АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЗЕМНОЙ КОРЫ

П. И. ДОРОГОКУПЕЦ, И. К. КАРПОВ

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук *Ф. А. Летников*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск·1984

УДК 549.07—552.002 : 541.121/123 + 536 : 549.01

Дорогокупец П. И., Карпов И. К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. — Новосибирск: Наука, 1984.

В монографии рассматриваются теоретические вопросы химического равновесия в гетерогенных многокомпонентных мультисистемах и методика термодинамической обработки мирового фонда термохимии и экспериментальной петрологии с целью получения оптимальных термодинамических свойств минералов и индивидуальных веществ. Впервые приводится обобщенная сводка оптимальных термодинамических свойств минералов.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся вопросами физико-химии в геологии, петрологии, минералогии, химической технологии и в других областях научного и практического приложения физико-химического моделирования на ЭВМ. Может быть рекомендована в качестве учебного пособия аспирантам и студентам вузов, изучающим курсы физической химии и физико-химической петрологии.

Ил. 31. Табл. 13. Библиогр. 516.

Рецензенты: *А. И. Киселев, В. С. Самойлов*

Петр Иванович Дорогокупец,
Игорь Константинович Карпов

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Утверждено к печати Институтом земной коры СО АН СССР

Редактор издательства **Е. С. Иванова**
Художественный редактор **М. Ф. Глазырина**
Художник **Е. Ф. Зайцев**
Технический редактор **А. В. Сурганова**
Корректоры **Н. М. Горбачева, Е. Н. Зимина**

ИБ № 23505

Сдано в набор 25.05.83. Подписано к печати 08.06.84. МН-01538. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 11,5. Усл. кр.-отт. 11,9. Уч.-изд. л. 14,3. Тираж 1000 экз. Заказ 635. Цена 2 р. 20 к.
Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

Д $\frac{1904020000—847}{042(02)—84}$ 189—84—III

© Издательство «Наука», 1984 г.

ОТ РЕДАКТОРА

Широкое развитие методов физико-химического моделирования на ЭВМ для решения задач петрологии, геохимии, физической химии, металлургии, химической технологии, экологии, планетологии и других наук невозможно без знания оптимально согласованных термодинамических характеристик минералов. Многолетние работы в Иркутском научном центре СО АН СССР по единой программе исследований Института геохимии и Института земной коры привели к созданию теории оптимального согласования, расчета и корректировки термодинамических свойств минералов и банка термодинамической информации на этой основе.

Создание теории и методологии согласования оказалось невозможным без привлечения теории равновесия гетерогенных мультисистем, каковыми являются многие экспериментальные модели. В этом плане актуальность главы 1 несомненна. Учитывая сложность решения многих задач физико-химического моделирования на ЭВМ, следует признать правомерным рассмотрение авторами некоторых ошибок, особенно в условиях неполноты и неопределенности исходной термодинамической информации.

Авторы убедительно показывают, что ими создана такая система оптимальных термодинамических свойств минералов, когда рассчитанные на их основе минеральные равновесия сопоставимы с точностью наиболее корректных экспериментов. Приведенная в книге сводка термодинамических свойств минералов и других веществ сама по себе представляет значительный интерес, тем более что читатель имеет возможность оценить точность и достоверность авторских характеристик на базе приводимого обзора исходной экспериментальной информации.

В заключение необходимо подчеркнуть новаторскую роль И. К. Карпова в постановке рассматриваемой проблемы, его вклад в создание теории физико-химического моделирования на ЭВМ, термодинамики минералов и минеральных равновесий.

Ф. А. Летников

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга базируется на всестороннем анализе современных данных по термодинамике минералов и минеральных равновесий и характеризуется несколько иным, отличным от традиционных, подходом к решению поставленных задач. В главе 1 впервые приводится детализированная формулировка условий равновесия гетерогенных многокомпонентных мультисистем в том наиболее распространенном виде, когда в равновесии с твердыми фазами и газами находится водный раствор электролита и относительные изобарно-изотермические потенциалы зависимых компонентов, кроме самого растворителя — воды, отсчитываются в асимметричной системе сравнения. Это та самая деталь, которая, если ее не знать, становится непреодолимым препятствием на пути создания надежного эксплуатационного программного комплекса универсального назначения. Далее рассматриваются некоторые ошибки в практике использования физико-химического моделирования на ЭВМ, а также в понимании теории гетерогенного химического равновесия через призму аппарата выпуклого программирования. Одним из существенных моментов критического обсуждения является конструктивное изложение новой методологии физико-химического моделирования в условиях неполноты и неопределенности входной термодинамической информации.

Глава 2 монографии посвящена теории оптимального согласования, расчета и корректировки термодинамических свойств минералов с данными экспериментальной петрологии как единой системы взаимосвязанных величин. Обоснована идея создания эволюционной системы согласования термодинамических свойств минералов с данными экспериментальной петрологии и термодинамической информацией из других источников.

В главе 3 последовательно рассмотрена процедура согласования на примере отдельных подсистем. Читатель может наглядно проследить все этапы этой трудоемкой и весьма кропотливой работы: критического обзора входной экспериментальной и термохимической информации, графического сопоставления термодинамического расчета с экспериментально определенными линиями моновариантного равновесия реакций минералообразования, анализа полученных термодинамических данных и их ошибок, анали-

за осложнений, которые вносят структурные различия, модификации, неполная идентификация новообразованных минеральных фаз в эксперименте, неэталонированность образцов минералов и аппаратуры, эффекты сжимаемости и расширения, различная степень совершенства решетки, несовершенство аппаратуры высокого давления и т. д. На характерных примерах показана возможность точного вычисления и корректировки термодинамических характеристик минералов за счет саморегулирующих свойств эволюционной системы согласования. Приведена полная сводка термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ, оптимально согласованных и принятых в качестве базисных.

Глава 1 написана совместно с В. А. Детковской. Она вывела формулы с дополнительным членом, связанным с асимметричной системой отсчета зависимых компонентов водного раствора, и доказала выпуклость приведенного изобарно-изотермического потенциала мультисистемы с участием водного раствора.

А. И. Киселев сделал первый эскизный макет матрицы исходных данных эволюционной системы согласования.

Решающая роль в организации и выполнении всей многолетней программы исследований по согласованию термодинамических свойств минералов принадлежит Ф. А. Летникову.

Считаем своим долгом выразить искреннюю благодарность профессору Ф. А. Летникову, доктору геолого-минералогических наук А. И. Киселеву и аспирантке В. А. Детковской.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

Аб — альбит
Анб — анальбит
Ан — анортит
Анд — андалузит
Анл — анальцим
Антг — антигорит
Антф — антофиллит
Арг — арагонит
Бич — бичулит
Бм — бемит
Бр — брусит
Вайр — вайракит
Взв — везувиан
Вол — волластонит-I
ПВол — псевдоволластонит
Гб — гиббсит
Гейл — гейландит
Гел — геленит
Глкф — глаукофан
Грос — гроссуляр
Ди — диопсид
Дис — дистен (кианит)
Дол — доломит
Дс — диаспор
Жд — жадеит
Ка — кальцит
Кв — кварц
α-Кв — α-кварц
β-Кв — β-кварц
Кл — каолинит
Клтн — клинтонит
Корд — кордиерит
Коэс — коэсит
Кр — корунд
Кс — кальсилит
Кст — ксонотлит
Лавс — лавсонит
Лз — лизардит
Лом — ломонтит
Лц — лейцит
Мар — маргарит
Мгз — магнезит
Мик — микроклин
Мс — мусковит
Нф — нефелин
Пар — парагонит
Парг — паргасит
Пир — пироп
Прн — пренит
Пумп — пумпеллиит
Пф — пирофиллит
Рзх — розенханит
Сил — силлиманит
Сн — санидин
Спф — сапфирин
Стб — стильбит
Стш — стишовит
Та — тальк
Трем — тремолит
Фл — флогопит
Фо — форстерит
Хл — хлорит
КХл — клинохлор
Хрз — хризотил
Цо — цоизит
КЦо — клиноцоизит
Са-Чер — Са-чермакит
Mg-Чер — Mg-чермакит
Шп — шпинель
КЭн — клиноэнстатит
РЭн — ромбический энстатит
ПЭн — протоэнстатит

Глава 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ НА ЭВМ

Здесь рассмотрены теоретические вопросы физико-химического моделирования процессов минералообразования на ЭВМ методами математического программирования. Уточняется и детализируется ключевое положение теории — условия равновесия гетерогенных мультисистем как условия Куна—Таккера задачи выпуклого программирования. Обсуждаются некоторые ошибочные высказывания, появившиеся в научной периодике последних лет, которые входят в круг проблематики настоящей работы.

§ 1. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ МУЛЬТИСИСТЕМАХ

Введение. Проблема расчета на ЭВМ сложных химических равновесий в мультисистемах (мультисистемы — системы, в которых число фаз, потенциально возможных в равновесии, превышает число независимых компонентов) с возможным участием одновременно водного раствора электролита, конденсированных фаз (однокомпонентных и твердых растворов), газовой смеси, включая ионизированную плазму, а также, если потребуется, растворов неэлектролитов и расплавов относится к числу сложнейших проблем современной химической термодинамики.

Несмотря на многочисленные попытки, неиссякаемым источником которых являются основополагающие, ставшие уже на наших глазах классическими, работы С. Бринкли [Brinkley, 1947] и У. Вайта с соавторами [White e. a., 1958], к настоящему времени получены только частные решения этой проблемы.

Изучение на ЭВМ сложных физико-химических моделей гетерогенных мультисистем представляет наибольший интерес в научных и практических приложениях химической термодинамики как нового, мощного и незаменимого средства исследований. Это физико-химические модели геохимии, минералогии, петрологии, гидро- и пирометаллургии, аналитической химии, химической технологии органических и неорганических веществ, промыш-

ленных установок, связанных с поиском оптимальных режимов водно-солевых балансов, локальных и глобальных экологических систем, в том числе систем геохимических циклов, геотермии, гидрохимии, добычи полезных ископаемых подземным выщелачиванием, расчета эффективных композиций растворителей и осадителей, изучения необратимой эволюции гетерогенных мультисистем на основе принципа частичного равновесия и т. д.

Принципиальное решение проблемы широкого, систематического и эффективного применения ЭВМ в физико-химическом моделировании сложных химических равновесий в гетерогенных мультисистемах с одновременным участием в исходных условиях задачи и в ее равновесном решении водного раствора электролита, конденсированных фаз (однокомпонентных и растворов), газовой смеси и других фаз различного агрегатного состояния было получено путем последовательного развития единого подхода — приложением структур аппарата математического программирования к гиббсовской теории гетерогенного равновесия, дополненной положениями Д. С. Коржинского об открытых системах [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов, 1981].

Оказалось, что пространное оригинальное изложение Дж. Гиббсом теории гетерогенного равновесия с исчерпывающей полнотой и конструктивностью, достаточными для построения вычислительных алгоритмов и эксплуатационных программных комплексов, генетически закодировано в дифференциальной формулировке центральной теоремы выпуклого программирования — теореме Куна — Таккера.

Вместе с тем наш многолетний и небезуспешный опыт внедрения нового средства исследования — физико-химического моделирования на ЭВМ методами математического программирования, включающего теоретическое обоснование постановки качественно новых задач, а также алгоритмы и программы их решения, убеждает, что существует целый ряд объективных трудностей его освоения широкими кругами исследователей.

Неизбежные препятствия возникают на стадии постановки сложных физико-химических моделей, требующих высоких профессиональных знаний в области физико-химии и необходимого минимума знаний вычислительной математики и аппарата выпуклого программирования.

Многие неудачи связаны также и с тем, что в существующих руководствах по химической термодинамике невозможно найти ответы на теоретические вопросы, ключевые с точки зрения построения алгоритмов и программ физико-химического моделирования на ЭВМ методами математического программирования. К такому вопросу относится обязательное приведение к единому отсчетному состоянию термодинамических характеристик индивидуальных веществ, стандартное состояние которых имеет асимметричную шкалу отсчета [Пригожин, Дэфей, 1966; Кокотов, Пасечник, 1970]. Достаточно сказать, что включение в мульти-

систему водного раствора электролита требует строго теоретического уточнения условий равновесия гетерогенных мультисистем как условий Куна — Таккера, записываемых в явном аналитическом виде, и, следовательно, уточнения аналитических записей алгоритмов и реализованных на их основе эксплуатационных программных комплексов.

Основные формулы. Ниже дается теория гетерогенного равновесия мультисистем в терминах и понятиях математического аппарата выпуклого программирования, когда входные эмпирические термодинамические характеристики индивидуальных веществ имеют симметричную и асимметричную системы отсчета. На этой основе выводятся системы итерационных уравнений алгоритмов программного комплекса «Селектор» [Карпов, 1981]. Здесь приводятся только конечные результаты без промежуточных доказательств и выкладок.

Рассматривается гетерогенная мультисистема из $n(L)$ зависимых компонентов (здесь L — множество зависимых компонентов). В дальнейшем изложении $n(Z)$ всегда будет обозначать число элементов в конечном множестве Z. Условимся также, что в тех случаях, когда контекст исключает путаницу, выражение «зависимый компонент» заменяется словом «компонент».

Чтобы сохранить общность, примем, что в исходных условиях задачи расчета равновесного состава мультисистемы всегда присутствует отдельная фаза в виде водного раствора электролита. Подмножество компонентов водного раствора, включая растворитель — воду, обозначим S_w. Чтобы избежать возможных недоразумений, уточним, что вводимые нами множества и подмножества — это множества и подмножества индексов, характеризующих, согласно сделанным определениям, те или иные зависимые компоненты мультисистемы. Поэтому выражение «множество (или подмножество) компонентов» является сокращением точного выражения «множество (или подмножество) индексов, характеризующих компоненты...».

Подмножество компонентов водного раствора, имеющих асимметричную систему отсчета, без компонента самого растворителя — воды — обозначим $S_w^0 = S_w \setminus j_w$ (j_w — фиксированный индекс, который относится к растворителю — воде). Компоненты других фаз-растворов: твердых, жидких неэлектролитов, газовой смеси — обозначим подмножеством S_{cg}. $S_{cg} = S_c \cup S_g$, S_c — подмножество компонентов фаз-растворов конденсированных фаз, S_g — подмножество компонентов газовой смеси. Далее потребуются следующие обозначения:

$\Phi = \{1, 2, \ldots, \alpha, \ldots, n(\Phi)\}$ — множество фаз мультисистемы, l_α — множество зависимых компонентов в фазе α; $J = \{j/j \in L, x_j > \varepsilon\}$, где x_j — число молей компонента j, а $\varepsilon > 0$ — достаточно малое положительное число;

$\Phi_y = \{\alpha/\alpha \in \Phi,\ X_\alpha > \varepsilon\}$, где $X_\alpha = \sum_j x_j$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi$;

$S1 = \{j/j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi, n(l_\alpha) \geqslant 1, x_j \geqslant \varepsilon\}$,

$S2 = \{j/j \in l_\alpha, \alpha \in \Phi, n(l_\alpha) > 1\}$, $S = S1 \cap S2$, $S3 = S2 \setminus S$, $L_S = L \setminus S3$; $X_w = \sum_j x_j$, $j \in S_w$, $\alpha = w$.

Приведенный изобарно-изотермический потенциал гетерогенной мультисистемы запишем в явном аналитическом виде:

$$G(x) = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6, \qquad (1.1)$$

где $G_1 = \sum_j \frac{g_j}{RT} x_j$, $j \in L$; $G_2 = \sum_j x_j \ln x_j/X_\alpha$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi$; $G_3 = \sum_j x_j \ln 55{,}51$, $j \in S_w^0$; $G_4 = \sum_j x_j \ln P$, $j \in S_g$; $G_5 = \sum_j x_j \ln \gamma_j$, $j \in L$; $G_6 = -\sum_j x_j \ln x_{j_w}/X_w$, $j \in S_w^0$.

В (1.1) G_j — эмпирические функции, заменяющие неизвестные истинные значения изобарно-изотермических потенциалов компонентов мультисистемы в выбранном стандартном состоянии и системе отсчета, приведенной к одному уровню; γ_j — коэффициенты активности компонентов; T — температура в кельвинах; P — давление в барах; R — универсальная газовая постоянная.

Примем без доказательства, что функция $G(x)$ выпукла.

Систему уравнений баланса масс мультисистемы, в которую, если требуется, вводится уравнение электронейтральности, запишем в виде

$$\sum_j a_{ij} x_j = b_i, \quad j \in L, \quad i = 1, \ldots, i, \ldots, n, \qquad (1.2)$$

где a_{ij} — элемент матрицы $||a_{ij}||$, $j \in L$, $i = 1, \ldots, n$, показывающий число молей независимого компонента i в одном моле зависимого компонента j; b — n-мерный вектор, элемент которого b_i есть общее число молей независимого компонента в мультисистеме. Систему (1.2) можно записать и в матрично-векторной форме: $Ax = b$. Такая запись понадобится в дальнейшем изложении.

Всегда $x_j \geqslant \varepsilon$, $j \in L$, что следует из физического смысла задач физико-химического моделирования на ЭВМ, имеющей конечную точность представления «машинного» числа ε. Теоретически должно $x_j \geqslant 0$, $j \in L$, но в практической ситуации x_j не может быть представлена в натуральном выражении числом меньшим, чем «машинный» нуль. Это существеннейшее обстоятельство учитывается как в выводе условий гетерогенного равновесия мультисистемы, так и в программной реализации алгоритмов. Равновесный состав мультисистемы — вектор $\hat{x}$ — находится минимизацией выпуклой скалярной непрерывной функции (1.1) на многограннике ограничений $M1$:

$$\hat{x} = \arg\min \{G(x)/x \in M1\} \qquad p = G(\hat{x}), \qquad (1.3)$$

где $M1 = \{x/x \in E^{n(L)}, Ax = b, x \geqslant \varepsilon\}$. Необходимые и достаточные условия равновесия решения задачи (1.3) даются теоремой

Куна — Таккера. Запишем эти условия в дифференциальной форме и явных аналитических выражениях:

1. $Ax = b$;

2. $w_j = \begin{cases} c_j + \ln x_j/X_\alpha - \sum\limits_i a_{ij}u_i, & j \in J \setminus S_w, \\ c_j + \ln x_j/X_w - \ln x_{j_w}/X_w - x_{j_w}/X_w + 1 - \sum\limits_j a_{ij}u_i, & j \in S_w^0, \\ c_j + \ln x_{j_w}/X_w - x_{j_w}/X_w - X_w/x_{j_w} + 2 - \sum\limits_j a_{ij}u_i, & j = j_w, \end{cases}$

$i = 1, \ldots, n$;

3. $w_j \geqslant 0$, $j \in L_S$;
4. $x \geqslant \varepsilon$, $\varepsilon \geqslant 0$, $x'w = 0$.

В условиях 2:

$$c_j = \begin{cases} g_j/RT + \ln \gamma_j, & j \in L \setminus (S_{cg} \cup S_w^0), \\ g_j/RT + \ln \gamma_j + \ln P_j, & j \in S_g, \\ g_j/RT + \ln \gamma_j + \ln 55{,}51, & j \in S_w^0. \end{cases}$$

Двойственные переменные u_i, $i = 1, \ldots, n$, умноженные на множитель RT, являются химическими потенциалами независимых компонентов мультисистемы в относительной системе отсчета [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов, Киселев, Летников, 1976]. Подмножество L_S, введенное в условие 3, исключает появление частных производных, равных $-\infty$. Подробнее о значении подмножества L_S сказано в работах [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов, Киселев, Летников, 1976].

Условия 1—4 образуют систему линейных уравнений и неравенств, которые есть не что иное, как аналитическая запись задачи на минимум (1.3). С помощью этих аналитических выражений разрабатываются алгоритмы и вычислительные процедуры поиска $p = G(\widehat{x})$ на множестве ограничений $M1$ и вектора оптимального решения $\widehat{x}$.

Алгоритмы «Наискорейший спуск» и «Вайт». Универсальный программный комплекс «Селектор» представляет собой функциональное единство нескольких алгоритмов. Основные вычислительные модули имеют такую последовательность:

1. Программа выбора начального приближения.
2. Алгоритм «Наискорейший спуск».
3. Алгоритм «Вайт».
4. Процедура «Селектор».

Программа выбора начального приближения заслуживает отдельной публикации. Она основана на стандартном алгоритме линейного программирования с использованием двойственных решений и специфики задач физико-химического моделирования.

С помощью процедуры «Селектор» производится проверка выполнения условий Куна — Таккера. Если они выполняются с учетом конечной точности машинных вычислений и неустранимой до конца рассогласованности входных термодинамических данных — задача решена. Если нет — происходит следующий итерационный цикл. Циклы продолжаются до тех пор, пока не выполняются условия Куна — Таккера или не будет установлена недопустимая величина рассогласованности используемых термодинамических данных. Процедура «Селектор» может выявить и неправильную постановку самой физико-химической задачи.

Остальными звеньями программного комплекса «Селектор» являются алгоритмы «Наискорейший спуск» и «Вайт». Их описание, структура и сопряжение даны в работах [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Казьмин и др., 1975; Карпов, 1981].

Во всех предыдущих публикациях приведены схематизированные варианты без точного представления ключевых аналитических выражений, связанных с асимметричностью термодинамических характеристик зависимых компонентов водного раствора — подмножества S_w^0. У нас есть все основания считать, что безуспешные, хотя и настойчивые попытки повторно, без непосредственной помощи авторов, реализовать алгоритмы «Наискорейший спуск» и «Вайт» в надежные эксплуатационные программы, помимо ряда других «существенных деталей», как раз обусловлены неполнотой изложения в предыдущих публикациях теоретически строгих аналитических выражений, связанных с введением подмножества S_w^0. Исправим это упущение. Приведем ядро алгоритмов «Наискорейший спуск» и «Вайт», т. е. системы итерационных уравнений с полной структурой подмножеств, в том числе подмножества S_w^0, представляющего зависимые компоненты мультисистемы, термодинамические характеристики которых имеют асимметричную систему отсчета. Остальные конструкции алгоритмов «Наискорейший спуск» и «Вайт» опускаем, они достаточно подробно описаны в работах [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Казьмин и др., 1975; Карпов, 1981].

