеолиздат, 1946.

Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М., Недра, 1981.

Gugenheim E. A. Thermodynamics. Amsterdam, 1950.

Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15K (25°C) and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperature. Washington, 1979.

Дополнительная

Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., Атомиздат. 1972.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М., Изд-во МГУ, 1992.

Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л., Недра, 1978.

Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. Изд-во. СПб университета, 1995.

Валяшко М.Г., Кравчук К.Г., Коротаев М.Ю. Фазовые состояния бинарных водных растворов неорганических веществ при высоких температурах и давлениях. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, N 5. М., 1984.

Винклер Г. Генезис метаморфических пород. М., Недра.

Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. Под редакцией чл.корр. АН В.А.Жарикова. М., Мир, 1981.

Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. Гостехиздат, 1950.

Гугенгейм Э.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. М., Госхимиздат, 1941.

Жариков В.А. Термодинамическая характеристика необратимых природных процессов //Геохимия, 1965, N10.

Жариков В.А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение. //Проблемы петрологии и генетической минералогии. т.1. М., Наука, 1969.

Жариков В.А. Критерии кислотности процессов минералообразования. //Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М., Наука, 1982.

Жариков В.А. Парциальные величины в системах с в.п.к. //Очерки физико-химической петрологии. М., Наука, 1987.

Жариков В.А. Экспериментальное изучение процессов образования горных пород и руд // Вестник АН СССР.1988. N8. С.29-41.

Жариков В.А. Физико-химическая геология (состояние и прогноз развития научного направления) // Изв. АН СССР. сер. геол. 1988. N3.

Жариков В.А. А.П.Виноградов и современная геохимия//Вестн. Моск. ун-та, Сер.4, Геология, 1995, N5.

Жариков В.А., Власова О.К. Контактные роговики и скарны Майхуры. //Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М., Изд-во АН СССР. 1961.

Жариков В.А., Горбачев Н.С. Распределение редкоземельных элементов и иттрия между флюидом и базальтовым расплавом при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ в интервале $P = 1-12$ кбар // ДАН 1999. Т.367. N4.

Жариков В.А., Иванов И.П., Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Экспериментальные исследования плавления пород щелочно-земельной серии при давлении 35 килобар. // ДАН СССР. 1974.Т.219. N2.

Жариков В.А., Иванов И.П., Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Экспериментальное изучение плавления пород щелочно-земельной серии при давлении 45 килобар //ДАН СССР. 1975. Т.220, N4.

Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. М., Наука, 1972, 160 с.

Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура И.К. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.,Наука,1968.

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М., Наука, 1969, 1972.

Льюис Г., Рендал М. Химическая термодинамика. М., ОНТИ. 1936.

Маракушев А.А. Петрология метаморфических горных пород. М., Изд-во МГУ, 1974.

Мюнстер А. Химическая термодинамика. М., Мир, 1971.

Ниггли П. Магма и ее продукты. М., Госгеолтехиздат, 1946.

Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., Наука, 1970.

Пригожин И., Дефай Р. Химическая термодинамика. М., Наука, 1968.

- Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., Наука, 1974.
- Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М., Мир, 1975.
- Самайлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика. Гостехтеориздат, 1955.
- Скрейнемакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., ИЛ, 1948.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962.
- Элерс Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М., Мир, 1975.
- Barth T.F.W. Theoretical Petrology. J. Wiley & Sons New York Chapman and Hall London, 1952.
- Burnham C.W. Hydrothermal fluids at magmatic stage // Geochemistry of hydrothermal ore deposits, N4. Holt, Rinehart, Winston, 1967. Пер. в кн. Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., Мир, 1970.
- De Donder Th. L'Affinite. Paris, Gauthier-Villars. Part 1., 1927; Part 2., 1931; Part 3., 1934.
- E - an - Zen. Construction of pressure-Temperature Diagrams for Multicomponent Systems after the method of Schreinemakers. // Bull. Geol. Soc. of Am., 1965, N 1225.
- Fluids in the Crust. Equilibrium and transport properties. Chapman and Hall, 1995, 323 p.
- Kennedy G.C. A portion of the system silica-water // Econ. Geol. 1950, v.45.
- Luth W.S. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$ to 20 kbar and the relationship between H_2O content to $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and P total in granitic magmas // Am. J. Sci., 1969, Vol. 267A.
- Masson C.R. An approach to the problem of ionic distribution in liquid silicates // Proc. Roy. Soc. 1965. Vol. 287.
- Pabalan R.T., Pitzer K.S. Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixture in system Na - K - Mg - Cl - SO_4 - OH - H_2O // Geochem. et Cosmoch. Acta. 1987. Vol. 51.
- Progress in Metamorphic and Magmatic Petrology. Korzhinsky's volume. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- Richardson F.D. Activities in ternary silicate melts // Trans. Faraday Soc. 1956, Vol. 52.
- Shottky W., Ulich H., Wagner G. Thermodynamik. Berlin, 1929.
- Winkler H. Petrogenesis at metamorphic rocks. Springer-Verlag, 1965, 1974.
- Zavel'sky V.O., Bezmen N.J., Zharikov V.A. Water in albite glasses: OH-groups, isolated molecules and clusters. // Jour. of Non-crystalline solids. 1998. Vol. 224.