Расчет начинаем с некоторого начального приближения y_j, $j \in J$ к $\widehat{x}_j$, $j \in J$. Начальное приближение выбирается специальной программой, о которой говорилось выше, или задается исследователем по определенным несложным правилам. Чтобы найти следующее приближение, разлагаем $G(x)$ в ряд Тейлора до второго члена и формируем систему итерационных уравнений размерности $n + n(\Phi_J)$, причем $n(\Phi_J) \leqslant n$.

$$\left[\begin{array}{c|c} r_{ik} & N_i^{\beta} \\ \hline N_k^{\alpha} & 0 \end{array}\right] \left[\begin{array}{c} u_k \\ \hline U_{\beta} \end{array}\right] = \left[\begin{array}{c} \sum\limits_j a_{ij} f_j + c_i \\ \hline \sum\limits_j f_j \end{array}\right], \qquad (1.4)$$

$i, k = \overline{1, n}$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_J$; $j \in l_\beta$, $\beta \in \Phi_J$. В системе (1.4): $U_\beta = (X_\beta/Y_\beta) - 1$; $r_{ik} = \sum\limits_j a_{ij}a_{kj}y_j + a_{kj_w}A_1\left(N_i^w - a_{ij_w}Y_w\right)$, где $A_1 = \dfrac{y_{j_w}\left(Y_w + y_{j_w}\right)}{Y_w^2 - y_{j_w}^2 + y_{j_w}Y_w}$; $c_i = b_i - \sum\limits_j a_{ij}y_j$, $j \in J$; $f_j = v_j y_j$, $j \in J$, где $v_j = c_j + \ln(y_j/Y_\alpha)$, $j \in L \setminus S_w$; $v_j = c_j + \ln(y_j/Y_w) - \ln\left(y_{j_w}/Y_w\right) - y_{j_w}/Y_w + 1 + A_1 v_{j_w}$, $j \in S_w^0$; $v_{j_w} = \left(c_{j_w} + \ln\left(y_{j_w}/Y_w\right) - Y_w/y_{j_w} + y_{j_w}/Y_w + 2\right)/A_2$, $j = j_w$, где $A_2 = Y_w/y_{j_w} - y_{j_w}/Y_w + 1$; $N_i^\alpha = \sum\limits_j a_{ij}y_j$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_J$.

С помощью «Наискорейшего спуска» находятся приближения u_i и X_α, с которых начинается итерационный цикл в алгоритме «Вайт». Система итерационных уравнений Ньютона алгоритма «Вайт» с зависимыми компонентами подмножества S_w^0 будет иметь вид:

$$\left[\begin{array}{c|c} r_{ik} & Z_i^\beta \\ \hline N_k^\alpha & M_{\alpha\beta} \end{array}\right] \left[\begin{array}{c} \Delta u_k \\ \hline \Delta X_\beta \end{array}\right] = \left[\begin{array}{c} c_i \\ \hline c_\alpha \end{array}\right] \begin{array}{l} i, k = \overline{1, n} \\ \alpha, \beta \in \Phi_J. \end{array} \tag{1.5}$$

Раскроем точные аналитические выражения системы (1.5), в которой Δu_k и ΔX_β — итерационные поправки к u_k и X_β: $z_i^\beta = \sum\limits_j a_{ij}(x_j/X_\alpha)$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_J$; $M_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}\left(\sum\limits_j (x_j/X_\alpha) - 1\right)$, $\alpha, \beta \in \Phi_J$; где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера; $N_k^\alpha = \sum\limits_j a_{kj}x_j$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_J$, $\alpha \neq w$; $N_k^w = \sum\limits_j a_{kj}x_j + A_3 a_{kj_w}\left(x_{j_w} + \sum\limits_j x_j\left(1 + x_{j_w}/X_w\right)\right)$, $j \in S_w^0$, $\alpha = w$, где $A_3 = x_{j_w}X_w \Big/ \left(X_w^2 + X_w x_{j_w} - x_{j_w}^2\right)$; $r_{ik} = B_1 + B_2 + B_3$, где $B_1 = \sum\limits_j a_{ij}a_{kj}x_j$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_J$, $j \neq j_w$; $B_2 = A_3 \sum\limits_j a_{kj_w}a_{ij}x_j\left(1 + x_{j_w}/X_w\right)$, $j \in S_w^0$; $B_3 = A_3 a_{kj_w}a_{ij_w}x_{j_w}$; $c_i = b_i - \sum\limits_j a_{ij}x_j$, $j \in J$; $c_\alpha = X_\alpha - \sum\limits_j x_j$, $j \in l_\alpha$, $\alpha \in \Phi_J$.

В какой степени на сходимость алгоритмов влияет строгий учет добавочного члена G_6 в функции (1.1) на всех этапах вычислительных процедур в программном комплексе «Селектор»? Для ответа на этот принципиальный вопрос были выполнены специальные экспериментальные исследования. В первом варианте программного комплекса «Селектор» добавочные члены в аналитических выражениях, связанных с дифференцированием G_6, были опущены за исключением некоторых операций, без которых невозможно добиться сходимости решения. В другом варианте «Селектора» во всех формулах точно учитывались все добавочные члены и выражения, характеризующие специфику подмножества S_w^0.

Экспериментальное сравнение проводилось на большом количестве физико-химических моделей: обработка экспериментальных данных по растворимости пирита в гидротермальных условиях в интервале 100—300°С, изучение процессов образования зональности в месторождениях латеритных бокситов, расчет эволюции глобальной резервуарной системы «атмосфера — океан — взаимодействующая с океаном и атмосферой верхняя часть атмосферы», модели выщелачивания и др. Размерность мультисистем была различной: число зависимых компонентов от 40 до 220 с числом фаз от 20 до 60. Во всех моделях присутствовали водный раствор электролита, газовая смесь, однокомпонентные фазы и фазы в виде твердых растворов.

В простых моделях упрощенный вариант «Селектора» сходился обычно на одну-две итерации быстрее, но всегда решение получалось менее точным, хотя различие практически незначимо. В более сложных моделях, когда число зависимых компонентов превышает 100, а такие модели являются наиболее распространенными в научных и практических исследованиях, теоретически точный вариант «Селектора» оказывается безусловно предпочтительнее. Хотя число итераций в «Наискорейшем спуске» может оказаться на одну-две больше, но зато переход к алгоритму «Вайт» получается с лучшими приближениями по u_i и X_α, что в целом намного улучшает сходимость и время счета.

Существенным и, быть может, решающим обстоятельством является следующее. Многолетние усилия по разработке эксплуатационной программы автоматического выбора начального приближения приносили лишь частные решения. Включение в качестве фазы водного раствора электролита ставило дополнительные трудности. Программа оказывалась громоздкой и давала сбои в отдельных задачах. Задача была успешно решена лишь после того, как на всех стадиях алгоритма выбора начального приближения и его программной реализации были строго учтены осложняющие детали, вносимые независимыми компонентами мультисистемы с асимметричной системой отсчета эмпирических изобарно-изотермических потенциалов образования из простых веществ.

§ 2. ВЫПУКЛОСТЬ ПРИВЕДЕННОГО ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА С АСИММЕТРИЧНОЙ ШКАЛОЙ ОТСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Г. И. Лашкевич [1982] доказала выпуклость приведенного изобарно-изотермического потенциала многофазных систем:

$$G(x) = \sum_j c_j x_j + \sum_j x_j \ln x_j / X_\alpha,\ j \in l_\alpha,\ \alpha \in \Phi, \qquad (2.1)$$

где $c_j = \text{const}$; x_j — количество молей компонента j в системе; $\Phi = \{1, \ldots, \alpha, \ldots, n(\Phi)\}$ и l_α —множество индексов фаз и компонентов в фазе α соответственно. Здесь предполагается, что стандартные состояния индивидуальных веществ выбраны в симметричной системе сравнения $X_\alpha = \sum\limits_j x_j$, $j \in l_\alpha$.

Включая в мультисистему водный раствор электролита, необходимо привести термодинамические свойства компонентов водного раствора, твердых фаз и газов к единому отсчетному состоянию. Это связано с тем, что стандартные состояния компонентов водного раствора электролита выбираются в асимметричной системе сравнения [Кокотов, Пасечник, 1970]. Энергия Гиббса системы с участием водного раствора электролита приобретает вид

$$G(x) = \sum_j c_j x_j + \sum_j x_j \ln x_j / X_\alpha + \sum_i x_i \left(\ln 55{,}51 - \ln x_{j_w}/X_w\right),$$
$$j \in l_\alpha,\ \alpha \in \Phi,\ i \in S_w^0. \qquad (2.2)$$

Здесь $c_j = g_j/RT + \ln \gamma_j = \text{const}$, g_j — изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) одного моля компонента j при температуре T К, давлении P бар и соответствующем выборе стандартного состояния для коэффициентов активности γ_j этого же компонента ($\gamma_j = \text{const}$), R — универсальная газовая постоянная, S_w^0 — множество индексов компонентов водного раствора без растворителя — воды, имеющего фиксированный индекс j_w; $X_w = \sum\limits_i x_i$, $i \in$ $\in S_w^0$; $S_w = S_w^0 \cup j_w$.

Функция (2.2) выпукла. Доказательство проведем рассмотрением свойств квадратичной формы, порождаемой вторым дифференциалом функции $G(x)$. Матрица A вторых частных производных имеет вид клеточной матрицы:

$$A = \begin{bmatrix} A_1 & & & 0 \\ & A_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & A_{n(\Phi)} \end{bmatrix}$$

$$A_\alpha = \begin{bmatrix} \dfrac{X_\alpha - x_{l_{\alpha-1}} + 1}{X_\alpha x_{l_{\alpha-1}} + 1} & -\dfrac{1}{X_\alpha} & \cdots & -\dfrac{1}{X_\alpha} \\ -\dfrac{1}{X_\alpha} & \dfrac{X_\alpha - x_{l_{\alpha-1}} + 2}{X_\alpha x_{l_{\alpha-1}} + 2} & \cdots & -\dfrac{1}{X_\alpha} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ -\dfrac{1}{X_\alpha} & -\dfrac{1}{X_\alpha} & \cdots & \dfrac{X_\alpha - x_{l_\alpha}}{X_\alpha x_{l_\alpha}} \end{bmatrix}$$
$$\alpha \neq w$$

$$A_w = \begin{bmatrix} \frac{X_w^2 + x_1 x_{j_w}}{X_w^2 x_1} & \frac{x_{j_w}}{X_w^2} & \dots & \frac{x_{j_w}}{X_w^2} & \frac{x_{j_w}^2 - X_w^2 - X_w x_{j_w}}{X_w^2 x_{j_w}} \\ \frac{x_{j_w}}{X_w^2} & \frac{X_w^2 + x_2 x_{j_w}}{X_w^2 x_2} & \dots & \frac{x_{j_w}}{X_w^2} & \frac{x_{j_w}^2 - X_w^2 - X_w x_{j_w}}{X_w^2 x_{j_w}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{x_{j_w}}{X_w^2} & \frac{x_{j_w}}{X_w^2} & \dots & \frac{X_w^2 + x_{l_1-1} x_{j_w}}{X_w^2 x_{l_1-1}} & \frac{x_{j_w}^2 - X_w^2 - X_w x_{j_w}}{X_w^2 x_{j_w}} \\ \frac{x_{j_w}^2 - X_w^2 - X_w - x_{j_w}}{X_w^2 x_{j_w}} & \frac{x_{j_w}^2 - X_w^2 - X_w x_{j_w}}{X_w^2 x_{j_w}} & \dots & \frac{x_{j_w}^2 - X_w^2 - X_w x_{j_w}}{X_w^2 x_{j_w}} & \frac{X_w^3 - x_{j_w}^3 - 2x_{j_w}^2 X_w}{X_w^2 x_{j_w}^2} \end{bmatrix}$$

Рассмотрим главные миноры Δ_k^α каждой из клеточных матриц A, учитывая, что $x_j \geqslant 0$, $j \in L_S$, $L_S = \{j | j \in l_\alpha, (x_j > 0 \wedge \bigwedge X_\alpha > 0) (x_j = 0 \wedge X_\alpha = 0)\}$:

$$\Delta_k^w = \begin{cases} \dfrac{X_w^2 + x_{j_w} \sum\limits_{i=1}^{k} x_i}{X_w^2 \prod\limits_{i=1}^{k} x_i}, & k < w \\ \dfrac{\sum\limits_{i \in S_w} x_i - X_w}{x_{j_w}^2 X_w^2 \prod\limits_{i \in S_w} x_i}, & k = w \end{cases} \qquad \Delta_k^\alpha = \frac{X_\alpha - \sum\limits_{i=l_{\alpha-1}+1}^{l_{\alpha-1}+k} x_i}{\prod\limits_{i=l_{\alpha-1}+1}^{l_{\alpha-1}+k} x_i}, \quad \alpha \neq w.$$

Главные миноры $\Delta_k^\alpha > 0$, если порядок минора меньше размерности клетки, равной количеству компонентов в фазе α ($k < n(l_\alpha)$), если же $k = n(l_\alpha)$, то $\Delta_k^\alpha = 0$. Из неотрицательности Δ_k^α и структуры матрицы A следует неотрицательность всех ее главных миноров (первые $n(l_1) - 1$ миноров положительны, а все последующие нулевые). Согласно критерию Сильвестра, квадратичная форма, матрицей которой является гессиан функции $G(x)$, положительно полуопределена, следовательно, функция $G(x)$ выпукла.

Часто коэффициенты активности компонентов приходится рассчитывать в процессе поиска равновесного состава системы. Для расчета коэффициентов активности компонентов водного раствора предлагается использовать модифицированную формулу Дебая — Хюккеля [Folkman, Shapiro, 1969]:

$$\lg \gamma_j = -\frac{Az_j^2\sqrt{I}}{1+\overset{\circ}{a}_j B\sqrt{I}} + B'I, \qquad (2.3)$$

где z_j — заряд компонента j; A, B — характеристические параметры Дебая — Хюккеля; $\overset{\circ}{a}_j$ — эффективные параметры компонента j; B' — параметр опорного электролита $H_2O + NaCl$; I — ионная сила, $I = 1/2 \sum_j z_j^2 \frac{x_j}{x_{j_w}} 55{,}51, \quad j \in S_w^0$.

Расчет γ_j производится с запаздыванием на одну итерацию, т. е. на каждой итерации минимизируется функция $G(x)$ с γ_j, вычисленными по x_j предыдущей итерации. Сходимость итеративного процесса такого рода доказана И. Фолкманом и Н. Шапиро, если функция $G(x)$ выпукла, когда $\gamma_j = \gamma_j(x)$ и $x_j > 0$. Можно также показать, что теоремы справедливы и в случае $x_j \geqslant 0$, $j \in L_S$.

Рассмотрим функцию $f(x) = \sum_i x_i \ln \gamma_i(x), \quad i \in S_w^0$, где γ_i рассчитываются по формуле (2.3). Главный минор второго порядка матрицы вторых частных производных функции $f(x)$

$$\Delta_2 = -\frac{55{,}51^2}{x_{j_w}^2}\left[\frac{Az_1^2z_2^2}{4\sqrt{I}}\left(\frac{1}{(1+\overset{\circ}{a}_2 B\sqrt{I})^2} - \frac{1}{(1+\overset{\circ}{a}_1 B\sqrt{I})^2}\right) - B'\frac{z_1^2 - z_2^2}{2}\right]^2$$

отрицателен, если $z_1^2 + z_2^2 \neq 0$, а значит функция $f(x)$ не является выпуклой. Но если баланс масс выполняется с достаточной точностью на каждом шаге итерации, то $I \approx \text{const}$. Тогда функция $f(x)$ линейна, и выпуклость $G(x)$ не нарушается.

§ 3. О НЕКОТОРЫХ ОШИБКАХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ЭВМ

Об ошибочном толковании условий равновесия гетерогенных мультисистем как условий Куна — Таккера. Недавно Ю. В. Шваровым [1981а, б, 1982] высказан ряд соображений относительно условий равновесия мультисистем как условий Куна — Таккера.

Начнем с утверждения Ю. В. Шварова о том, что условия Куна — Таккера не являются условиями равновесия мультисистем, поскольку частные производные приведенной свободной энергии Гиббса по зависимым компонентам могут претерпевать разрыв второго рода. Но применение теоремы Куна — Таккера к выпуклым функциям, а именно такой функцией является потенциал Гиббса или изобарно-изотермический потенциал мультисистемы, *не требует ее дифференцируемости.* Достаточно, что G — выпукло, а ограничения — ограниченное многогранное множество (многогранник) — представлены системой уравнений баланса масс. Этот принципиальный вопрос специально подчеркивается в наших публикациях [Карпов и др., 1971; Карпов, 1981]. Тот факт, что еще не разработаны эффективные численные методы прямой минимизации свободной энергии с ограничивающими условиями,

заданными в виде уравнений баланса масс мультисистемы, не дает каких-либо оснований отвергать глобальный критерий равновесия, определяемый условиями Куна — Таккера в недифференциальной формулировке. В то же время работы в области совершенствования вычислительных методов минимизации без дифференцирования продвигаются столь успешно, что уже в недалеком будущем окажется возможным их применение и в задачах поиска равновесного состава мультисистем.

Если говорить о дифференциальной формулировке теоремы Куна — Таккера, с помощью которой были выведены явные аналитические выражения, лежащие в основе эксплуатационных алгоритмов и программ, то следует подчеркнуть принципиальный характер вводимого ограничения — специального подмножества L_S [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов, 1981]. Это ограничение разрешает проблему формулировки задач физико-химического моделирования на ЭВМ в виде дифференциальных условий Куна — Таккера, и его введение вполне понятно. Когда теорема Куна — Таккера в дифференциальной форме применяется к гетерогенным мультисистемам, то должны быть предусмотрены те моменты, которые связаны с осложнениями, возникающими в аналитических выражениях из-за специфических особенностей физико-химических моделей.

Во всех наших выводах дифференциальная форма условий Куна — Таккера жестко ограничена требованием дифференцируемости функции Лагранжа по зависимым компонентам x_j, где индекс j принадлежит подмножеству L_S! Это та самая «мелочь», благодаря которой была открыта практическая возможность создания эксплуатационного алгоритма и программы минимизации энергии Гиббса в мультисистемах. Вводя подмножество L_S и тем самым не нарушая истинного смысла гиббсовской теории гетерогенного равновесия, мы в то же время исключаем возможность появления частных производных, равных минус бесконечности ($\ln 0 = -\infty$), иначе говоря, блокируем разрывы второго рода элементарных функций.

Интересно, что сам Ю. В. Шваров в неявной форме использует введенное нами ограничение в своей статье (см. формулу 5 статьи Ю. В. Шварова [1981б]). В этой формуле, если быть до конца точным, следовало бы указать, что дифференцирование производится по x_j, где $j \in L_S$. Без этого формула 5 весьма приблизительна.

Теперь коснемся критерия f_α, используемого в алгоритме «Селектор». Если строго учитывать указанные ограничения и определения [Карпов, 1981], то из неположительности f_α как раз следует неположительность f_j, $j \in L_S$. Это проверяется элементарными выкладками. Ко всему следует добавить, что критерий f_α после эквивалентной пересимволировки использует Ю. В. Шваров.

К расчету возможного минерального состава поверхности планеты Венера. Недавно вновь была получена [Ходаковский и

др., 1978; Шваров, 1978] прогнозная оценка минерального состава поверхности Венеры методами математического программирования, выполненная впервые И. К. Карповым и др. [1971]. Сейчас отметим ряд моментов, имеющих принципиальное значение, а на сопоставлении результатов остановимся позже.

Поступление новой информации в результате наземных астрономических наблюдений и с автоматических межпланетных станций, непрерывное расширение фонда термодинамической информации и ее уточнение как методами термохимии, так и путем математической обработки данных экспериментальной петрологии, развитие методов оптимального согласования и корректировки термодинамических данных — все это приводит к необходимости периодического пересмотра старых моделей. Существенное значение имеют постоянное совершенствование самих методов физико-химического моделирования на ЭВМ методами математического программирования, повышение эффективности и сервисности алгоритмического и программного обеспечения, создание универсальных трансляторов, усовершенствование алгоритмических языков программирования и, наконец, появление машин нового поколения с большой емкостью оперативной памяти, с высоким качеством и комплектностью периферийных устройств и быстродействием, на порядки превышающем скорость вычислений ЭВМ старого поколения.

Признавая необходимость периодической ревизии старых моделей, мы вынуждены высказать серьезные замечания и возражения, причем некоторые возражения имеют принципиальный характер. Речь идет об исключительно актуальной проблеме корректного и эффективного применения математического программирования к широкому кругу физико-химических задач геохимии, которые после работ геохимиков Иркутского научного центра СО АН СССР начинают получать все большее и большее распространение в геохимии и петрологии, в том числе и в прикладных работах. Наши замечания и возражения сводятся к следующему.

1. Начнем с утверждения И. Л. Ходаковского и его соавторов [1978] о том, что результаты первой прогнозной оценки (уровень 0 км) обесценены из-за завышения содержания кислорода в атмосфере Венеры (0,1%). В первой прогнозной модели авторы исходили из тех оценок содержания кислорода и других газов (CO_2, N_2, H_2O), которые были известны к тому времени [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976]. Там же приводится соответствующая ссылка на первоисточник. Предварительный расчет методом минимизации свободной энергии гомогенной газовой фазы показал [Карпов, Киселев, Летников, 1976, табл. 13, с. 220], что компонентный состав газов атмосферы Венеры термодинамически хорошо согласуется с исходными величинами первоисточника. Понятно, что эти цифры и цифры И. Л. Ходаковского и соавторов нельзя рассматривать как окончательные. В дальнейшем они будут уточняться. Исходные предпосылки первой модели вполне соответствовали тому уровню знаний о составе атмосферы Венеры, который был достигнут к 1971 г.

2. Теперь обратимся к вопросу о неопределенности входных термодинамических данных. Ясно, что по сравнению с входными данными первоначального расчета минерального состава почвы планеты Венера [Карпов и др., 1971] в настоящее время имеются новые более надежные данные по термодинамическим свойствам минералов, вопросам получения которых посвящены главы 2 и 3.

И. Л. Ходаковский с соавторами проводят свои расчеты с использованием «...согласованных термодинамических свойств минералов, полученных в результате анализа существующих в настоящее время данных по термохимии и равновесиям реакций разложения, гидратации и карбонатизации» [Ходаковский и др., 1978, с. 1822]. Но их происхождение неизвестно, а действительная точность термодинамических данных И. Л. Ходаковского и соавторов явно преувеличена, что с максимальной наглядностью продемонстрировано в главе 3. Здесь же особо отметим термодинамические свойства глаукофана — минерала высоких давлений, систематически выпадающего почти во всех решениях модели И. Л. Ходаковского и соавторов. В недавно опубликованной работе [Лихойдов и др., 1982], посвященной определению термодинамических свойств глаукофана, И. Л. Ходаковский разъясняет, что $\Delta G^0_{f,T}$ глаукофана, используемое в расчете минерального состава поверхности Венеры [Ходаковский и др., 1978], было взято из работы [Карпов и др., 1971], и только поэтому в P, T-условиях поверхности Венеры устойчивой фазой является глаукофан. Но это утверждение ошибочно само по себе, независимо от других ошибочных заключений, и может ввести в заблуждение читателя, не взявшего на себя труд его проверить (см. табл. 1).

Во-первых, согласно [Карпов и др., 1971, табл. 3] $\Delta G^0_{f,670} =$ $= -10409{,}3$ кДж/моль, а с учетом поправки [Карпов и др., 1971, с. 141] $\Delta G^0_{f,670} = -10325{,}6$ кДж/моль, тогда как И. Л. Ходаковский с соавторами [1978, табл. 3] используют величину $\Delta G^0_{f,670} = -10370{,}8$ кДж/моль.

Во-вторых, в работе [Карпов и др., 1971, с. 141] прямо указано, что в расчетах минеральных равновесий нельзя использовать термодинамические свойства глаукофана из табл. 3 и отмечается, что g^0_T глаукофана из табл. 3 занижено примерно на 20 ккал/моль. Там же по двойственному решению одной из моделей минералообразования сделана оценка g_T глаукофана при 200°С и 8 кбар ($-11146 \div -11150$ кДж/моль), которая подтвердилась современными рекомендациями. Так, по данным Г. Г. Лихойдова и др. [1982] находим значение g_T (200°С, 8 кбар) —11141 кДж/моль, по нашим данным (табл. 2) —11141,6 кДж/моль. Великолепная сходимость с оценкой 1971 г.!

3. Как и в первой прогнозной оценке [Карпов и др., 1971], все фазы мультисистемы у И. Л. Ходаковского и др. [1978] — однокомпонентные фазы. Подобное упрощение, оправданное в какой-то мере в модели 1971 г., уже не соответствует современному уровню алгоритмического и программного обеспечения задач

физико-химического моделирования, решаемых методами математического программирования.

Нельзя согласиться с тем, что введение фаз-растворов не внесло бы заметного уточнения решений, даже если принять модели идеального смешения. Величина этой поправки вполне сопоставима с погрешностями отдельных фаз мультисистемы. Но дело не только в погрешностях. Гранаты, амфиболы, пироксены, оливины, полевые шпаты, слюды и эпидоты — это, как убедительно доказано многочисленными петрологическими исследованиями, не однокомпонентные фазы, а фазы — твердые растворы. Естественно, что фиксированная стехиометрия однокомпонентных фаз искажает истинное соотношение минералов в равновесных парагенезисах, общее число которых жестко ограничено уравнением баланса масс — число однокомпонентных фаз равно числу инертных компонентов. Это серьезный недостаток линейных моделей, прилагаемых к сложным природным минеральным мультисистемам. Модели мультисистем с фазами-растворами лучше адаптируются к уравнению баланса масс и позволяют получать в решении значительно большее число миналов, намного превышающее число независимых инертных компонентов мультисистемы, что означает лучшую адекватность физико-химической модели относительно природных минеральных парагенезисов.

4. С методологической точки зрения исключительно важен вопрос, связанный с неопределенностью исходных термодинамических данных. В настоящее время можно принять положение, что в некоторых задачах физико-химического моделирования на ЭВМ принципиально нельзя получить строго определенного решения. В той или иной степени исходная термодинамическая информация всегда будет иметь неустранимую до конца погрешность. Однако, как было показано в 1971 г. [Карпов и др., 1971], применение математического программирования и ЭВМ открывает новые, недоступные другим методам, возможности более эффективного использования термодинамических данных с объективно существующими интервалами их неопределенности. Неполная детерминированность термодинамических характеристик индивидуальных веществ объективно не позволяет получить однозначного оптимального решения. Но зато вполне реально получение в особо ответственных задачах с большой неопределенностью термодинамических данных *надежной оценки степени влияния неопределенности входной информации на неопределенность искомой*. Это — до сих пор в должной мере неосознанная и чрезвычайно важная качественно новая особенность изучения физико-химических моделей на ЭВМ методами математического программирования в условиях неполноты и неопределенности исходных термодинамических данных, особенность, позволяющая делать выводы о *самой степени достоверности решений в рамках принятых ограничений*. При выводе используются статистический анализ структуры зоны неопределенности решений и неформальные соображения специалиста-геохимика и петролога. Исследование зоны не-

определенности решений позволяет скорректировать постановку модели, внести в нее уточнения и исправления, т. е. улучшение модели производится в диалоговом режиме «геохимик — ЭВМ».

Если зона неопределенности и структура решений достаточно детерминированы, несмотря на большой разброс входных термодинамических характеристик минералов, геохимические выводы и следствия из физико-химической модели могут быть сделаны с большой степенью надежности. В противном случае интерпретация решений может быть сделана только с той степенью обоснованности, которая объективно вытекает из уровня неопределенности решений задачи физико-химического моделирования на ЭВМ.

Существование неустранимой зоны неопределенности решений означает, что вместо единственного решения мы получаем целую совокупность оптимальных решений. Принцип неопределенности уточняет *назначение и цели построения и изучения физико-химических моделей на ЭВМ методами математического программирования*. В задачах с большой неопределенностью решений физико-химическое моделирование на ЭВМ приходится рассматривать не только как средство принятия окончательных выводов, *а как способ выявления и изучения возможных вариантов полученных решений*. Совсем не обязательно, что большие погрешности входных термодинамических данных приводят и к большой неопределенности решений. Однако это заключение можно сделать только после проведения на ЭВМ специального анализа, о котором мы скажем ниже.

Неустранимая до конца погрешность термодинамических данных нисколько не умаляет громадного значения и роли физико-химического моделирования на ЭВМ методами математического программирования. Напротив, оно оказывается незаменимым инструментом объективной проверки надежности и достоверности наших геохимических выводов и заключений в условиях неполноты и неопределенности термодинамических данных, существующих в настоящее время.

Характерной особенностью задач физико-химического моделирования на ЭВМ является закономерное уменьшение влияния относительных погрешностей входных данных на структуру оптимальных решений при увеличении размерности модели и ее сложности. Это эмпирическое свойство интуитивно вытекает из действия закона больших чисел. Большие и сложные модели оказываются более устойчивыми и меньше реагируют на те возмущения извне, которые связаны с варьированием термодинамических данных в диапазоне их потенциально возможных значений.

Процедура выявления воздействия неопределенности входных данных на искомые производится путем статистического или равномерного зондирования термодинамических характеристик, заданных не в виде точных величин, а в виде интервалов их возможных погрешностей. Представительное число испытаний в каждой конкретной модели определяется эмпирически. Число реализаций принимается таким, когда дальнейшее их увеличение уже не

изменяет структуру оптимальных решений. Стратегия зондирования зависит от качества и надежности той термодинамической информации, которой мы располагаем, возможности хотя бы приблизительно сделать вывод о законе распределения ошибок элементов входных данных и их коррелированности. Самой осторожной и в то же время математически наиболее корректной, а в вычислительном отношении чрезвычайно экономной, стратегией, когда известны только диапазоны возможной неопределенности термодинамических данных и каждый элемент входной информации физико-химической модели рассматривается как независимая случайная величина, будет равномерное зондирование по алгоритму Б. И. Белова и др. [1973]. В этой стратегии можно учесть и корреляционные связи элементов входной информации.

И. Л. Ходаковский с соавторами [1978], повторив постановку первой модели в упрощенном виде, не сделали самого главного, что было реализовано в 1971 г.,— не исследовали влияние неопределенности термодинамических данных на неопределенность получаемых результатов, совершенно обязательное в такой ответственной задаче, как моделирование минерального состава поверхности Венеры. Это принципиальный недостаток, являющийся в методическом отношении шагом назад даже по сравнению с прогнозной оценкой в первой модели [Карпов и др., 1971]. Три решения с нижней и верхней границами и средними значениями входных термодинамических данных, которыми ограничились И. Л. Ходаковский и соавторы, не дают представления о действительной структуре неопределенности решений, связанной с неопределенностью термодинамических данных. Наиболее вероятное решение могло бы быть совсем иным. Например, при 150 испытаниях по равномерному закону структура решений включала 11 различных парагенезисов, три из которых по вероятности сопоставимы друг с другом [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976].

Брать для изучения структуры решения верхние и нижние границы минералов мультисистемы не правомерно, поскольку это автоматически допускает принятие ошибочного предположения о полной коррелированности всех $\Delta G^0_{f,T}$. Верхняя и нижняя границы определяют только максимальное и минимальное значения минимизируемого термодинамического потенциала [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976, с. 33], но не дают ответа на вопрос о том, как зависит область решения от вариаций значений $\Delta G^0_{f,T}$ в диапазоне принятых ограничений.

Наши замечания можно оценивать как конструктивные положения в дальнейшей работе по прогнозной оценке минерального состава поверхности Венеры. А такие оценки повторяются [Ходаковский и др., 1979] и будут периодически повторяться. Поэтому результаты изучения физико-химической модели минерального состава почвы Венеры [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976; Ходаковский и др., 1978] следует рассматривать как предпосылку выдвижения гипотезы, требующей обязательной дополнительной

проверки с учетом тех достижений в области физико-химического моделирования процессов природного минералообразования, которое достигнуто на сегодняшний день.

5. Специально коснемся вопроса программного обеспечения, используемого в физико-химической модели минерального состава почвы Венеры [Шваров, 1978]. Эффективность алгоритмического и программного обеспечения — проблема сложная и специальная, требующая тщательной экспериментальной проверки на эталонных тестах в сопоставимых условиях. Дело в том, что любой алгоритм решения задачи химического равновесия в мультисистемах, пусть даже с недоказанной теоретической сходимостью, но в эксплуатации оказавшийся эффективным и надежным, должен так или иначе опираться на необходимые и достаточные условия равновесия в мультисистемах — условия Куна — Таккера [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов, 1981]. Их выполнение дает единственный критерий суждения о решении.

Рассматривая вопрос о расчете равновесия в открытых, по Д. С. Коржинскому, мультисистемах методами математического программирования, причем для частного случая линейных моделей, Ю. В. Шваров [1978] почему-то умалчивает о ранее выведенной в явном аналитическом виде постановке задачи минимизации потенциала Коржинского применительно к задачам физико-химического моделирования как задачам выпуклого программирования [Карпов, 1972; Карпов, Киселев, Летников, 1971; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Кашик, Карпов, 1978]. Если производится расчет в открытых, по Д. С. Коржинскому, мультисистемах частного типа «собственно открытая мультисистема — окружающий ее резервуар неизменного состава» и с неизменными химическими потенциалами независимых и зависимых компонентов, то возможны два способа решения. Или минимизируется потенциал $G(x)$, включающий собственно открытую мультисистему и такой большой объем резервуара, чтобы в конечном решении он оставался практически неизменным по составу и значениям химических потенциалов компонентов. Или минимизируется потенциал Коржинского $K(x)$ с обязательным выделением инертных и вполне подвижных компонентов:

$$\hat{x} = \arg\{\min\ K(x)/x \in M1\} \qquad p = K(\hat{x}), \tag{3.1}$$

где $K(x)$ — потенциал Коржинского, получаемый путем преобразования потенциала Гиббса $G(x)$: $K(x) = [v' - (u2'A2)]x = v'x - (u2'A2)x$. В последнем выражении и формуле (3.1) : v — m-мерный вектор, элемент которого v_j является химическим потенциалом зависимого компонента j в открытой мультисистеме; x—m-мерный вектор, элемент которого x_j обозначает число молей зависимого компонента j в открытой мультисистеме; $u2$—n_2-мерный вектор, элемент которого $(u2)_i$ обозначает химический потенциал вполне подвижного компонента i; $A2$— матрица $n_2 \times m$ с элементами a_{ij}, показывающими число молей вполне подвижного компо-

нента i в зависимом компоненте j открытой мультисистемы: $M1 = \{x/x \in E^m, A1\ x = b1, x \geqslant 0\}$, где E^m — m-мерное эвклидово пространство, $b1$ — n_1-мерный вектор исходного химического состава открытой мультисистемы, элемент которого $b1_i$ обозначает число молей инертного независимого компонента i в открытой мультисистеме; $A1$ — матрица $n_1 \times m$ с элементами a_{ij}, показывающими число молей инертного независимого компонента i в зависимом компоненте j открытой мультисистемы. Очевидно, что $G(x) = v'x$.

Формула (3.1) для частного случая открытых мультисистем «собственно открытая мультисистема — окружающий резервуар неизменного состава» с «жестким» требованием равенства химических потенциалов открытой мультисистемы с окружающим резервуаром (для действительных компонентов) была выведена применительно к задачам физико-химического моделирования как к задачам выпуклого программирования [Карпов и др., 1971]. Затем была выведена формула решения задачи перераспределения вещества в стационарной совокупности открытых мультисистем, соизмеримых между собой по размеру, т. е. когда все мультисистемы «равноправны» и в их совокупности нельзя выделить резервуар неизменного состава [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976].

Перераспределение вещества происходит в пределах всей совокупности или ее отдельных частей, и соблюдение равенства потенциалов в смежных мультисистемах уже необязательно. Наконец, исходя из общей модели стационарной совокупности мультисистем, сделан строгий математический вывод формулы (3.1) с использованием аппарата двойственности выпуклого программирования [Кашик, Карпов, 1978]. Там же рассматривается вопрос о предпочтительности минимизации потенциала $K(x)$ в зависимости от конкретных особенностей задач физико-химического моделирования.

В статье Ю. В. Шварова [1978] описывается процедура преобразования, которая, по его словам, дает возможность минимизацией потенциала $G(x)$ получить то же решение, что и минимизацией потенциала $K(x)$. Прежде всего преобразование ограничений в виде системы уравнений баланса масс, которое он выполняет со ссылкой на [Зуховицкий, Авдеева, 1967], неизбежно приводит к формуле (3.1). Следовательно, надо минимизировать потенциал $G(x)$ с выполнением тех требований, о которых говорилось выше, или минимизировать его преобразование — потенциал Коржинского $K(x)$. Третьего не дано. Ю. В. Шваров противоречит себе, отмечая, что преобразованная целевая функция «совпадает с потенциалом Коржинского». Она не должна совпадать, она просто *должна быть потенциалом Коржинского.*

Преобразование, которое сделал Ю. В. Шваров, вполне допустимо, но его результат — формула (3.1). Если в конечном итоге минимизируется потенциал $K(x)$, то все операции независимо от формы и последовательности преобразования $G(x)$ и соответственно системы уравнений баланса масс должны быть выполнены, чтобы прийти к формуле (3.1).

Таблица 1

Минеральный состав равновесного парагенезиса поверхности планеты Венера по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978, табл. 4, (0) км, с. 1826] и контрольный расчет (первичный субстрат — базальт): $P_{CO_2} = 97$ атм, $P_{H_2O} = 0{,}032$ атм, $\lg P_{CO_2} = -2{,}31$

Минерал	Ходаковский и др., 1978		Контрольный расчет	
	об. %	моль	об. %	моль
Магнетит	1,93	0,04335	—	—
Рутил	1,01	0,05372	0,97	0,05372
Герцинит	—	—	1,26	0,03214
Апатит	1,11	0,00348	1,06	0,00348
Мервинит	—	—	23,42	0,23413
Альмандин	4,98	0,0432	16,98	0,15376
Тремолит	0,1	0,00037	—	—
Эпидот	32,54	0,23376	—	—
Микроклин	11,06	0,10176	10,6	0,10176
Альбит	31,78	0,31713	30,45	0,31713
Клиноэнстатит	15,15	0,24071	4,77	0,07904
Кордиерит	—	—	10,16	0,04553
Тефроит	0,34	0,00699	0,34	0,00699
$G(x)$, Дж	—3685555		—3764165	
$K(x)$, Дж	—2287861		—2391102	

Далее, если используется вполне допустимое в варианте Ю. В. Шварова преобразование $G(x)$ в $K(x)$ с соответствующим преобразованием системы уравнений баланса масс, то численное подтверждение эквивалентности двух подходов — излишняя трата времени. Результаты будут совпадать при любом наборе вполне подвижных компонентов, включающих C, H и O, главное, чтобы они были термодинамически согласованы с равновесным составом резервуара. Если использовалась в конечном счете формула (3.1), то как бы она ни была выведена, численная проверка не нужна. Если же использовалось преобразование, только приводящее «к совпадению с потенциалом Коржинского», но не к потенциалу Коржинского, то численная проверка в том виде, как она сделана Ю. В. Шваровым, также не нужна, хотя результаты и могут совпадать. Здесь проявляется хорошо известное специалистам свойство задач линейного программирования: изменение в некоторых пределах линейной целевой функции может не изменить оптимального решения $\hat{x}$. Чтобы сделать полную проверку, нужно было выполнить такое же статистическое испытание входных данных, как и в первой модели, и сравнить всю структуру оптимальных решений.

Не сделав этой совершенно необходимой проверки, Ю. В. Шваров допустил ошибку в своей программе. Наш контрольный расчет показал, что расчеты в статье И. Л. Ходаковского и соавторов

[1978], выполненные по программе Ю. В. Шварова, ошибочны. Табл. 1, где сопоставляются эти расчеты, не требует пространных комментариев. Достаточно сравнить потенциалы $G(x)$ и $K(x)$ оптимальных решений. Очевидно, минеральный парагенезис в решении И. Л. Ходаковского и соавторов не является равновесным, поскольку при тех же входных данных существует решение с меньшими значениями $G(x)$ и $K(x)$. В контрольном примере, как и следовало ожидать, водосодержащие фазы отсутствуют.

Подводя итог рассмотренному, отметим, что любые неясности относительно применения потенциалов $G(x)$ и $K(x)$ в задачах физико-химического моделирования на ЭВМ вносят дополнительную путаницу в ключевое положение химической термодинамики природного минералообразования, сформулированное Д. С. Коржинским.

Глава 2

МОДЕЛЬ ОПТИМАЛЬНОГО СОГЛАСОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

В главе, после вступления и краткого исторического обзора, изложены принципы обработки на ЭВМ мировых данных экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии с целью получения минимальных по ошибке термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ. Построена детальная математическая модель эволюционной системы согласования, корректировки и расчета на ЭВМ термодинамических свойств минералов на основе единого подхода — приложения теории математического программирования. Рассмотрены вопросы точности термодинамических характеристик в эволюционной системе согласования, проведено сопоставление условий равновесия некоторых реакций минералообразования, рассчитанных по справочным и литературным термодинамическим данным, с высокоточными экспериментальными равновесными определениями. В заключение рассматривается общая стратегия получения оптимальных термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ.

§ 1. ПРОБЛЕМА ВХОДНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ НА ЭВМ

Входными количественными данными физико-химического моделирования на ЭВМ являются значения термодинамических свойств веществ, представляющих интерес в геохимии и петрологии. Проблема исходных термодинамических данных в геохимии и петрологии как будто бы не связана непосредственно с применением ЭВМ. Она существовала и до появления вычислительной техники. На самом деле это далеко не так. Систематическое использование

ЭВМ выдвигает новые специфические требования к исходной термодинамической информации, выполнение которых так же важно, как и разработка теории, алгоритмов и машинных программ.

Во-первых, требования к количеству и качеству входной информации непрерывно возрастают в связи с резким увеличением размерности и сложности задач, решаемых на ЭВМ; во-вторых, структура представления векторной термодинамической информации должна быть соответствующим образом стандартизирована и приспособлена к широкому использованию на ЭВМ; в-третьих, важнейшим качеством входной термодинамической информации должна быть ее надежность и минимально возможная неопределенность; в-четвертых, ЭВМ диктует необходимость совершенствования системы сбора, обработки, согласования, хранения, выдачи и оперативной перестройки фонда термодинамической информации.

Несомненно, улучшение качества исходной термодинамической информации — не единственный путь повышения надежности и достоверности физико-химического моделирования на ЭВМ, расширения его возможностей с точки зрения охвата более широкого круга задач геохимии и петрологии. Применение ЭВМ и математического программирования умножает возможности физико-химического моделирования как инструмента научных исследований за счет более полного, точного и детального отображения минеральных природных мультисистем в физико-химических моделях.

Есть еще один путь повышения качества и надежности физико-химического моделирования на ЭВМ — разработка методов и алгоритмов моделирования, учитывающих неполноту и неопределенность исходной информации. ЭВМ позволяют проводить расчеты в большом числе вариантов с изменяющимися входными данными, что дает возможность оценить влияние таких вариаций на конечные результаты расчетов [Карпов, Киселев, Летников, 1971, 1976; Anderson, 1976]. Постановка и решение задач физико-химического моделирования методами математического программирования открывает возможность введения в условия задачи входных данных не как точно фиксированных величин, а в виде интервалов их изменений, т. е. в виде ограничений—неравенств, характеризующих границы их неопределенности. Производя статистическое зондирование входных данных в диапазонах их возможных значений, мы можем определить влияние исходной информации на искомую. Анализ интервалов неопределенности решений позволяет объективно оценить степень неопределенности результатов расчета, выбрать из множества решений те варианты, которые имеют наилучшее статистическое, геохимическое и петрологическое обоснование.

Отмеченные возможности ЭВМ и математического программирования для более эффективного использования приближенной термодинамической информации не снимают остроты общей проблемы исходной термодинамической информации — количественной основы физико-химического моделирования природных про-

цессов минералообразования на ЭВМ. Геохимикам нужны разнообразные сведения о термодинамических свойствах природных соединений и связанных с ними веществ. Главное значение имеют термодинамические характеристики минералов: энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал, энтальпия, теплоемкость, мольный объем. Необходимы также сведения о термодинамических свойствах водных растворов при высоких температурах и давлениях, газов, расплавов и твердых растворов минералов.

В оценке общего состояния проблемы фактической основы физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ принципиальное научное значение имеет правильное выделение иерархической последовательности этапов построения единой системы термодинамических свойств веществ, используемых в геохимических и петрологических приложениях. Безусловно, термодинамические свойства самых разнообразных веществ важны и ценны в конкретных исследованиях, но, сообразуясь с реальными обстоятельствами, следует выделить в первую очередь ту группу веществ, которая является фундаментом всей системы термодинамических свойств веществ, представляющих интерес в геохимии и петрологии. Такой группой являются минералы. Во-первых, с помощью термодинамических свойств минералов можно успешно решать физико-химические задачи природного минералообразования, и, во-вторых, эта группа является отправной базой систематических исследований термодинамических свойств водных растворов, твердых растворов минералов и расплавов. Чтобы иметь возможность определить термодинамические свойства более сложных соединений, мы должны прежде всего хорошо знать термодинамические свойства составляющих их ингредиентов.

Термодинамические свойства минералов и связанных с ними веществ являются главным звеном в решении всей проблемы исходной термодинамической информации физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Но скорость накопления экспериментальных определений термодинамических свойств минералов недостаточно велика, хотя достижения в этой области очевидны [Holm, Kleppa, 1966, 1968; Holm e. a., 1967; Anderson, Kleppa, 1969; Charlu e. a., 1975, 1978, 1981; Newton, Charlu e. a., 1974, 1977, 1980; Newton, Thompson e. a., 1977; Newton, Wood e. a., 1981; Navrotsky, Coons, 1976; Navrotsky, 1977, 1979; Navrotsky e. a., 1980; Krupka, Robie e. a., 1979; Krupka, Kerrick e. a., 1979, 1980; Hemingway e. a., 1978, 1981; Perkins e. a., 1977, 1979, 1980; Топор и др., 1976, 1979; Ноггева и др., 1974; Киселева и др., 1978, 1979, 1980, 1981; Блинова, Киселева, 1982; Колесник и др., 1979, 1981; и др.].

Среди воможных путей решения этой задачи перспективна разработка различных эмпирических и полуэмпирических методов расчета. Такие методы, чтобы иметь практическую ценность, должны отвечать достаточно жестким требованиям к точности — ошибки определения по ним термодинамических констант того

круга веществ, который охватывается данным методом, должны иметь хотя бы элементарное статистическое обоснование. Дальнейшее совершенствование эмпирических и полуэмпирических методов должно идти по линии широкого использования ЭВМ, которые облегчают поиск и количественную оценку многофактных связей, существующих между термодинамическими свойствами минералов, их составом, структурой и типами химических связей.

Эмпирические и полуэмпирические методы не могут сейчас рассматриваться как основное средство решения проблемы входной термодинамической информации физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ. Нужен другой подход, который, опираясь на непосредственные экспериментальные определения, мог бы существенно увеличить число точных значений основных термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ.

В связи с быстрым развитием экспериментальной петрологии У. С. Файф с соавторами [1962] и Г. Рамберг [1957] выдвинули весьма плодотворную идею получения новых и корректировки старых термодинамических констант минералов путем термодинамической обработки экспериментальных данных по синтезу и разложению минералов. «...Из надежных экспериментальных фазовых диаграмм,— пишет У. С. Файф [1969],— мы можем получить очень точные термодинамические данные по минералам». Эта идея была затем практически использована в ряде конкретных петрологических исследований.

Последовательное термодинамическое обоснование этой идеи и первая попытка ее систематической реализации были осуществлены А. А. Маракушевым [1968]. Он приходит к следующему важному выводу. Определение физико-химических свойств минералов посредством термодинамической обработки точно установленных экспериментальных кривых дегидратации имеет преимущество в сравнении с обычным, во многих случаях неоправдавшим себя, термохимическим методом определения $\Delta H^0_{f,298}$ силикатов путем растворения их в кислотах. Аналогичный вывод делают Дж. Фишер, Дж. Черноски, Зен Е-ан, Дж. Хаас [Fisher, Zen, 1971; Zen, 1972, 1977; Zen, Chernosky, 1976; Haas, Fisher, 1976].

Логическим завершением положительного опыта извлечения термодинамических данных из экспериментально изученных реакций является выдвинутая нами [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1975, 1976] идея построения эволюционной системы согласования на ЭВМ термодинамических свойств минералов с мировыми данными экспериментальной петрологии. Под эволюционной подразумевается такая система, когда непрерывное поступление разнообразной термодинамической информации: термохимических определений, данных экспериментальной петрологии, новых более точных определений отдельных термодинамических характеристик минералов полуэмпирическими методами, пересмотр и уточнение старых результатов — позволяет непрерывно корректировать термодинамические характеристики минералов всей системы

путем периодических пересчетов в объеме всей системы или ее отдельных подсистем. Эволюционная система помогает избежать рассогласованности в термодинамической информации (термодинамических характеристик минералов и условий равновесия реакций минералообразования), получаемой различными методами в различных лабораториях.

Такое решение проблемы исходной термодинамической информации в физико-химическом моделировании природных процессов минералообразования на ЭВМ представляется в настоящее время единственно правильным. Практикуемое сейчас согласование по отдельным реакциям минералообразования не решает, конечно, проблемы в целом. Во-первых, многие минералы обычно участвуют не в одной реакции, изученной экспериментально. Эволюционная система согласования — это совокупность экспериментально изученных реакций, связанных друг с другом в единую термодинамическую конструкцию участием одного и того же минерала или минералов по крайней мере в двух различных реакциях. Во-вторых, в физико-химических моделях приходится численно определять на ЭВМ условия равновесия в мультисистемах, состоящих из нескольких десятков минералов. *Чтобы алгоритм расчета химического равновесия мультисистем сходился к единственному решению, входные значения изобарно-изотермических потенциалов всех минералов мультисистемы должны быть обязательно термодинамически взаимно согласованы.* Рассогласованность входных данных может быть причиной «зацикливания» решения, несмотря на то, что принципиальная сходимость алгоритма имеет строгое теоретическое обоснование.

Таким образом, одним из условий широкого использования ЭВМ в физико-химических исследованиях в геохимии и петрологии является построение системы термодинамических свойств минералов, согласованных с данными экспериментальной петрологии. Реализуя эту идею, мы добиваемся решения следующих вопросов.

1. Рассчитываем точные значения неизвестных ранее термодинамических характеристик минералов и одновременно корректируем старые данные.

2. Производим взаимное согласование термодинамических характеристик минералов на основе ключевых термодинамических величин с экспериментально изученными реакциями минералообразования и с базисными значениями наиболее надежных термохимических определений минералов и связанных с ними веществ.

3. Существенно расширяем фонд исходной термодинамической информации, что, в свою очередь, расширяет возможности количественного изучения природных процессов минералообразования методами физико-химического моделирования на ЭВМ.

4. Обнаруживаем ошибки экспериментальной петрологии и термохимических определений по резко выпадающим значениям входной информации.

5. Эволюционная система обеспечивает текущую проверку новых экспериментальных данных по их совместимости с коллектив-

ной информацией всей совокупности входной информации.

6. С помощью точных термодинамических величин эволюционной системы можно рассчитывать условия равновесия реакций минералообразования, экспериментально еще не изученные. Такие прогнозные расчеты сокращают время и расходы на проведение дорогостоящих экспериментальных исследований.

7. Эволюционная система является необходимой составной частью общей программы экспериментальных и теоретических исследований, подчиненных научной задаче планомерного определения и уточнения базисных реакций минералообразования.

§ 2. МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАВНОВЕСНЫХ ДАННЫХ В ГЕОХИМИИ И ПЕТРОЛОГИИ

Вопросам обработки экспериментальных данных петрологии посвящено сейчас уже довольно большое число специальных работ, что, собственно, позволяет выделить в определенном смысле самостоятельную область исследований, изучающую способы повышения надежности и достоверности термодинамических характеристик минералов, рассчитываемых из экспериментально изученных реакций минералообразования. Интерес к этой проблеме легко объясним. За последние 15—20 лет в геохимии и петрологии накоплен громадный фактический материал, поддающийся количественной термодинамической обработке. Масса этого материала быстро растет. Создалось положение, когда термодинамическая обработка данных экспериментальной петрологии стала отставать от темпов их накопления. Расширение фонда точных значений термодинамических характеристик минералов, помимо проблем, связанных с повышением качества экспериментального определения условий равновесия реакций минералообразования, в немалой степени зависит также и от применяемых методов их согласования. Как будет показано ниже, существующие методы обработки данных экспериментальной петрологии, не учитывающие неопределенность всех элементов входной информации, приводят в большинстве случаев к неудовлетворительным результатам.

Существующие методы расчета термодинамических свойств минералов из экспериментальных равновесных данных базируются на хорошо известных термодинамических соотношениях, выражающих зависимость свободной энергии (энергии Гиббса) или константы равновесия реакции от температуры:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \tag{2.1}$$

$$-R \ln K_T^0 = \Delta H_T^0/T - \Delta S_T^0. \tag{2.2}$$

Их отличие друг от друга определяется как разными формами записи условий равновесия, так и приближением относительно температурной зависимости энтропии реакции.

В литературе обычно выделяются два независимых метода расчета термодинамических параметров реакций по результатам изу-

чения равновесий: «расчет по методу II закона термодинамики» и «расчет по методу III закона термодинамики» [Сталл и др., 1971; Термодинамические свойства..., 1978; и др.].

В расчете по II закону предполагается, что в экспериментальном температурном интервале ΔH^0_T и ΔS^0_T не зависят от температуры, т. е. $\Delta H^0_T \approx \text{const}$ и $\Delta S^0_T \approx \text{const}$. Тогда графической или аналитической обработкой данных по зависимости $\Delta G^0_T = f(T)$ или $\ln K = f(1/T)$ можно легко определить ΔH^0_{T*} и ΔS^0_{T*} реакции. Здесь T^* — некоторое промежуточное значение температуры, которое обычно определяется как среднегармоническое [Термодинамические свойства..., 1978] или как среднеарифметическое. Во многих случаях T^* принимается равной 298,15 К, тогда $\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298}$ и $\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298}$. Если необходимо пересчитать ΔH^0_{T*} и ΔS^0_{T*} к температуре 298,15 К, то следует учитывать зависимость от температуры ΔH^0_T и ΔS^0_T всех веществ и минералов, участвующих в реакции.

В расчете по III закону необходимо привлекать табличные или аналитические выражения термодинамических функций всех веществ, участвующих в реакции. В этом случае становится возможным непосредственный расчет значений ΔH^0_{298} или ΔG^0_{298} реакций, а также ΔS^0_{298} при известных ΔH^0_{298} и ΔG^0_{298}. Расчет по III закону позволяет получить величину ΔH^0_{298} или ΔG^0_{298} с использованием значения ΔG^0_T или константы равновесия в одной температурной точке, но, как правило, расчеты проводятся для всех температур и результаты усредняются обычным образом или с учетом весов, тогда как расчет по II закону требует наличия значений ΔG^0_T или K^0_T хотя бы для двух температур.

Надо отметить, что в литературе по химической термодинамике методами II и III законов определяются стандартные значения энтальпии и энтропии *реакции*, по которым с использованием известных значений $\Delta H^0_{f,298}$ и S^0_{298} остальных веществ определяются искомые значения $\Delta H^0_{f,298}$ и S^0_{298} минерала или вещества. Возможен и другой путь расчета неизвестных $\Delta H^0_{f,298}$, $\Delta G^0_{f,298}$ и S^0_{298} какого-либо минерала, когда по известным значениям $\Delta G^0_{f,T}$ или g^0_T других минералов и веществ, участвующих в реакции, и по рассчитанным из равновесных данных значениям ΔG^0_T реакции вычисляются g^0_T или $\Delta G^0_{f,298}$ минерала. Дальнейшая обработка зависит от наличия соответствующих термодинамических данных. Если известны энтропия и теплоемкость минерала — расчет проводится по методам III закона. Когда же данные по энтропии отсутствуют, тогда расчеты проводятся по методам II закона. В этом случае можно учесть экспериментальную или эмпирическую зависимость высокотемпературной теплоемкости от температуры, что позволяет получить более точные оценки $\Delta H^0_{f,298}$ и S^0_{298} или $\Delta G^0_{f,298}$ и S^0_{298}.

Такие способы расчетов получили широкое распространение в отечественной геохимической и петрологической литературе [Карпов и др., 1971; Мельник, 1972; Шмулович, 1974, 1975; Говоров, 1977; Никольский, 1973, 1978; и др.], а также в ряде работ зарубежных исследователей. Они имеют преимущество по сравнению с традиционными методами тепловых и энтропийных эффектов реакций, особенно в больших научных программах по согласованию термодинамических свойств минералов с экспериментально изученными реакциями минералообразования и термохимическими определениями.

Влияние неопределенности эксперимента на неопределенность термодинамических свойств минералов. Ошибки в термодинамических свойствах минералов, связанные с неопределенностью экспериментального определения равновесных термодинамических параметров реакций минералообразования, могут быть величинами того же порядка, что и ошибки, вносимые другими факторами: погрешностями S^0_{298}, $c^0_p = f(T)$, $\Delta G^0_{f,298}$ базисных минералов, неправильной идентификацией степени упорядоченности алюмосиликатов, отклонениями от идеальности в газовых смесях и другими [Карпов и др., 1971]. Большая неопределенность экспериментального измерения условий равновесия реакций минералообразования может дать ошибку, вклад которой в суммарную погрешность расчета будет даже превышать погрешность остальных вкладов [Kerrick, Slaughter, 1976]. Введение в эту проблему намечено в работах Зен Е-ана и др. [Zen, 1972, 1977; Bird, Anderson, 1973; Kerrick, Slaughter, 1976; Demarest, Haselton, 1981].

Р. Роби с сотр. [Robie, 1965; Krupka, Robie e. a., 1979] принимают во внимание все экспериментальные точки или удваивают число экспериментальных точек в том смысле, что принимают границы температурного интервала за равновесные значения температуры и давления, по которым определяется свободная энергия реакций и рассчитывается величина $\Delta H^0_{r,298}$. Среднее из этих значений с удвоенной стандартной ошибкой считается энтальпией реакции, рассчитанной из экспериментальных равновесных данных. В расчете неизвестного значения $\Delta H^0_{f,298}$ минерала погрешность рассчитывается обычным методом накопления ошибок. Как правило, в таких расчетах обычно пренебрегается погрешностью в функции энергии Гиббса, которая считается точно заданной.

Зен Е-ан с соавторами [Zen, 1972; Chernosky, Autio, 1979; Zen, Chernosky, 1976] проводят усреднение $\Delta G^0_{f,298}$, рассчитанных из каждого экспериментального интервала, с использованием весов каждого расчета. Позже Зен Е-ан [Zen, 1977] отказался от рекомендации наилучшего значения $\Delta G^0_{f,298}$ и определяет только те интервалы, в которых может изменяться истинное значение $\Delta G^0_{f,298}$, рассчитанное путем усреднения $\Delta G^0_{f,298}$ отдельно по верхней и нижней границам экспериментального температурного интервала.

Г. Бэд и Г. Андерсон [Bird, Anderson, 1973] допускают, что проводимая экспериментаторами ошибка в определении равновесной температуры есть удвоенная стандартная ошибка. По границам температурного интервала они рассчитывают максимальное и минимальное значения $\Delta G^0_{f,298}$ минерала, причем ошибку в определении $\Delta G^0_{f,298}$ рассчитывают с учетом разницы между $\Delta G^0_{f,298}$ (min) и $\Delta G^0_{f,298}$ (max), которая суммируется с ошибкой $\Delta G^0_{f,298}$, определенной обычным образом. Наилучшее значение стандартной энергии Гиббса определяется как среднее между минимальным и максимальным значениями. Если реакция изучена более чем в одном изобарном сечении, тогда наилучшее значение $\Delta G^0_{f,298}$ рассчитывается с учетом весов каждого сечения или брекита (от английского brackets, т. е. полоса). К недостаткам этого метода можно отнести трудности в выборе весовых коэффициентов в процедуре расчета средних. Если статистические характеристики распределений неизвестны, то выбор весовых коэффициентов — вопрос соглашения. Кроме того, расчет производится по отдельным точкам, а не одновременно по всем с учетом их индивидуальных ошибок и погрешностей S^0_{298} и $c^0_p = f(T)$ минералов.

Х. Димарест и Х. Хасельтон [Demarest, Haselton, 1981] дополнили работы Зен Е-ана, Г. Бэда и Г. Андерсона по анализу ошибок в стандартной энергии Гиббса минерала, рассчитанной из экспериментальных равновесных данных, и показали, что в работе Г. Бэда и Г. Андерсона [Bird, Anderson, 1973] ошибки завышены по сравнению с более точным расчетом. Но Х. Димарест и Х. Хасельтон рассмотрели только частный случай, когда известны все термодинамические параметры и функции с их ошибками, за исключением $\Delta G^0_{f,298}$ одного минерала.

Некоторые авторы, в частности Д. Керрик и Дж. Слотер [Kerrick, Slaughter, 1976], избегают трудностей, рассмотренных выше, путем использования наименьшего экспериментального брекита, полагая при этом, что вновь рассчитанная кривая автоматически попадает в более широкие температурные интервалы. Предложения Д. Керрика и Дж. Слотера нельзя назвать удачными. Они рекомендуют отбрасывать часть экспериментальной информации, характеризующей условия равновесия в тех областях, где не удается получить более точные замеры по сравнению с наилучшими измерениями в одной и той же экспериментальной работе. Между тем очевидно, что если включить в расчеты все экспериментальные прямоугольники, то можно уточнить положение линий моновариантного равновесия, особенно в тех случаях, когда экспериментом охватывается широкая область температур и давлений. Кроме того, совсем необязательно, чтобы наилучшая линия моновариантного равновесия, аппроксимирующая экспериментальные данные по взвешенному критерию суммы квадратов или модулю максимальной невязки, всегда проходила через самые узкие прямоугольники неопределенности. Сказанное с еще большим основанием приложимо не к отдельной реакции, а к их большой сово-

купности. Необходимо учитывать все экспериментальные данные, включая их в модель согласования с той точностью, которой они объективно характеризуются.

В расчетах термодинамических величин из экспериментальных равновесных данных с использованием методов II закона термодинамики широкое распространение получил регрессионный анализ методом наименьших квадратов (МНК) и в последнее время с применением методов линейного программирования. Практическое применение МНК детально разработано и освещается в работах А. Н. Корнилова [1980]. Как и в методах усреднения по III закону, существуют различные подходы в выборе исходных значений $\Delta G^0_{r,T}$, рассчитанных из экспериментальных брекитов. Используются как значения $\Delta G^0_{r,T}$, рассчитанные из границ экспериментальных температурных интервалов, так и средние значения с учетом и без учета весов каждого интервала. Ошибки таких расчетов интерпретируются в смысле метода наименьших квадратов и используются в окончательных расчетах обычным образом, хотя обоснования корректности применения квадратичного критерия, как правило, не дается.

§ 3. СИСТЕМЫ СОГЛАСОВАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН — ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ

В предыдущем параграфе рассмотрены методы расчета и оценки погрешностей одной или двух взаимосвязанных термодинамических характеристик минерала: $\Delta H^0_{f,298}$, $\Delta G^0_{f,298}$; $\Delta H^0_{f,298}$ и S^0_{298} или $\Delta G^0_{f,298}$ и S^0_{298} по экспериментальным равновесным данным. Термодинамическая обработка нескольких взаимосвязанных реакций представляет собой гораздо более сложную проблему, заключающуюся в том, чтобы получить такие термодинамические свойства нескольких минералов, которые наилучшим образом соответствовали бы исходным экспериментальным данным и результатам термохимических исследований в смысле выбранного критерия обработки. Возможные и предлагаемые пути и методы решения этой проблемы рассматриваются ниже.

Последовательное согласование термодинамических свойств минералов. Вопросы создания систем согласованных с экспериментальными равновесными данными термодинамических свойств минералов, обеспечивающих уверенный термодинамический анализ процессов выветривания, метаморфизма и рудообразования, были поставлены и частично решены в 70-х годах [Маракушев, 1968; Карпов и др., 1971; Мельник, 1972; Никольский, 1973, 1978; Ходаковский и др., 1980; Zen, 1972; Zen, Chernosky, 1976; Parks, 1972; Thompson, 1973, 1974; Ulbrich, Merino, 1974; Bird, Anderson, 1973; Chatterjee, 1970, 1972, 1974, 1976, 1977; Hemley e. a., 1977a, b, 1980; Helgeson e. a., 1978; и др.]. Несмотря на различные способы расчета термодинамических величин, все эти работы имеют одно общее свойство: согласование термодинамических

свойств минералов проводилось последовательным, или «цепочечным», методом. Суть этого метода проста и хорошо известна: по термодинамическим свойствам базисных веществ и минералов последовательно (по «цепи») вычисляются или корректируются термодинамические свойства других минералов, которые в свою очередь включаются в последующие расчеты. Проведенные таким способом расчеты термодинамических свойств минералов как в отдельных системах, так и практически по большинству известных реакций минералообразования, создали хорошую основу для дальнейшего совершенствования методов согласования.

В качестве наиболее яркого примера согласования можно назвать проблему несоответствия термохимических и расчетных энтальпий и энергий образования Гиббса каолинита и мусковита, впервые поднятую именно в работах по расчету и согласованию термодинамических свойств минералов по экспериментальным равновесным данным [Zen, 1969, 1972; Карпов и др., 1971; Карпов, Киселев, 1974; Chatterjee, Johannes, 1974; Thompson, 1974; Ulbrich, Merino, 1974; и др.]. В более общем плане этот вопрос переходит в проблему соответствия энтальпий образования корунда и кварца, и дискуссия по нему продолжается до сих пор [Helgeson e. a., 1978; Hemley e. a., 1980]. К примеру наиболее полных реализаций последовательных методов согласования можно отнести фундаментальные термодинамические справочники (см. [Медведев, 1982]).

Однако этими методами нельзя решить проблемы создания системы согласованных термодинамических свойств минералов на современном уровне. Рассмотрим основные недостатки этого, сейчас общепринятого, метода согласования.

1. Согласуются обычно отдельные термодинамические характеристики минералов, главным образом значения $\Delta G^0_{f,298}$ или $\Delta H^0_{f,298}$, реже S^0_{298}. Уравнения теплоемкости всегда считаются точно заданными, и процедура согласования не предусматривает их корректировку в пределах допустимых погрешностей.

Очевидно, что согласование термодинамических свойств минералов между собой и с базисными реакциями минералообразования, а также согласование самих реакций между собой было бы более полным и гибким, если основные термодинамические свойства минералов и других веществ рассматривать в виде векторной характеристики, элементами которой являются V^0_{298}, $\Delta G^0_{f,298}$, S^0_{298} и эмпирические уравнения зависимости теплоемкости от температуры. При этом все элементы векторной характеристики согласуются одновременно в пределах допустимых погрешностей, задаваемых двухсторонними ограничениями.

2. В расчетах термодинамических характеристик минералов не принимаются во внимание объективно существующие границы неопределенности исходной информации: погрешности энтропии, уравнений теплоемкости, $\Delta G^0_{f,298}$ и изменений энергий Гиббса экспериментально изученных реакций минералообразования. Эти

входные данные расчетов задаются как строго фиксированные величины, а не в виде интервалов их возможных значений. Замена неопределенных величин детерминированными может привести к искажению результатов расчетов, увеличению общей ошибки согласования.

Сделаем краткое пояснение сказанному. В экспериментальных работах определяются не точные величины T и P, характеризующие условия равновесия реакций минералообразования, а некоторые, ограниченные сверху и снизу, области возможных равновесных значений температуры и давления. На P — T-диаграммах они представляют собой прямоугольники экспериментальной неопределенности — экспериментальные брекиты. Размеры прямоугольников не постоянны, а меняются от одной экспериментальной точки к другой. Они наглядно демонстрируют точность экспериментальных определений равновесия. Источником неопределенности могут быть различие скоростей протекания реакций в различных экспериментальных точках, погрешности измерения температуры и давления, трудности в идентификации малых степеней протекания реакций как «сверху», так и «снизу», другие неизвестные пока факторы. Вероятностные характеристики распределения значений температуры и давления неизвестны. Поэтому нет никаких оснований полагать, что наиболее достоверные величины — центры прямоугольников неопределенности. Наименьшим произволом будет предположение о равновероятном распределении равновесных значений температуры и давления в области их экспериментальной неопределенности [Zen, 1972, 1977; Demarest, Haselton, 1981].

Задача согласования заключается в расчете или уточнении по экспериментальным данным термодинамических характеристик минерала или минералов. Проверка полученных термодинамических констант производится расчетом линии моновариантного равновесия реакции минералообразования. Расчетная линия не должна выходить за пределы большинства экспериментальных брекитов с одновременным соблюдением условия — рассчитанные или уточненные термодинамические характеристики не выходят за пределы физически возможных значений, задаваемых двухсторонними ограничениями. Невыполнение хотя бы одного из этих условий может привести к ошибочным результатам.

3. Согласование производится по отдельным реакциям, а не одновременно по совокупности экспериментально изученных реакций минералообразования, термодинамически связанных друг с другом обязательным участием одного и того же минерала или минералов хотя бы в двух различных реакциях.

Рассматривая не одну, а совокупность реакций, мы переходим от частного согласования к более общему согласованию термодинамических характеристик минералов. В данном случае учитывается большее число информационных термодинамических связей и большее число независимых экспериментальных измерений.

4. Не выработаны общие критерии согласования термодинамических характеристик минералов с большой совокупностью экспериментально изученных реакций.

5. Отсутствует надежный метод идентификации резко выпадающих значений термодинамических свойств минералов и величин изменения изобарно-изотермических потенциалов реакций минералообразования на основе выбранного критерия согласия и данных о допустимых максимальных погрешностях всех термодинамических величин единой системы: $\Delta G^0_{f,298}$, S^0_{298}, $c^0_p = f(T)$ минералов, а также $\Delta G^0_{r,T}$ реакций.

6. Используемые до сих пор процедуры согласования не формализованы и не приспособлены к систематическому применению ЭВМ.

К последовательным методам согласования тесно примыкает метод разностных функций, являющийся промежуточным между ручными и компьютерными. Судя по замечанию А. Томпсона [Thompson, 1973], этот метод был предложен Д. Вальдбаумом и получил достаточно широкое распространение [Thompson, 1973, 1974; Шмулович, 1975; Zen, Chernosky, 1976; Chernosky, Autio, 1979; и др.]. Покажем его применение на примере расчета стандартной энергии Гиббса антофиллита, энстатита и талька [Chernosky, Autio, 1979]. По трем реакциям: Антф = 7Эн + Кв + + H_2O, 7Та = 3Антф + 4Кв + $4H_2O$ и Та + Фо = 5Эн + + H_2O — можно найти разности между энергиями Гиббса некоторых минералов: $\Delta G^0_{f,298}$ (Та) — $\Delta G^0_{f,298}$ (Антф), $\Delta G^0_{f,298}$ (Антф) — — $\Delta G^0_{f,298}$ (Эн) и $\Delta G^0_{f,298}$ (Та) — $\Delta G^0_{f,298}$ (Эн). Предполагается, что стандартные энтропии и теплоемкости искомых минералов, а также термодинамические свойства остальных известны. Тогда, решая систему из трех уравнений с тремя неизвестными, находим $\Delta G^0_{f,298}$ антофиллита, энстатита и талька. Если же в систему добавить еще одну реакцию, например Та = 3Эн + Кв + H_2O, получим переопределенную систему, пригодную для регрессионного анализа.

Практически идентичный подход предложен недавно Ю. А. Щипакиным [1979]. Ю. А. Щипакин рассмотрел задачу получения согласованных оценок термодинамических свойств веществ на основе регрессионного анализа и байесовского подхода, когда сочетаются априорная информация (уравнения теплоемкости) и экспериментальные данные по условиям равновесия реакций. Первый этап включает обработку взвешенным МНК экспериментальных данных по методам II закона термодинамики с учетом теплоемкости. Полученные значения энтальпии и энтропии реакций для опорной температуры могут быть пересчитаны на стандартную (298,15 К), и по ним формируется система уравнений. Как отмечает Ю. А. Щипакин, решение этой системы при помощи взвешенного МНК позволяет получить систему наиболее эффективных согласованных термодинамических констант.

Методы компьютерного анализа термодинамических данных. Прежде всего среди исследований по компьютерному анализу термодинамических данных необходимо выделить работы М. Гаста с соавторами [Guest e. a., 1969], Д. Гарвина с коллегами [Garvin e. a., 1977; Wagman e. a., 1980] и Дж. Хааса с соавторами [Haas, 1973; Haas, Fisher, 1976; Haas e. a., 1979, 1980, 1981].

Программа М. Гаста и соавторов позволяет находить значения $\Delta H^0_{f,298}$ веществ по имеющимся данным по энтальпиям реакций, а также производить автоматизированный пересчет $\Delta H^0_{f,298}$ веществ при изменении ключевых термохимических величин. В расчетах используется метод наименьших квадратов с весами. На первом этапе обработки всем измеренным значениям $\Delta H^0_{r,298}$ реакций придается одинаковый вес. Если разница между исходным значением энтальпии и рассчитанным велика, т. е. некоторая реакция несовместима с остальными, то она отбрасывается. На втором этапе вычислений предполагаемым ключевым значениям придается увеличенный в 10 раз вес по сравнению с остальными. На третьем этапе расчетов весовая функция принимается равной обратной невязке. Этим методом были обработаны термохимические данные по многим элементам: B, Si, Ge, Sn, Pb, S, Cl, N, P, Cr, Mo, W, C, H, O, Br, I (личное сообщение Дж. Педли, 1978).

Недавно Д. Гарвин с соавторами [Garvin e. a., 1977; Wagman e. a., 1977, 1980, 1981] описали систему обработки термодинамических данных с использованием комбинированного критерия наименьших сумм и наименьших квадратов, которая частично использовалась при составлении таблиц JANAF [Stull, Prophet, 1971] и при разработке рекомендаций КОДАТА-МСНС [CODATA..., 1978].

Д. Гарвин с коллегами ставят вопросы, которые необходимо решить при составлении таблиц согласованных термодинамических данных. Во-первых, необходим тщательный предварительный анализ всех входных данных с единой интерпретацией и оценкой надежности, во-вторых, согласованные термодинамические величины взаимосвязанных соединений должны удовлетворять определенным требованиям. Д. Гарвин с коллегами отмечают, что а) рекомендуемые значения должны представлять те данные, которые считаются наиболее приемлемыми, б) рекомендуемые значения должны наилучшим образом совпадать со всеми другими значениями, в) все расчеты должны проводиться с помощью единой системы вспомогательных данных. Аналогичные требования предъявляют к фундаментальным справочным изданиям по термодинамике авторы справочника [Термодинамические свойства..., 1978].

Д. Гарвин с соавторами предлагают следующую схему обработки термодинамических данных: 1) предварительный анализ входных данных, 2) решение составленной системы уравнений методом наименьших сумм, когда минимизируется сумма модулей разностей входных и рассчитанных величин, 3) расчет «среднего

соответствия» («average fit») путем объединения полученной разности с исходной погрешностью, 4) решение системы методом наименьших квадратов с весами, причем веса ограничены пределами от 1 до 200 и определяются «средним соответствием». Окончательный анализ, принятие решений и интерпретация результатов проводятся исследователем.

Компьютерные методы согласования и анализа термодинамических величин будут положены в основу Банка данных термохимических величин, возможности и методы создания которого изучаются Редакционным советом по подготовке справочных изданий АН СССР [Медведев, 1982; Гурвич, 1983].

Интересная программа одновременной обработки разнообразной термодинамической информации разработана Дж. Хаасом и Дж. Фишером [Haas, 1973; Haas, Fisher, 1976]. В основу программы положен многошаговый регрессионный анализ данных по теплоемкостям, энтропиям, энтальпиям, энергиям Гиббса реакций и веществ, константам равновесия, энтальпиям фазовых переходов и электрохимическим потенциалам. Обработка данных основана на расширенном уравнении теплоемкости и его интегральных формах, позволяющих получить температурную зависимость энтропии, энтальпии, энергии Гиббса, константы равновесия и ЭДС реакции. Имеется несколько примеров работы этой программы [Haas, Fisher, 1976; Haas e. a., 1979, 1980, 1981]. Полученные данные по вюститу, гематиту и магнетиту подверглись справедливой критике [Мельник, Радчук, 1977б] как не соответствующие некоторым критическим экспериментальным данным, в то же время последние результаты Дж. Хааса и соавторов по системе $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - H_2O$ близки к нашим данным (см. гл. 3).

Линейное программирование в согласовании термодинамических свойств минералов. Развиваемые сейчас методы согласования термодинамических свойств минералов на базе методов линейного программирования были намечены в работе Т. Гордона [Gordon, 1973]. Т. Гордон — один из первых исследователей, применивших аппарат линейной алгебры в качестве инструмента анализа экспериментально изученных реакций минералообразования. Тогда же близкая постановка задачи, но только с использованием двух экспериментальных точек, была разработана Н. С. Никольским [1973, 1978]. Т. Гордон применил обычное уравнение, описывающее условия равновесия реакции: $\Delta G_{r,T} = \Delta G^0_{r,298} - (T - 298{,}15)\,\Delta S^0_{r,298} + \Delta V^0_{r,s,298}(P - 1) = 0$, но использовал его в виде неравенств, соответствующих направлению реакции или устойчивости той или иной фазы на границах экспериментального прямоугольника неопределенности. Рассмотрим реакцию Дис = Анд, используемую Т. Гордоном в качестве иллюстрации. Реакция изучена С. Ричардсоном и соавторами [Richardson e. a., 1969] в двух изотермических сечениях: при $T = 700°C$ дистен устойчив при $P = 6{,}75$ кбар, андалузит — при 6,1 кбар, при $T =$

$= 825°C$ — соответственно при 7,8 и 7,35 кбар. Для каждой из четырех экспериментальных точек можно записать неравенства вида $\Delta G_{r,T} > 0$ или $\Delta G_{r,T} < 0$, т. е. $\Delta G^0_{r,298} - (T - 298{,}15) \times \Delta S^0_{r,298} + \Delta V^0_{r,s,298}(P - 1) \gtrless 0$. Если на графике с координатными осями $\Delta G^0_{r,298}$ и $\Delta S^0_{r,298}$ выделить четыре соответствующие этим неравенствам полуплоскости, то они ограничат область возможных значений $\Delta G^0_{r,298}$ и $\Delta S^0_{r,298}$ реакции, согласующиеся с экспериментальными данными, т. е. любая пара взаимосвязанных значений $\Delta G^0_{r,298}$ и $\Delta S^0_{r,298}$ из этой области даст линии равновесия, не выходящие за пределы экспериментальных прямоугольников неопределенности.

В простых случаях, подобных рассмотренному, минимальные и максимальные значения $\Delta G^0_{r,298}$ и $\Delta S^0_{r,298}$ можно легко найти графическим или аналитическим путем. В общем виде задача формулируется Т. Гордоном в виде задачи линейного программирования: максимизировать (или минимизировать) $\Delta G^0_{r,298}$ и $\Delta S^0_{r,298}$ реакции на множестве ограничений вида $\Delta G^0_{r,298} - (T - 298{,}15)\Delta S^0_{r,298} + \Delta V^0_{r,s,298}(P - 1) \gtrless 0$, рассчитанных из экспериментальных данных по устойчивости фаз или направлении реакций, и на множестве других ограничений в виде уравнений и неравенств, имеющих место вследствие теоретических ограничений — уравнений линейной зависимости. Т. Гордон привел два примера приложения линейного программирования к анализу экспериментальных данных: им определены нижние и верхние пределы колебаний энергий Гиббса и энтропий реакций между полиморфными модификациями Al_2SiO_5, а также 18 реакций минералообразования в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2 и проведено сравнение полученных данных с величинами, рассчитанными из справочника Р. Роби и Д. Вальдбаума [Robie, Waldbaum, 1968].

Метод Т. Гордона получил распространение в работах зарубежных петрологов [Вуд, Фрейзер, 1981; Schmid, Wood, 1976; Wells, 1976; Gordon, 1978; Pigage, Greenwood, 1982; и др.].

Х. Хальбах и Н. Чаттерджи [Halbach, Chatterjee, 1978] сформулировали задачу определения неизвестных значений $\Delta H^\circ_{f,298}$ и $S^\circ_{f,298}$ минералов аналогично постановке Т. Гордона и считают, что путем термодинамической обработки экспериментальных равновесных данных можно проверить внутреннюю согласованность калориметрических определений с равновесными фазовыми диаграммами, определить не изученные еще калориметрическими методами термодинамические свойства минералов, а также создать систему внутренне согласованных термодинамических величин всех фаз данной системы, подтверждая таким образом положения, сформулированные нами ранее. В следующем сообщении Х. Хальбах и Н. Чаттерджи поставили задачу определения энтальпии и энтропии минералов, связанных с процессами упорядочения структуры минералов [Halbach, Chatte-

rjee, 1979]. Эта задача решается с помощью методов параметрического программирования.

Предложенный Т. Гордоном метод внутреннего согласования термодинамических данных существенно дополнен работами Х. Дэя и соавторов [Day, Kumin, 1977, 1980; Day, Halbach, 1979]. Х. Дэем введен «объективный критерий» оценки согласованности термохимических и экспериментальных данных:

$$Z = \sum\left(\left|\frac{\Delta H - \Delta H'}{UH'}\right| + \left|\frac{\Delta S - \Delta S'}{US'}\right|\right),$$

где ΔH и ΔS — энтальпия и энтропия реакций или минералов, рассчитанные из экспериментальных брекитов, $\Delta H'$ и $\Delta S'$ — то же, но рассчитанные по термохимическим данным, UH' и US' — погрешности термохимических определений. Этот критерий идентичен одному из критериев системы обработки данных Д. Гарвина с коллегами. Минимизируя критерий Z, Х. Дэй получает такое оптимальное решение, когда общее отклонение вычисленных термодинамических величин от термохимических значений будет минимальным. Сравнение результатов этих исследований с нашими данными будет сделано в следующей главе, а сейчас рассмотрим особенности процедуры Х. Дэя и соавторов.

Эта процедура базируется на термодинамических соотношениях, вытекающих из методов обработки экспериментальных равновесных данных по II закону термодинамики с учетом зависимости теплоемкости от температуры, и включает три этапа. На первом этапе требуется выполнение *всех* неравенств, введенных в систему ограничений, — это слишком жесткое требование, ограничивающее получаемые термодинамические величины только II законом. Очевидно, если экспериментальные брекиты разных серий экспериментов по одной реакции не пересекаются (тривиальный случай в экспериментальных работах), то общей области допустимых решений просто не существует. В том случае, если экспериментальные брекиты разных авторов частично пересекаются, тогда еще больше сужается область допустимых решений по сравнению с каждой серией. Поэтому Х. Дэй и Х. Камин [Day, Kumin, 1980] проводят анализ экспериментальных данных разных авторов последовательным сочетанием их друг с другом, тем самым проверяется их согласованность. На первом этапе анализируются термодинамические параметры экспериментально изученных *реакций* минералообразования совместно с уравнениями линейной зависимости — необходимое теоретическое ограничение по Т. Гордону [Gordon, 1973]. Минимизируя или максимизируя энтропию реакций, Х. Дэй определяет возможные границы изменений термодинамических параметров реакций. По ним затем рассчитываются фазовые диаграммы данной системы, число которых удвоено по сравнению с количеством реакций. Часть диаграмм имеют сходные топологии — они объединяются, часть отбрасывается по другим соображениям, в частности, в связи с по-

явлением запрещенных парагенезисов и т. п. Остальные диаграммы (например, пять различных топологий в системе SiO_2—MgO—H_2O с антофиллитом, тальком, форстеритом, энстатитом, кварцем и водой [Day, Halbach, 1979]) соответствуют тем диаграммам, которые можно построить по ограниченному числу экспериментальных равновесий, причем все моновариантные линии попадают внутрь или проходят через границы входных экспериментальных брекитов. Отсюда можно сделать важный вывод: следует с осторожностью подходить к тем полным фазовым диаграммам, которые построены по ограниченному числу экспериментальных равновесий или рассчитаны аналогичным образом по константам равновесия всех возможных в данной системе реакций.

На втором этапе решается задача отыскания такого центра области явного решения, когда линии моновариантных равновесий проходят через центры экспериментальных брекитов. С этой целью в систему ограничений дополнительно включаются неравенства, соответствующие предельным колебаниям — две стандартные ошибки — энтальпии и энтропии кварца [Day, Halbach, 1979]. В этом случае можно определить предельные колебания $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и S°_{298} остальных трех минералов. Далее, путем решения 20 задач линейного программирования — определить $\min \Delta H$ и $\min S$, $\max \Delta H$ и $\max S$ пяти минералов — находятся пределы колебаний $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и S°_{928} всех минералов, а также центр области решения. По полученному решению строится наилучшая фазовая диаграмма в том смысле, что линии моновариантного равновесия проходят в наибольшей близости от центра экспериментальных брекитов.

В случае с системой SiO_2—MgO—H_2O Х. Дэй и Х. Хальбах пришли к выводу, что такая диаграмма противоречит имеющимся термохимическим данным, особенно в отношении стандартной энтропии талька, таким образом возникает необходимость получения такого решения, которое лучше соответствует термохимическим определениям. Хотя фазовые диаграммы, рассчитанные по оптимизированным параметрам реакций, полностью соответствуют входным экспериментальным брекитам, Х. Дэй и Х. Хальбах не смогли определить таких $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и S°_{298} минералов, которые одновременно согласуются и с экспериментом, и с термохимией. Только дополнительный анализ показал, что причиной этому являются термодинамические характеристики талька.

На третьем этапе используется объективный критерий, который применяется для минимизации расхождений между термодинамическими параметрами реакций и при определении наилучших значений термодинамических свойств минералов, причем в последнем случае требуются дополнительные данные. Априорный выбор термохимических определений, с которыми сравниваются рассчитанные термодинамические характеристики, требует неоднократного проведения расчетов, что, конечно, не является проб-

лемой, но ставит вопрос о критерии выбора исходных термохимических величин.

Неформальная постановка предлагаемой модели согласования. Подводя итог обзора, отметим, что настойчивые поиски путей количественного термодинамического синтеза экспериментальных данных петрологии были вполне оправданными. Наиболее важный результат — твердое убеждение в том, что дальнейшее расширение фонда количественной термодинамической информации в геохимии и петрологии немыслимо без развития точных количественных определений условий равновесия базисных реакций минералообразования. Вместе с тем следует признать, что основные вопросы, связанные с разработкой общей математической модели согласования термодинамических характеристик минералов с данными экспериментальной петрологии, остались нерешенными. Внимание петрологов сосредоточено на поисках эффективных методов согласования отдельных реакций, тогда как более важная задача одновременной обработки на ЭВМ большой совокупности термодинамически взаимосвязанных реакций минералообразования даже не была четко поставлена. Не были также преодолены трудности учета существенной неоднородности в погрешностях исходных данных.

Мы предлагаем здесь теоретическую основу решения этой проблемы путем создания унифицированной математической модели согласования на ЭВМ термодинамических свойств минералов с большой совокупностью экспериментально изученных реакций минералообразования. Вначале приведем словесное, нематематическое изложение идейного существа предложенного метода, а затем, после обоснования критерия согласования, дадим термодинамическую и математическую постановку задачи согласования.

Задача построения математической модели согласования на ЭВМ термодинамических свойств минералов с данными экспериментальной петрологии включает решение следующих вопросов.

Первый вопрос — выбор аппроксимирующих уравнений. Этот выбор, как будет показано в § 5 настоящей главы, определяется: а) явным аналитическим выражением термодинамических функций, которыми описываются изобарно-изотермические условия равновесия реакций минералообразования; б) интегральными функциями температуры, зависимыми от принятого вида эмпирических уравнений теплоемкости; в) уровнем детальности представления исходных данных, который непосредственно связан с уровнем их неопределенности; г) требованиями унифицированности представления термодинамической информации, используемой в физико-химическом моделировании на ЭВМ.

Второй вопрос — выбор критерия согласования, т. е. выбор некоторой функции невязок между экспериментально измеренными величинами $\Delta G^{\circ}_{r,T}$ реакций и этими же величинами, вычисленными по аппроксимирующим уравнениям модели. Рас-

считанные термодинамические характеристики минералов в модели согласования должны быть такими, чтобы критерий согласования принимал минимальное значение. Выбор критерия согласования рассмотрен нами в следующем параграфе. Сейчас же ограничимся общим замечанием о том, что критерием согласования может быть сумма квадратов невязок, наибольшая по модулю невязка, любая другая неотрицательная функция невязок, комбинированные критерии согласования. Априори нет оснований отдавать предпочтение той или иной функции, когда неизвестны вероятностные характеристики распределений. Большой вес имеют соображения, связанные с практическим опытом применения различных функций, а также вычислительные аспекты проблемы согласования. Наш выбор чебышевского критерия согласования — минимизации максимального модуля невязки — обеспечивает возможность сведения задачи согласования к задачам линейного программирования с двухсторонними ограничениями, численные методы решений которых хорошо разработаны и апробированы.

Третий вопрос — выбор надлежащей меры точности согласования, учитывающий существенную неоднородность погрешностей компонентов вектора термодинамических характеристик минералов ($\Delta G^{\circ}_{f,298}$, S°_{298}, уравнений теплоемкости) и $\Delta G^{\circ}_{r,T}$ реакций, вычисляемых из экспериментальных прямоугольников неопределенности. Во многих отношениях правильный выбор меры точности — основной вопрос всей задачи согласования. Дело в том, что стремление обратить в нуль общий критерий согласования может привести к противоречию с теми пределами допустимого «дрейфа» термодинамических характеристик минералов, которые определены физически обоснованными границами. Можно обратить в нуль общий критерий согласования, но получить в решении заведомо неверные значения энтропии или уравнения теплоемкости минералов, физически допустимые границы неопределенности которых всегда могут быть указаны. Поэтому задача должна ставиться таким образом, чтобы минимизация общего критерия согласования не выводила за физически допустимые пределы значения рассчитываемых и уточняемых термодинамических характеристик минералов. Это важнейшее требование в нашей постановке выполняется путем наложения двухсторонних ограничений на термодинамические характеристики минералов и изменений изобарно-изотермических потенциалов реакций минералообразования, вычисляемых из экспериментальных прямоугольников. Ограничения накладываются исходя из индивидуальных пределов неопределенности каждой термодинамической характеристики минералов. Такой подход гарантирует получение оптимальных решений, не противоречащих физическому смыслу искомых или уточняемых величин. Индивидуальные ограничения, учитывающие неопределенную точность элементов входной информации, исключают возможность подавления «хороших» данных «плохими». Аппроксимация происходит таким образом,

что термодинамические характеристики минералов адаптируются к тем входным элементам модели, которые заданы с наиболее высокой точностью. Таким образом, математическая модель задачи согласования с двухсторонними ограничениями учитывает входные данные в их взаимосвязи и со своими индивидуальными ошибками. Теперь можно сказать, что задача согласования термодинамических характеристик минералов по данным экспериментальной петрологии заключается в том, чтобы на основании аналитических соотношений, выражающих зависимость $\Delta G^{\circ}_{r,T}$ реакций от термодинамических параметров модели, известных пределов точности всех входных элементов, определить или уточнить термодинамические характеристики минералов $(\Delta G^{\circ}_{f,298},\ S^{\circ}_{298},\ c^{\circ}_{p} = f(T))$ таким образом, чтобы расчетные и экспериментальные значения $\Delta G^{\circ}_{r,T}$ реакций всей совокупности были наиболее близки друг к другу в смысле чебышевского критерия.

Решая задачу согласования методом линейного программирования, мы, кроме прямого решения — вновь вычисленных или скорректированных значений термодинамических характеристик минералов, одновременно получаем двойственное решение, которое является показателем влияния колебаний $\Delta G^{\circ}_{r,T}$ реакций и наложенных двухсторонних ограничений на величину минимума максимальной невязки всей совокупности входных данных. Двойственное решение является чувствительным инструментом анализа ограничений с целью их регулировки в допустимых пределах. Выпадающие входные данные распознаются по характеру их воздействия на двойственные решения и величину чебышевского критерия [Слинько и др., 1972; Спивак и др., 1973; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Асадуллин, Спивак, 1980].

§ 4. О ВЫБОРЕ КРИТЕРИЯ СОГЛАСОВАНИЯ

Постановка задачи согласования приводит, как мы покажем в § 5 этой главы, к системе уравнений, линейных относительно вектора термодинамических характеристик минералов — вектора y:

$$\Theta y = \Delta G. \tag{4.1}$$

Матрица $\Theta = ||\Theta_{ij}||$ $(i = 1,\ldots, n,\ j = 1,\ldots,m)$ имеет размерность $n \times m$; n — общее число экспериментальных точек в системе согласования, m — общее число тех термодинамических характеристик минералов, которые подлежат расчету или уточнению; таким образом, m — размерность вектора y. ΔG — вектор размерности n, каждый элемент которого ΔG_i характеризует величину изменения изобарно-изотермического потенциала реакции минералообразования в стандартных условиях ($P = P$ стандартное, T К) в i-й экспериментальной точке. Элементы матрицы Θ являются точно фиксированными параметрами аппроксимирующих функций. Детальная структура матрицы Θ будет рассмотрена в

следующем параграфе. Сейчас ограничимся простой иллюстрацией, поясняющей термодинамический смысл элементов матрицы Θ. Если, например, рассчитывается энтропия минерала j, то элементом матрицы Θ будет выражение $d_{ij}\,(T - 298{,}15) = \Theta_{ij}$, где d_{ij} — стехиометрический коэффициент минерала j в экспериментальной точке i рассматриваемой совокупности реакций минералообразований, а $(T - 298{,}15)$ — энтропийный параметр аппроксимирующей функции В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского [1961]. Аналогичным образом могут быть интерпретированы и другие элементы матрицы Θ.

Если число компонентов вектора y больше числа уравнений в системе (4.1), то задача согласования, без введения дополнительных ограничений, имеет бесчисленное множество решений. Однозначное решение возможно только в тех случаях, когда $n \geqslant m$. Если $n > m$, то в общем случае не удается найти такое значение вектора $y = \hat{y}$, чтобы $\Delta G - \Theta\hat{y} = 0$.

Переопределенность системы (4.1) позволяет рассчитывать термодинамические характеристики минералов и уточнять значения ΔG_i $(i = 1,\ldots,n)$ реакций минералообразований. Когда в модель согласования вводится избыточная информация, то предполагается, что ошибки экспериментальных определений будут статистически взаимно компенсировать друг друга. Это предположение, собственно, и служит предпосылкой получения таких согласованных оценок элементов вектора ΔG, которые будут точнее тех элементов этого же вектора, когда они рассматривались как исходные данные.

Обозначим через $e_i = \Delta G_i - \sum_j \Theta_{ij} y_j$ $(i = 1,\ldots,n,\quad j = 1,\ldots,m)$ невязки между входными значениями ΔG_i и вычисленными $\sum_j \Theta_{ij} y_j$. Вектор e размерности n характеризует степень согласия результатов расчета с входными экспериментальными данными.

Процедура решения переопределенной системы (4.1) сводится к минимизации критерия согласования — некоторой неотрицательной функции элементов вектора e.

Принципиальный вопрос проблемы согласования — обоснование выбора критериальной функции. Несмотря на многочисленные исследования, этот вопрос до сих пор остается открытым. Если известно или определено распределение случайного вектора e, то построение критериальной функции можно сделать на основе принципа максимума правдоподобия. Он обеспечивает выбор $\hat{y}$, который максимизирует вероятность получения $\Delta G = \Theta\hat{y}$, совпадающего с исходным ΔG. Пусть вектор e распределен по многомерному нормальному закону и элементы вектора e зависимы друг от друга. Тогда его плотность распределения [Рао, 1968]

$$p(e) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n |R_e|}} \exp\left(-\frac{1}{2} e' R_e^{-1} e\right),$$

где R_e — ковариационная матрица вектора e; n — размерность e; $|R_e|$ — определитель R_e.

Максимизация $p(e)$ по y равносильна минимизации квадратичной формы:

$$e' R_e e = (\Delta G - \Theta y)' R_e^{-1} (\Delta G - \Theta y). \qquad (4.2)$$

Минимизация (4.2) дает оценку $\hat{y}$, совпадающую с оценкой метода наименьших квадратов, примененного к системе (4.1), когда элементы вектора e коррелированы. Если же элементы вектора e статистически независимы, то R_e — диагональная матрица с элементами $r_{ii} = \sigma_i^2$, где σ_i^2 — дисперсия e_i. Решение системы (4.1) методом наименьших квадратов в этом случае сводится к минимизации квадратичной формы:

$$(\Delta G - \Theta y)' W (\Delta G - \Theta y), \qquad (4.2A)$$

где W — диагональная матрица с элементами $w_{ii} = 1/\sigma_i^2$.

Следует иметь в виду, что точные значения σ_i, как правило, неизвестны. Они заменяются в практических расчетах экспериментальными ошибками, которые определяются приближенно.

Обычно в методе наименьших квадратов предполагается независимость ошибок измерений. Однако в петрологических экспериментах это предположение часто не выполняется. Например, ошибки в ΔG_i сильно зависят от температуры. В области низких температур ошибки, как правило, больше, что связано с сильным замедлением скоростей протекания реакций минералообразования.

Когда вектор e распределен по закону Лапласа и ошибки e_i независимы, то решение переопределенной системы (4.1) методом максимального правдоподобия сводится к минимизации суммы модулей невязок [Слинько и др., 1972; Щербакова, 1980]:

$$f(e) = \sum_i w_i \left| \Delta G_i - \sum_i \Theta_{ij} y_j \right|, \qquad (4.3)$$

где w_i — веса, $w_i = 1/\sigma_i^2$, σ_i — экспериментальная ошибка e_i.

Если находится решение системы (4.1), которое минимизирует максимальную невязку, то задача согласования сводится к задаче чебышевского приближения:

$$\hat{y} = \arg \min \max w_i |\Delta G_i - \Theta_{ij} y_j|.$$

Здесь минимизируется модуль максимальной невязки

$$\max w_i |\Delta G_i - \Theta_{ij} y_j| = \max w_i |e_i|. \qquad (4.4)$$

Весовые коэффициенты в (4.4) $w_i = 1/\sigma_i^2$, где σ_i — экспериментальная ошибка e_i, были введены М. Г. Слинько и др. [1972].

Тремя названными выше функциями (4.2), (4.3) и (4.4) не исчерпывается выбор других критериев согласования системы линейных уравнений, подобных системе (4.1). В зависимости от специфики задачи, структуры исходных данных, требований, предъявляемых к решению (например, необходимость подавления «пло-

хих» данных), накопленного практического опыта возможен выбор других более сложных и более гибких критериальных функций [Титов, Коковин, 1980; Коковин и др., 1980; Резников, 1976]. Мы не будем на них останавливаться. Приведем в качестве примера одну из пороговых критериальных функций, предложенных А. З. Гаммом [1976]:

$$f(y) = \sum_{i=1}^{n} T_i,$$

$$T_i = \begin{cases} w_i e_i^2, & \text{если } \left|\frac{e_i}{a\sigma_i}\right| \leqslant 1 \\ a\left[1 + \sigma_i^2 \ln \frac{1}{\sqrt{a}}\left(\frac{e_i}{\sigma_i}\right)\right], & \text{если } \left|\frac{e_i}{a\sigma_i}\right| > 1, \end{cases}$$

где a — параметр, эмпирическим подбором которого регулируется влияние «плохих» данных на изменение критериальной функции: функция становится менее чувствительной к большим невязкам и в то же время сохраняет все положительные свойства квадратичного критерия в области малых невязок.

Только в редких случаях априори известны законы распределения ошибок наблюдений. В условиях неопределенности, когда входные величины задаются в виде диапазонов возможных значений без указания вероятностных характеристик, ни один из существующих критериев согласования не может быть безоговорочно принят как единственно правильный. В принципе, нельзя, опираясь только на формальные соображения, отдать предпочтение какому-либо одному критерию согласования.

Наибольшее распространение в различных задачах поиска решения переопределенных систем уравнений получил квадратичный критерий, в нашем случае представленный функцией (4.2А). Этот критерий простой структуры обладает очень ценным свойством. Независимо от закона распределения e, он дает оптимальную в статистическом смысле оценку $\hat{y}$ линейной модели (4.1). Под статистически оптимальной подразумевается несмещенная оценка, характеризующаяся наименьшей дисперсией среди всех других несмещенных оценок [Федоров, 1971]. Предпосылкой корректного применения квадратичного критерия к оценке параметров линейных моделей является соответствие между матрицей R_e в функции (4.2) и объективно существующей зависимости компонент вектора e между собой. На практике в большинстве случаев исследователь не располагает достаточной информацией, чтобы хотя бы приближенно определить численное значение элементов матрицы R_e. Заменив матрицу R_e, потенциально имеющую ненулевые внедиагональные элементы, диагональной матрицей W или просто единичной матрицей E, мы нарушаем условия корректного применения квадратичного критерия. Если по физическому смыслу задачи требуется применение метода наименьших квадратов с матрицей R_e, а фактически используется метод наименьших квад-

ратов с матрицей W или E, то полученные оценки $\widehat{y}$, оставаясь несмещенными, уже не будут обладать минимальной дисперсией [Федоров, 1971]. Оценки $\widehat{y}$ с минимальной дисперсией могут быть получены лишь на основе корректного приложения квадратичного критерия с весовой матрицей R_e.

Предположение о том, что e — нормально распределенный вектор, дает возможность использовать статистические критерии, например, определить границы доверительных интервалов $\widehat{y}$. Но приложение этих критериев приведет к ошибке, если в действительности e распределено по другому закону.

Выполненные в последнее время экспериментальные исследования по сравнительной характеристике трех основных критериев согласования [Слинько и др., 1972; Спивак и др., 1973; Титов, Коковин, 1980; Шимулис и др., 1975; Степанов и др., 1976; Щербакова, 1980; Leung, Quon, 1966; и др.] показали, что ни один из этих критериев нельзя назвать безупречным. Причем очень важно — характеристики эффективности критериев могут быть различными в зависимости от конкретного типа задачи.

В расчетах физико-химических свойств соединений аддитивными методами [Степанов и др., 1976] чебышевское приближение оказалось менее надежным по сравнению с методом наименьших квадратов. В расчетах кинетических параметров этот же критерий имел серьезные преимущества перед критериями суммы модулей и квадратов невязок [Слинько и др., 1972]. Все три критерия в статистически обоснованных границах показали совпадающие результаты в оценках физико-химических параметров комплексных соединений в неводных растворах [Щербакова, 1980].

Главное и самое принципиальное возражение против чебышевского критерия — чувствительность к выпадающим измерениям, что, естественно, порождало сомнение в целесообразности его широкого применения. Поэтому большое методическое значение имела работа С. И. Спивака и соавторов [1973], в которой на основе использования аппарата двойственности линейного программирования была предложена, формально и физически обоснованная, процедура анализа структуры решения по чебышевскому приближению с целью определения выпадающих экспериментальных данных с последующим их устранением или корректировкой. Подход С. И. Спивака и др. к задаче чебышевского приближения как единой совокупности прямой и двойственной задачи линейного программирования снимает основное возражение против широкого применения этого метода в моделях обработки информации и оценивания параметров.

Естественно, различным задачам лучше всего подходят различные критерии. Например, в том редко возможном случае, когда исследователь располагает достаточно надежной информацией о статистических характеристиках входных данных модели и у него возникает объективная потребность наложения дополнительных ограничений на входные и исходные параметры, что создает

специальную проблему, применение метода максимального правдоподобия будет всегда предпочтительным. Однако идеальная ситуация, безусловно, желательна, но, к сожалению, практически маловероятна. Приходится считаться и с большой неопределенностью входной информации, и с тем, что надо обязательно накладывать дополнительные ограничения, и с тем, чтобы постановка задачи могла быть доведена до численного результата.

Приближение методом наименьших квадратов, уменьшая среднеквадратичную ошибку, допускает появление отдельных больших ошибок, чебышевское минимизирует максимальную погрешность, которая, как показывает вычислительная практика, ненамного превышает (примерно в 1,5 раза) величину среднеквадратичного отклонения. Что лучше? Иметь несколько меньшую максимальную погрешность или, допуская возможность более резких отклонений, добиваться уменьшения средней ошибки, или, наконец, выбрать какой-нибудь компромиссный вариант согласия? Это вопросы, на которые не могут быть даны однозначные ответы. В зависимости от целей согласования ответ может быть различным. Когда речь идет о согласовании термодинамических характеристик минералов с данными экспериментальной петрологии, важно знать не ошибку в среднем, а именно максимальный предел рассогласованности всей совокупности входных и выходных данных. Среднеквадратичная ошибка здесь менее показательна, поскольку существует вероятность появления отклонений в отдельных звеньях системы согласования, превышающих ее в 2—3 раза. В то же время расширение доверительного интервала до $2—3\sigma$ вносит нежелательную дополнительную неопределенность по сравнению с той, которая может быть получена по чебышевскому приближению.

Однако не эти соображения — сами по себе вполне разумные — в конечном итоге повлияли на наш выбор чебышевского критерия в математической модели согласования на ЭВМ термодинамических характеристик минералов с данными экспериментальной петрологии. Решающий довод — необходимость введения дополнительных к системе (4.1) ограничений в виде равенств и неравенств. Только с помощью дополнительных ограничений удается построить унифицированную математическую модель согласования, с требуемой полнотой и детальностью отражающую в своей структуре существенную неопределенность и неоднородность входной информации, модель, которая гарантирует получение решений, не противоречащих физическому смыслу термодинамических характеристик минералов. Без этих индивидуальных ограничений решение методом наименьших квадратов может не иметь физического смысла, поскольку вычисленные термодинамические величины не попадают в интервалы потенциально возможных значений. Значение дополнительных ограничений в задачах согласования графически проиллюстрируем двумя простейшими и потому наглядными модельными примерами. На рис. 1 приведены три различные аппроксимации экспериментальных измерений зависимой пе-

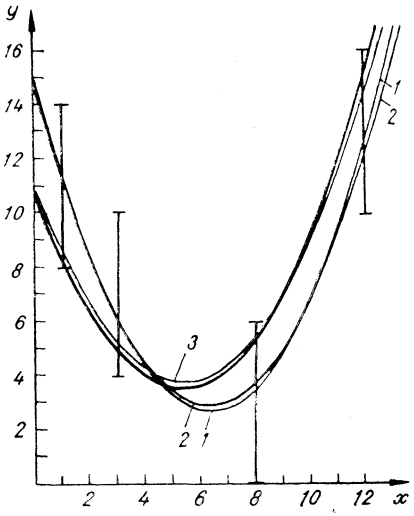


Рис. 1. Модельный пример параболической аппроксимации МНК и чебышевским приближением.

Замеры, показанные в виде вертикальных отрезков, дают только диапазоны возможных значений y (жирная линия — истинное положение функции $y = a + bx + cx^2$; *1* — МНК, *2* — чебышевское приближение, *3* — чебышевское приближение с двухсторонними ограничениями на переменные: $10 \leqslant a \leqslant 11$, $-2{,}8 \leqslant b \leqslant -2{,}7$, $0{,}2 \leqslant c \leqslant 0{,}3$).

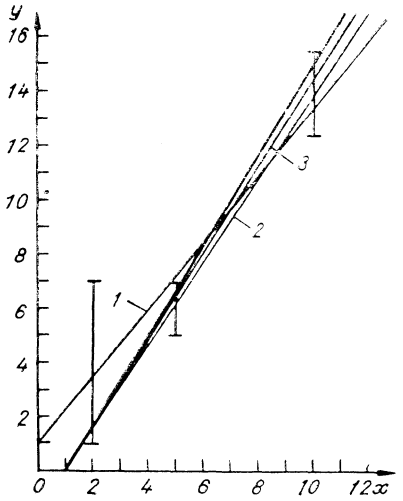


Рис. 2. Модельный пример линейной аппроксимации МНК и чебышевским приближением.

Замеры, показанные в виде вертикальных отрезков, дают только диапазоны возможных значений. Принятые стандартные отклонения равны 0,25 диапазона возможных значений. Весовые коэффициенты равны обратному квадрату стандартных отклонений (жирная линия — истинное положение линейной функции $y = a + bx$; тонкие линии: *1* — МНК, *2* — чебышевское приближение, *3* — чебышевское приближение с двухсторонними ограничениями на коэффициент a: $-1{,}7 \leqslant a \leqslant -1{,}6$).

ременной y в четырех точках независимой контролируемой переменной x. Предполагается, что значения контролируемых независимых переменных x строго детерминированы. Ошибки зависимой переменной y равны во всех четырех точках x, и при этом известны только диапазоны неопределенности измерений y, а вероятностные характеристики распределения ошибок неизвестны. На рис. 2 экспериментальные измерения зависимой переменной y в трех строго детерминированных точках контролируемой независимой переменной x имеют различные диапазоны неопределенности. Здесь вероятностные характеристики ошибок также неизвестны. Как на рис. 1, так и на рис. 2 истинные аппроксимирующие линии не проходят через центры интервалов неопределенности. Сравнение аппроксимирующих линий, рассчитанных методом наименьших квадратов и чебышевским приближением, показывает, что в одном случае (рис. 2) чебышевское приближение дает лучшее согласие с истинной зависимостью, в другом (рис. 1) несколько лучшую зависимость демонстрирует метод наименьших квадратов. Однако в обоих случаях наилучшее согласие удается получить путем наложения дополнительных ограничений на пределы возможных

значений параметров аппроксимирующих функций с использованием чебышевского приближения.

В принципе, конечно, можно построить модель с квадратичным критерием согласования и с теми же дополнительными ограничениями, что и в модели с чебышевским критерием. Тогда вместо задачи линейного программирования имела бы место задача квадратичного программирования. Но в таком случае неизбежно приходится принимать во внимание вычислительные трудности реализации математической модели на ЭВМ. Численное решение задач квадратичного программирования со сложной структурой ограничивающих условий, бесспорно, более трудная практическая проблема, чем решение задачи линейного программирования с теми же ограничениями. Более трудная одновременно в трех отношениях: алгоритмическом, программном и вычислительном. Отсюда, разумеется, не следует вывод, что постановка задачи согласования, как задачи квадратичного программирования, бесперспективна. Подчеркивая сравнительную трудность, мы хотели сказать, что реализация этих задач на ЭВМ потребует выполнения специальной программы работ по созданию алгоритмов и методов их численного решения, учитывающих специфику задачи согласования термодинамических характеристик минералов с данными экспериментальной петрологии. И затем — компенсирует ли выигрыш в точности при согласовании методом квадратичного программирования неизбежное увеличение стоимости вычислительных работ? И будет ли вообще какой-либо выигрыш? Дать ответы на эти вопросы можно лишь после всестороннего экспериментального сравнения. Пока же они остаются открытыми. Что касается нашего выбора — постановки задачи согласования как задачи линейного программирования с двух- и односторонними ограничениями на входные и искомые параметры, то на пути ее численной реализации нет особых трудностей. Необходимым условием является наличие надежных рабочих программ линейного программирования, приспособленных к решению задач большой размерности с двухсторонними ограничениями на переменные.

§ 5. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ СОГЛАСОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

Зависимость от температуры энергии Гиббса компонента j можно определить в различном виде. Наиболее удобной формой является функция g°_T [Карпов и др., 1971; Летников и др., 1977; Говоров, 1977; Никольский, 1978; Дорогокупец, 1979; Helgeson e. a., 1978; и др.]. У Г. Хелгесона с соавторами она называется «кажущейся стандартной молярной свободной энергией Гиббса» («apparent standard molal Gibbs free energy») и используется в расчетах термодинамических свойств как твердых веществ

[Helgeson e. a., 1978], так и компонентов водных растворов [Helgeson, 1982; Helgeson e. a., 1981]. Дальнейшее изложение проведено с использованием функции g°_T, но не представляет больших сложностей выполнение преобразований и с другими термодинамическими функциями, например $\Delta G^\circ_{f,T}$.

Химический потенциал v_j компонента j из множества L при температуре T К, давлении P бар и соответствующем выборе стандартного и отсчетного состояния можно записать в виде

$$v_j = g_{Tj} + RT \ln x_j/X_\alpha + RT \ln \gamma_j, \qquad (5.1)$$

где x_j — количество молей компонента j в фазе α, X_α — общее число молей компонентов в фазе $\alpha \in \Phi$, Φ — множество фаз рассматриваемой совокупности, x_j/X_α — мольная концентрация компонента j в фазе α, γ_j — коэффициент активности компонента j в фазе α.

В уравнении (5.1) g_{Tj} — химический потенциал чистого компонента j при T К и P бар. Приращение энергии Гиббса от стандартной температуры 298,15 К до T К и от стандартного давления 1,01325 бар (101,325 кПа = 1 атм) до P бар определяется следующим образом:

$$g_T = g^\circ_T + (G_T - G^\circ_T), \qquad (5.2)$$

$$g^\circ_T = \Delta G^\circ_{f,298} + (G^\circ_T - G^\circ_{298}). \qquad (5.3)$$

Здесь $(G_T - G^\circ_T)$ — приращение энергии Гиббса одного моля компонента j от стандартного давления до P бар при температуре T К, $(G^\circ_T - G^\circ_{298})$ — приращение энергии Гиббса одного моля компонента j от температуры 298,15 К до T К при стандартном давлении, $\Delta G^\circ_{f,298}$ — энергия образования Гиббса (= изобарно-изотермический потенциал = свободная энергия) одного моля компонента j из термохимически простых веществ при 298,15 К и 1,01325 бар.

Температурное приращение энергии Гиббса можно найти путем интегрирования энтропии:

$$(G^\circ_T - G^\circ_{298}) = -\int_{298}^{T} S^\circ_T dT. \qquad (5.4)$$

Раскрывая подынтегральное выражение, получим

$$S^\circ_T = \int_0^T (c^\circ_p/T)\, dT = S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} (c^\circ_p/T)\, dT,$$

тогда

$$(G^\circ_T - G^\circ_{298}) = -S^\circ_{298}(T - 298{,}15) - \int_{298}^{T}\int_{298}^{T} (c^\circ_p/T)\, dT\, dT, \qquad (5.5)$$

где S°_{298} — стандартная энтропия одного моля компонента j при 298,15 К и 1,01325 бар, c°_p—теплоемкость при постоянном (стандартном) давлении.

В выборе эмпирического уравнения зависимости теплоемкости от температуры руководствуются естественными соображениями простоты и однотипности аппроксимирующей функции. Она должна быть пригодной для широкого круга веществ, передавая температурный ход теплоемкости с точностью, соизмеримой с точностью исходных экспериментальных определений. Важно также, чтобы одно эмпирическое уравнение охватывало достаточный температурный интервал. Попытки поиска одного выражения, удовлетворяющего различным веществам в различных агрегатных состояниях, приводят, как правило, к слишком громоздким и практически неудобным аналитическим зависимостям. Проблема аналитического представления теплоемкости, не искажающего тонких индивидуальных особенностей ее температурного хода в различных соединениях, еще не решена полностью и до сих пор привлекает к себе внимание [Пинка, Авотс, 1979]. По-видимому, самое разумное — не нарушая сложившуюся традицию, найти компромиссное решение, учитывающее в необходимой степени требования простоты, унификации и точности эмпирического уравнения теплоемкости.

Теплоемкость при постоянном давлении с высокой точностью аппроксимируется степенным рядом [Maier, Kelley, 1932; Haas, 1973; Термодинамические свойства..., 1978]:

$$c^{\circ}_p = a_0 + \sum_i a_i T^{n_i}, \quad i = 1, \ldots, 6, \tag{5.6}$$

где $n_1 = 1$, $n_2 = -2$, $n_3 = 2$, $n_4 = 3$, $n_5 = 4$, $n_6 = -0{,}5$, a_i — эмпирические коэффициенты ($i = 0, 1, \ldots, 6$). Ниже при формулировке задачи согласования будем использовать стандартное трехчленное уравнение Майера — Келли

$$c^{\circ}_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{5} T^{-2}. \tag{5.7}$$

Полное уравнение с буквенным обозначением коэффициентов

$$c^{\circ}_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{5} T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^{2} + e \cdot 10^{-9} T^{3} + f \cdot 10^{-12} T^{4} + g \cdot 10 T^{-0,5} \tag{5.6A}$$

применяется в расчете термодинамических свойств и функций ключевых веществ и базисных минералов.

Подставляя (5.7) в (5.5) и проводя двухкратное интегрирование, получим явное аналитическое выражение зависимости g°_T от температуры:

$$g^{\circ}_T = \Delta G^{\circ}_{f,298} - S^{\circ}_{298}(T - 298{,}15) - T \sum_i M_{n_i} a_i. \tag{5.8}$$

Здесь M_{n_i} — функции температуры [Темкин, Шварцман, 1948]:

$$M_{n_i} = \frac{T^{n_i}}{n_i(n_i+1)} + \frac{298{,}15^{n_i+1}}{T(n_i+1)} - \frac{298{,}15^{n_i}}{n_i}.$$

Если

$$A_G = TM_0 = T \ln T - T - T \ln 298{,}15 + 298{,}15,$$
$$B_G = T\,M_1 = (T - 298{,}15)^2/2,$$
$$C_G = T\,M_2 = (T - 298{,}15)^2/2T\,298{,}15^2,$$

тогда функцию g°_T можно записать в виде

$$g^\circ_T = \Delta G^\circ_{f,298} - S^\circ_{298}(T - 298{,}15) - aA_G - bB_G - cC_G. \qquad (5.9)$$

Расчет термодинамических функций многих веществ и минералов осложняется наличием фазовых переходов, происходящих по мере повышения температуры и давления. Учет температурных фазовых переходов тривиален и реализуется во всех табуляциях термодинамических функций, но сопряженные фазовые переходы, происходящие при повышении давления, учитываются далеко не всегда, что приводит к заметным систематическим ошибкам, зависящим от наклона линии фазового перехода и разницы в мольных объемах фаз. Рассмотрим расчет функции g°_T с учетом фазовых переходов по температуре, а расчет свободных энергий реакций и g°_T, когда необходимо принимать во внимание линию фазового равновесия, показан в главе 3 на примере α- и β-кварца.

Пусть $\Delta S^\circ_{T_{ft}} = \Delta H^\circ_{T_{ft}} / T_{ft}$, где $\Delta H^\circ_{T_{ft}}$ — энтальпия фазового перехода при температуре T_{ft} K, $\Delta S^\circ_{T_{ft}}$ — энтропия фазового перехода. Если $(c^\circ_p)' = (a_0)' + \sum_i ((a_i)' T^{n_i})$ — уравнение теплоемкости высокотемпературной фазы, тогда функцию g°_T при $T > T_{ft}$ можно рассчитать по формуле

$$g^\circ_T = \Delta G^\circ_{f,298} - S^\circ_{298}(T - 298{,}15) - T_{ft}\sum_i M_{n_i} a_i -$$
$$- (S^\circ_{T_{ft}} + \Delta S^\circ_{T_{ft}})(T - T_{ft}) - T\sum_i (M_{n_i})'(a_i)',$$

$S^\circ_{T_{ft}}$ — энтропия низкотемпературной фазы при температуре фазового перехода. Функции температуры $(M_{n_i})'$ определяются обычным образом:

$$(M_{n_i})' = \frac{T^{n_i}}{n_i(n_i+1)} + \frac{(T_{ft})^{n_i+1}}{T(n_i+1)} - \frac{(T_{ft})^{n_i}}{n_i}.$$

Функцию g°_T можно представить и в другом виде, отличном от (5.3), (5.8) и (5.9), с использованием наиболее распространенных функций, табулированных в термодинамических справочниках:

$$g^\circ_T = \Delta H^\circ_{f,298} - S^\circ_{f,298}\,298{,}15 - S^\circ_{298}(T - 298{,}15) - \sum_i TM_{n_i} a_i; \qquad (5.3A)$$

$$g_T^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ + S_{298}^\circ 298{,}15 + T\left[(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T\right]; \quad (5.3B)$$

$$g_T^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ + S_{298}^\circ 298{,}15 + T\left[(G_T^\circ - H_0^\circ)/T\right] - (H_{298}^\circ - H_0^\circ); \quad (5.3C)$$

$$g_T^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ + S_{298}^\circ 298{,}15 - T\Phi^\circ(T) - (H_{298}^\circ - H_0^\circ); \quad (5.3D)$$

$$g_T^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ - S_{298}^\circ (T - 298{,}15) + (H_T^\circ - H_{298}^\circ) - T(S_T^\circ - S_{298}^\circ). \quad (5.3E)$$

В этих формулах $S_{f,298}^\circ$ — изменение стандартной энтропии реакции образования минерала из простых веществ, остальные обозначения общеприняты и пояснений не требуют. С помощью уравнения (5.3B) можно рассчитать g_T° по табулированным функциям справочника Р. Роби и сотр. [Robie e. a., 1978], уравнение (5.3D) или (5.3C) действительно для справочника [Термодинамические свойства..., 1978, 1979, 1981], уравнение (5.3E) — для справочника К. Келли [Kelley, 1960].

Рассмотрим конечное множество R экспериментально изученных реакций общим числом $n(R)$. В этих реакциях принимают участие компоненты j из множества L. Для каждой реакции в условиях термодинамического равновесия сумма химических потенциалов компонентов, участвующих в реакции, равна нулю:

$$\sum_j \Theta_j \upsilon_j = 0, \quad (5.10)$$

Θ_j — стехиометрический коэффициент компонента j. Для исходных веществ $\Theta_j < 0$, для образующихся $\Theta_j > 0$. Подставляя в уравнение (5.10) уравнения (5.1) и (5.2), получим

$$\sum_j \Theta_j [g_{Tj}^\circ + (G_T - G_T^\circ)_j + RT \ln x_j/X_\alpha + RT \ln \gamma_j] = 0. \quad (5.11)$$

Преобразуем (5.11) к виду

$$\Delta G_{r,T}^\circ = \sum_j \Theta_j g_{Tj}^\circ = -\sum_j \Theta_j \left[(G_T - G_T^\circ)_j + RT \ln \gamma_j x_j/X_\alpha\right]. \quad (5.12)$$

Правую часть уравнения (5.12) можно рассчитать по экспериментально определенным условиям равновесия реакций с привлечением дополнительной информации. В большинстве экспериментальных работ по определению условий равновесия реакций используются стехиометрические синтетические фазы, поэтому $RT \ln \gamma_j x_j/X_\alpha = 0$. В остальных случаях расчет свободной энергии проводится с привлечением дополнительной экспериментальной и петрологической информации.

Величина $(G_T - G_T^\circ)_{H_2O} = RT \ln f_{H_2O}$ для газообразной воды рассчитана и протабулирована в интервале 100 —1000°С и 10—100 000 бар по данным Я. Юза и сотр. [Juza e. a., 1979]. В зарубежной петрологической и геохимической литературе

предпочтение отдается данным К. Бернема и соавторов [Burnham e. a., 1969], по которым Дж. Фишером и Зен Е-аном [Fisher, Zen, 1971] выполнена табуляция функции $G^*_{H_2O}(T, P)$. Поскольку экспериментальные $P - V - T$-данные К. Бернема и соавторов не охватывают всей $P - T$-области, в которой проводилось изучение многочисленных реакций дегидратации, и, кроме того, эти данные, возможно, имеют систематическую ошибку в области высоких температур и давлений [Мельник, 1978; Мельник, Радчук, 1978], они не могут рассматриваться в качестве базисных в задаче согласования.

Величина $(G_T - G_T^\circ)_{CO_2} = RT \ln f_{CO_2}$ углекислого газа принята по данным К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова [1978]. В области $T > 1000°C$ и $P > 10$ кбар использовались полуэмпирические данные И. Боттинга и П. Ричита [Bottinga, Richet, 1981].

При обработке реакций с участием H_2O и CO_2 активность компонентов в смеси $H_2O + CO_2$ оценивалась по данным Чоу И-минга, Р. Уильямса, Г. Флауа, Д. Керрика, Г. Джакобса, К. И. Шмуловича и соавторов [Chou, Williams, 1977; Flowers, 1979; Kerrick, Jacobs, 1981; Шмулович, Шмонов и др., 1980].

Величина $(G_T - G_T^\circ)$ однокомпонентных минералов рассчитывается по уравнению

$$(G_T - G_T^\circ) = \int_1^P V_T dP, \qquad (5.13)$$

где V_T — мольный объем минерала.

В условиях невысоких температур и давлений многочисленными авторами [Томпсон, 1963; Карпов и др., 1971; Yoder, Weir, 1951; Helgeson e. a., 1978; Finger, Hazen, 1981; и др.] показана взаимная компенсация или очень незначительный эффект влияния теплового расширения и сжимаемости на величину интеграла $\int V dP$ по сравнению с произведением $V_{298}^\circ (P - 1)$, поэтому допускаем в первом приближении $(G_T - G_T^\circ) = V_{298}^\circ (P - 1)$. В более корректном расчете свободных энергий реакций, изученных в условиях высоких температур и давлений (~1000—1500°C и ~15—40 кбар), необходимо учесть зависимость мольного объема твердых фаз от температуры и давления. Мольный объем можно выразить через коэффициенты теплового расширения и сжимаемости [Керн, Вайсброд, 1966; Карпов и др., 1971]:

$$V_T = V_{298}^\circ [1 + \alpha (T - 298)] (1 - \beta P), \qquad (5.14)$$

где α — коэффициент теплового расширения, β — коэффициент сжимаемости.

Если нельзя пренебречь вторыми производными, тогда

$$V_T = V_{298}^\circ [1 + A_V (T - 298) + B_V (T - 298)^2 + C_V (T - 298)^3] (1 - a_V P + b_V P^2), \qquad (5.14A)$$

где A_V, B_V, C_V — эмпирические коэффициенты, полученные путем регрессионной обработки зависимости $V_T^\circ = f(T)$, a_V, b_V — эмпирические коэффициенты [Берч, 1969].

Интегрируя (5.14) и (5.14А) от 1 до P бар при T К, получим изменение энергии Гиббса при изменении давления от 1 до P бар ($P \gg 1$):

$$\left(G_T - G_T^\circ\right) = \int_1^P V_T dP = V_{298}^\circ \left[1 + \alpha(T - 298)\right]\left(P - 1/2\beta P^2\right); \quad (5.15)$$

$$\left(G_T - G_T^\circ\right) = \int_1^P V_T dP = V_{298}^\circ \left[1 + A_V(T - 298) + B_V(T - 298)^2 + \right.$$
$$\left. + C_V(T - 298)^3\right]\left(P - 1/2\, aP^2 + 1/3\, bP^3\right). \quad (5.15А)$$

Сейчас, учитывая (5.15) или (5.15А), величины $\left(G_T - G_T^\circ\right)$ воды и углекислого газа, $RT \ln x\gamma/X$ твердых растворов, можно рассчитать для каждого экспериментального брекита свободную энергию реакции при температуре T К по уравнению (5.12).

Возвращаясь к множеству R экспериментально изученных реакций минералообразования, запишем

$$\sum_j \Theta_{tj} g_{Ttj}^\circ = \Delta G_t^\circ, \quad j \in L, \quad t \in R. \quad (5.16)$$

Если компонент j не принимает участия в реакции t, тогда $\Theta_{tj} = 0$. Систему уравнений (5.16) необходимо преобразовать к удобному для математического анализа виду, такому, чтобы искомые величины не зависели от температуры. Исходя из (5.9), введем дополнительные обозначения: $(d^t)' = (d_1^t, \ldots, d_k^t, \ldots, d_p^t)$, $(y^j)' = (y_1^j, \ldots, y_k^j, \ldots, y_p^j)$. Теперь уравнение (5.9) имеет вид

$$g_T^\circ = d_1 y_1 + d_2 y_2 + d_3 y_3 + d_4 y_4 + d_5 y_5 = \sum_{k=1}^{p=5} d_k y_k, \quad (5.17)$$

где $d_1 = 1$, $d_2 = -(T - 298{,}15)$, $d_3 = -A_G$, $d_4 = -B_G$, $d_5 = -C_G$, $y_1 = \Delta G_{f,298}^\circ$, $y_2 = S_{298}^\circ$, $y_3 = a$, $y_4 = b$, $y_5 = c$. Подставляя (5.17) в систему (5.16), получим

$$\sum_j \Theta_{tj}\left(\sum_k d_k^t y_k^j\right) = \sum_j \sum_k \Theta_{tj} d_k^t y_k^j = \Delta G_t^\circ, \quad (5.18)$$
$$t \in R,\ j \in L,\ k = 1, \ldots, p.$$

В данном случае $p = 5$, поскольку используется пятикомпонентный вектор g_T°.

Пусть $\Theta = \|\Theta_1, \ldots, \Theta_j, \ldots, \Theta_{n(L)}\|$, где $\Theta_j = \|\Theta_{tj} d_k^t\|$, $t = 1, \ldots, n(R)$, $j = 1, \ldots, n(L)$, $k = 1, \ldots, p_j$. Чтобы упростить символику, обозначим $m = \sum_j p_j$ и $n = n(R)$. С учетом этих обозначений система (5.18) приводится к компактному виду

$$\Theta y = \Delta G, \quad (5.19)$$

где $y' = (y_1^1, \ldots, y_p^1, y_1^j, \ldots, y_1^{n(L)}, \ldots, y_5^{n(L)})$, $\Delta G = (\Delta G_1^\circ, \ldots, \Delta G_t^\circ \ldots, \Delta G_{n(R)}^\circ)$.

Система (5.19), как правило, недоопределена: число неизвестных превышает число уравнений и имеет бесконечное множество решений. Но с учетом произведений Θy, которые известны и точно фиксируются для ключевых величин, базисных минералов, принятых уравнений теплоемкости и энтропий, система (5.19) становится переопределенной и пригодной для регрессионного анализа.

Задача согласования термодинамических свойств минералов по чебышевскому критерию формулируется следующим образом: определить оптимальный вектор $\hat{y}$, минимизирующий модуль максимального отклонения системы (5.19):

$$y = \arg\min \max |\Delta G - \Theta y|. \tag{5.20}$$

Эта задача эквивалентна следующей задаче линейного программирования [Зуховицкий, Авдеева, 1967]: минимизировать целевую функцию $c'z$ на множестве ограничений (5.19)

$$\min\{c'z/z \in \Omega,\ \underline{y} \leqslant y \leqslant \bar{y},\quad \lambda \geqslant 0,\ \gamma \geqslant 0\}, \tag{5.21}$$

где $z' = (y', \lambda, \gamma)$, $\underline{y}$ и $\bar{y}$ — нижнее и верхнее ограничения на искомые величины, λ — скаляр, γ — $2n$-мерный вектор. Коэффициенты целевой функции имеют вид:

$$c' = (\overbrace{0, \ldots, 0}^{m}, 1, \overbrace{0, \ldots, 0}^{2n}).$$

Множество ограничений в матричной форме записывается следующим образом:

$$\Omega = \begin{bmatrix} \Theta & 1_n & -E & 0 \\ -\Theta & 1_n & 0 & -E \end{bmatrix} [z] = \begin{bmatrix} \Delta G \\ -\Delta G \end{bmatrix},$$

где E — единичная матрица размерностью $n \times n$, $1_n'$ — единичный n-мерный вектор. Поскольку все коэффициенты целевой функции $c'z$ в задаче (5.21) равны нулю за исключением коэффициента при λ, равном единице, то $\hat{\lambda} = \min c'z = \min \lambda$.

В рассмотренной модели задачи согласования не предусмотрен учет погрешностей определения свободных энергий реакций из экспериментальных равновесных данных, т. е. задача сформулирована в детерминированном виде. Существенной особенностью входной информации является неопределенность элементов вектора ΔG в исходной системе (5.19). Экспериментально, как мы уже подчеркивали выше, определяется не одна равновесная точка реакции, а некоторая область в виде прямоугольника на P — T-диаграмме — экспериментальный брекит. Любая точка внутри него с равной вероятностью характеризует неизвестные истинные значения равновесных температур и давлений. Поэтому очень

важно включить эту объективно существующую неопределенность в модель согласования. Использование ΔG в детерминированном виде, например по средним точкам, придает модели излишнюю «жесткость», причем эта жесткость не отвечает действительному положению вещей. Из экспериментальных данных могут быть вычислены только диапазоны возможных значений ΔG, а не их точные величины. Диапазоны колебаний элементов вектора ΔG рассчитываются следующим образом. Из каждого экспериментального прямоугольника отбираются те две точки P и T, которые отвечают $\Delta G(\min)$ и $\Delta G(\max)$. Если эксперимент проведен по изотерме, то, как правило, во внимание принимается размах по давлению, если по изобаре — верхняя и нижняя температурные границы. Обозначим $\beta = |(\Delta G(\max) - \Delta G(\min))/2|$ и $\Delta G_{\text{ср}} = (\Delta G(\max) + \Delta G(\min))/2$. Изменение ΔG в границах $\Delta G(\max)$ и $\Delta G(\min)$ выразим равенством $\Delta G = \Delta G_{\text{ср}} + \beta_+ - \beta_-$ с ограничениями $0 \leqslant \beta_+ \leqslant \beta$ и $0 \leqslant \beta_- \leqslant \beta$.

Элементы матрицы Θ будем условно считать детерминированными величинами, поскольку их погрешности, связанные с флуктуациями температуры, обычно меньше погрешностей элементов вектора ΔG. Задача (5.21) с допусками на ΔG запишется в следующем виде:

$$\min \{c'_{\text{ср}} z_{\text{ср}} / z_{\text{ср}} \in \Omega_{\text{ср}},\ \underline{y} \leqslant y \leqslant \bar{y},\ \lambda \geqslant 0,\ \gamma \geqslant 0,\ 0 \leqslant \beta_+ \leqslant \beta,\ 0 \leqslant \beta_- \leqslant \beta\}, \tag{5.22}$$

где размерность $c_{\text{ср}}$ и $z_{\text{ср}}$ равна $m + 4n + 1$, а множество ограничений имеет следующую структуру:

$$\Omega_{\text{ср}} = \begin{bmatrix} \Theta & 1_n & -E & 0 & -E & E \\ -\Theta & 1_n & 0 & -E & E & -E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{y} \\ \lambda \\ \gamma \\ \beta_+ \\ \underline{\beta}_- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta G_{\text{ср}} \\ -\Delta G_{\text{ср}} \end{bmatrix}$$

Постановка (5.22) является рабочей моделью задачи согласования. Далее, рассматривая двойственную задачу, будем исходить не из задачи (5.22), а из задачи (5.21). Это связано исключительно с тем, чтобы избежать излишней громоздкости в написании систем ограничений прямой и двойственной задачи, а выводы, полученные из интерпретации двойственного решения задачи (5.21), полностью приложимы и к задаче (5.22).

Теория линейного программирования позволяет построить двойственную к (5.21) задачу. Прежде всего придадим прямой задаче (5.21) каноническую форму, т. е. запишем ее таким образом, чтобы все переменные, подлежащие определению, были неотрицательны. Заметим, что в задаче (5.21) элементы входной информации могут быть любого знака. Преобразование проводится по следующей цепочке формул:

$$y_+ = y - \underline{y},\ d = \overline{y} - \underline{y},\ 0 \leqslant y \leqslant d. \tag{5.23}$$

Символ d в (5.23) имеет смысл, совершенно отличный от d_k^t в (5.19). Это смысловое различие исключает возможность путаницы в обозначениях. Восстановление первоначального значения y по y_+ производится по формуле: $y = y_+ + \underline{y}$. Запишем неравенство $0 \leqslant y \leqslant d$ в виде равенства введением вектора дополнительных неотрицательных переменных t: $y_+ + t = d$.

Преобразованная задача (5.21) имеет следующий вид:

$$\min\{c_p' z_p / z_p \in \Omega_p,\ y_+ \geqslant 0,\ \lambda \geqslant 0,\ \gamma \geqslant 0,\ t \geqslant 0\}. \tag{5.24}$$

Вектор z_p раскрывается следующим образом: $z_p' = (y_+', \lambda, \gamma', t)$. Размерность z_p равна $4m + 2n + 1$. Вектор c_p имеет структуру:

$$(c_p)' = (\overbrace{0, \ldots, 0}^{m}, 1, \overbrace{0, \ldots, 0}^{2n}, \overbrace{0, \ldots, 0}^{2n}).$$

Множество Ω_p определяется как $\Omega_p = \{z_p / A_p z_p = G_p\}$, где система $A_p z_p = G_p$ имеет вид:

$$\begin{bmatrix} \Theta & 1_n & -E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \Theta & -1_n & 0 & E & 0 & 0 & 0 \\ E & 1_n & 0 & 0 & -E & 0 & E \\ E & -1_n & 0 & 0 & 0 & E & E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_+ \\ \lambda \\ \gamma \\ t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta G - \Theta \underline{y} \\ \Delta G - \Theta \underline{y} \\ \overline{y} - \underline{y} \\ \overline{y} - \underline{y} \end{bmatrix} \tag{5.25}$$

По сравнению с ограничениями задачи (5.21) в системе (5.25) сделана замена знаков на обратные у половины уравнений, что упрощает процедуру формирования массива входных данных на ЭВМ. Размерность вектора G_p равна $2n + 2m$.

Согласно теоремам двойственности линейного программирования, существование решения прямой задачи (5.24) влечет за собой существование двойственной задачи

$$\max\{G_p' u / u \in \Omega_D,\quad u' = (u_+', u_-', \pi_+', \pi_-')\}; \tag{5.26}$$

где множество Ω_D имеет вид $\Omega_D = \{u / A_D u \leqslant c_p\}$. Размерность вектора u равна $2n + 2m = s$. Система $A_D u \leqslant c_p$ в развернутой форме приведена ниже:

$$\begin{bmatrix} \Theta' & \Theta' & E' & E' \\ 1_n' & -1_n' & 1_m' & -1_m' \\ -E' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E' \\ 0 & 0 & E' & E' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_+ \\ u_- \\ \pi_+ \\ \pi_- \end{bmatrix} \leqslant \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{5.27}$$

Система (5.27) записывается в более компактном виде с учетом того, что неравенство $-Eu_+ \leqslant 0$ равносильно условию $u_+ \geqslant 0$. Аналогичные упрощения применимы к u_-, π_+ и π_-. Таким образом,

$$\begin{bmatrix} \Theta' & 0 & E' & E' \\ 1'_n & -1_n & 1_m & -1_m \end{bmatrix} [u] \leqslant \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \qquad (5.28)$$

$$u_+ \geqslant 0, \quad u_- \leqslant 0, \quad \lambda_+ \geqslant 0, \quad \pi_- \leqslant 0.$$

Отсюда и из условия дополняющей нежесткости (см. [Зуховицкий, Авдеева, 1967]) следует:

если $\lambda > 0$, то $(1'_n \ -1'_n \ 1_m - 1_m)(u) = 1$;

если $\lambda = 0$, то $(1'_n \ -1'_n \ 1'_m \ -1_m)(u) \leqslant 1$.

Поскольку $(-1'_m)' u_- \geqslant 0$ и $(-1_m)' \pi_- \geqslant 0$, то

если $\lambda > 0$, $\sum_{i=1}^{s} |u_i| = 1$, $|u_i| \leqslant 1$, $i = 1, \ldots, s$, где $s = 2m + 2n$;

если $\lambda = 0$, $\sum_{i=1}^{s} |u_i| \leqslant 1$, $|u_i| \leqslant 1$, $i = 1, \ldots, s$, где $s = 2m + 2n$.

Равенство $|u_i| \leqslant 1$ эквивалентно $-1 \leqslant u_i \leqslant 1$.

Мы установили, что двойственное решение в задаче согласования по чебышевскому критерию находится в пределах от -1 до $+1$. Этот факт важен с точки зрения оценки влияния каждого ограничения на величину чебышевской невязки $\hat{\lambda}$, рассматриваемой ниже. То обстоятельство, что u_i заключено в пределах от -1 до $+1$, облегчает их сопоставление между собой.

В вычислительном алгоритме модифицированного симплекс-метода с двухсторонними ограничениями преобразование (5.23) не включается непосредственно в систему ограничений в виде дополнительного ограничения. Учет преобразованных ограничений (5.23) производится путем некоторого усложнения обычного шага модифицированного симплекс-метода без увеличения размерности обратной матрицы, равной числу уравнений в (5.22).

Переход от прямой задачи (5.21) к двойственной можно было бы сделать и без введения условия неотрицательности на все элементы вектора z, например заменой двухсторонних ограничений $\underline{y} \leqslant y \leqslant \bar{y}$ системой равенств

$$y + y_+ = \bar{y} \text{ и } y - y_- = \underline{y}, \qquad (5.29)$$

где y_+ и y_- — дополнительные неотрицательные переменные. Но тогда исходная система уравнений состояла бы из равенств (5.19) и (5.29), что привело бы к увеличению числа уравнений в множестве Ω на $4m$. Введение условий неотрицательности увеличивает число уравнений на $2m$, т. е. в 2 раза меньше, что и делает более предпочтительным преобразование (5.23), а не (5.29).

Из теорем двойственности линейного программирования следует

$$\min_{z_p \in \Omega_p} c_p' z_p = \hat{\lambda} = \max_{u \in \Omega_D} G_p' u \leqslant \sum_{i=1} \hat{u}_i G_p, \tag{5.30}$$

где $s = 2m + 2n$ размерность вектора u в (5.26). Двойственное решение можно интерпретировать как скорость изменения $\hat{\lambda}$ относительно малых изменений i-го ограничения при условии, что все остальные ограничения неизменны:

$$\hat{u}_i = \frac{\partial \hat{\lambda}}{\partial (G_p)_i}. \tag{5.31}$$

Доказательство этого равенства приведено у Д. Б. Юдина и Е. Г. Гольштейна [1964].

Физический смысл двойственного решения в задаче согласования очевиден. Малые колебания элементов G_p приводят к пропорциональным изменениям чебышевской невязки $\hat{\lambda}$. Коэффициентами пропорциональности служат u_i. Если, например, $(G_p)_k$ имеет смысл верхнего ограничения на стандартную энтропию k-го минерала, то u_k характеризует увеличение чебышевской невязки на единицу увеличения энтропии. В силу этих особенностей двойственное решение служит чувствительным инструментом влияния исходной информации на степень согласования всей совокупности данных.

Рассмотрим теперь двойственное решение с точки зрения возможности оценки влияния ошибок входных данных на критерий согласования — величину $\hat{\lambda}$. Если элементы матрицы A_p и вектор c_p фиксированы, то имеет место следующее утверждение [Ланкастер, 1972]. Пусть при A_p, c_p и $G_p = G_p^*$ решения прямой задачи (5.22)

$$\min \{c_p' z_p / z_p \in \Omega_p\} = \hat{\lambda}^*$$

и двойственной (5.24)

$$\max \{(G_p)' u / u \in \Omega_D\} = \hat{\lambda}^*$$

единственны и равны $\hat{z}_p$ и $\hat{u}$ соответственно. Тогда в малой окрестности G_p^* справедливо приближенное линейное представление

$$\Delta \hat{\lambda} \approx \sum_i \hat{u}_i (\Delta G_p)_i, \quad i = 1, \ldots, s, \tag{5.32}$$

где $(\Delta G_p)_i = (G_p^*)_i - (G_p)_i$ и $\Delta \hat{\lambda} = \hat{\lambda}(G_p^*) - \hat{\lambda}\ [G_p^* + (G_p^* - G_p)]$. В предположении независимости элементов вектора G_p дисперсия $\hat{\lambda}$ вычисляется по формуле [Юдин, 1974]

$$\sigma^2(\hat{\lambda}) = \sum_i (u_i)^2 \sigma^2 (G_p)_i, \quad i = 1, \ldots, s. \tag{5.33}$$

Под дисперсией в (5.33) и далее подразумевается ее эмпирическая оценка — среднее квадратичное отклонение в квадрате. Мы не будем вводить специальные символы, подчеркивающие замену дисперсий их эмпирическими оценками, но всегда будем

иметь в виду эту замену. Если известен только диапазон возможных значений $(G_p)_i$, что является правилом в задачах согласования, то среднее квадратичное отклонение

$$\sigma(G_p)_i = \frac{(\Delta G_p)_i}{2\sqrt{3}}, \tag{5.34}$$

где $(\Delta G_p)_i = (G_p)_i(\max) - (G_p)_i(\min)$; $(G_p)_i(\max)$ и $(G_p)_i(\min)$ — верхняя и нижняя границы значений $(G_p)_i$.

Из формулы (5.32) видно, что индивидуальный вклад каждой k-й погрешности в ошибку $\hat{\lambda}$ зависит от величины u_k и $(G_p)_k$. Обозначим $D_i = (\hat{u}_i)^2\sigma^2(G_p)_i$, $i = 1, \ldots, s$, где D_i — вклад i-го слагаемого (5.32) в дисперсию $\hat{\lambda}$. Простой способ проверки однородности D_i предложен В. Кохреном [Закс, 1975]. Находим $D_k(\max)$, подозреваемое на выброс, и вычисляем

$$G(\max) = \frac{D_k(\max)}{\sum_i D_i}, \quad i = 1, \ldots, k, \ldots, s.$$

Если k-й элемент выпадает из общей совокупности, то $G(\max) > G$ (табл), где G выбирается из таблиц В. Кохрена [Закс, 1975, табл. 152] по аргументам: α — уровню значимости ($\alpha = 0{,}005$ и $\alpha = 0{,}01$), числу слагаемых в (5.32) и числу степеней свободы, равному в нашем случае $n - m$, т. е. разнице между числом строк и числом столбцов в матрице Θ.

В практической работе, как показал наш опыт, плохие данные легко обнаруживаются без обращения к процедуре В. Кохрена путем простого сопоставления между собой двойственных решений u_i. Подозрительные на выброс ограничения, связанные с $u_i(\max)$, превышают остальные в 4 раза и более. Сравнение u_i облегчается еще и тем, что все u_i находятся в пределах от -1 до $+1$. Во всех случаях резко выпадающие элементы входной информации должны всесторонне анализироваться. Выясняются причины выброса: промахи технического порядка или следствия грубых экспериментальных погрешностей, не укладывающиеся в допустимые пределы экспериментальных погрешностей? Это могут быть ошибки в определениях P — T-условий равновесия реакции минералообразования, которые обнаруживаются лишь в общей совокупности взаимосвязанных реакций минералообразования. Грубые ошибки возникают из-за неправильной идентификации стехиометрических уравнений реакций минералообразования в эксперименте. Причиной резко выпадающих значений может быть также несогласованность термодинамических свойств минералов друг с другом и по отношению к экспериментально изученным реакциям минералообразования. В зависимости от физического содержания выпадающих значений принимается решение о повторном пересчете модели с корректировкой входных данных. Корректировка включает: регулировку одно- и двухсторонних

ограничений, детализацию отдельных блоков модели, учет новых экспериментальных данных, а также проявление эффектов смешения, разупорядочения, структурных переходов и т. д.

§ 6. ОШИБКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ В ЭВОЛЮЦИОННОЙ СИСТЕМЕ СОГЛАСОВАНИЯ

В предлагаемой математической модели согласования функции $\overset{\circ}{g}_T$ базисных и рассчитываемых минералов находятся в функциональной связи, выражаемой системой уравнений (5.16). После проведения оптимизационных расчетов определяются термодинамические характеристики и минимум максимального модуля невязки системы (5.16) — величина $\hat{\lambda}$, которая служит мерой внутренней несогласованности всей совокупности входных данных системы согласования.

Когда среди входных элементов системы согласования нет или устранены резко выпадающие значения, то их адаптация друг к другу в процессе оптимизации происходит через функциональные связи системы (5.16) в тех интервалах варьирования, которые задавались на входе. Термодинамические характеристики минералов корректируются в пределах допуска на ошибку, а вновь рассчитываемые величины не выходят за границы физически допустимых значений. В этом случае величина $\hat{\lambda}$ должна быть близкой к средней ошибке реперных элементов системы согласования. Под ошибкой в данном случае подразумевается половина интервала между верхним и нижним ограничениями. Чебышевская невязка, примерно соответствующая уровню ошибок реперных элементов, является критерием хорошей согласованности термодинамических характеристик минералов с данными экспериментальной петрологии, критерием отсутствия противоречивости между всеми элементами согласования.

Чебышевскую невязку будем рассматривать как систематическую ошибку всей системы согласования. Общая погрешность функций $\overset{\circ}{g}_T$ минералов рассчитывается как сумма систематической ошибки и удвоенной квадратичной ошибки:

$$\sigma(\overset{\circ}{g}_T)_j = \hat{\lambda} + 2\sigma(\overset{\circ}{g}_{jt}). \qquad (6.1)$$

Квадратичную ошибку $\overset{\circ}{g}_{jt}$ находим по общему правилу расчета ошибок косвенных измерений. Разобьем множества L на два подмножества L_1 и L_2. Подмножество L_1 обозначает базисные минералы модели согласования, а L_2 — подмножество тех минералов функций $\overset{\circ}{g}_T$, которые рассчитываются или корректируются. Запишем систему (5.16) с разбивкой правой части на две суммы:

$$\Delta\overset{\circ}{G}_t = -\sum_j \Theta_{tj}\overset{\circ}{g}_{jt} - \sum_i \Theta_{it}\overset{\circ}{g}_{it},\ j \in L_1,\ i \in L_2,\ t \in R. \qquad (6.2)$$

Выберем из системы (6.2) подмножество уравнений R^1, таких, что рассчитываемая функция g°_T какого-либо одного минерала i выражается только через известные функции g°_{jt} базисных минералов и ΔG°_t реакций

$$g^\circ_{it} = -\sum \frac{\Theta_{tj}}{\Theta_{it}} g^\circ_{jt} - \frac{1}{\Theta_{it}} \Delta G^\circ_t, \tag{6.3}$$

или в общем виде:

$$g^\circ_{it} = \sum_j C_{jt} Z_{jt}, \quad j = 1, \ldots, n(L) + 1, \quad t \in R^1. \tag{6.4}$$

Дисперсию функций g°_{it}, $t \in R^1$ находим по формуле

$$\sigma^2(g^\circ_{it}) = \sum_j C^2_{jt} \sigma^2(Z_{jt}) + 2 \sum_{j,k} C_j C_k \sigma(Z_{jt}) \sigma(Z_{kt}) r(Z_j, Z_k), \tag{6.5}$$

где $r(Z_j, Z_k)$ — коэффициент корреляции между Z_j и Z_k. Если случайные величины Z_j и Z_k независимы одна от другой, то $r(Z_j, Z_i) = 0$ и формула (6.5) переходит в

$$\sigma^2(g^\circ_{it}) = \sum_j C^2_{jt} \sigma^2(Z_{jt}). \tag{6.6}$$

Несомненно, что функции g°_T минералов коррелированы между собой по температуре. Кроме того, корреляция g°_T минералов обусловлена еще тем, что одни и те же базисные вещества используются при расчете $\Delta G^\circ_{f,298}$ многих минералов. Г. Андерсон [Anderson, 1976] особенно подчеркивает последнее обстоятельство. Несмотря на это, до сих пор во всех подсчетах дисперсий термодинамических характеристик минералов используется формула (6.6), а не (6.5), т. е. предполагается независимость случайных величин. Это допущение не приведет к большой ошибке в оценках дисперсии термодинамических величин в тех случаях, когда коэффициент корреляции близок к нулю или происходит взаимная компенсация отдельных слагаемых суммы с $r(Z_j, Z_i) \neq 0$. В этих случаях основной вклад в $\sigma^2(g^\circ_{it})$ вносит первая сумма правой части формулы (6.5). Однако ясно, что не всегда удается с достаточной надежностью определить величину вклада в дисперсию корреляционной составляющей. В общем случае расчет по формуле (6.6) дает только весьма приблизительную оценку дисперсии с неизвестной величиной возможного отклонения в меньшую или большую сторону. Поэтому применение формулы (6.6) оправдано только простотой расчета по ней дисперсии функции g°_T минералов и отсутствием количественных данных по коэффициентам корреляции. По справедливому замечанию Г. М. Андерсона [Anderson, 1970], именно пренебрежение высокой коррелированностью свободных энергий минералов приводит к неразумному завышению оценок их погрешностей.

Свой вывод Г. М. Андерсон сделал на основе анализа ошибок, связанных с расчетом кривой образования кордиерита с флогопи-

том из минерального парагенезиса кварц — клинохлор — мусковит. Несмотря на большие ошибки в исходных значениях свободной энергии мусковита, кордиерита, клинохлора и флогопита (квадратичные ошибки составляют от 2700 до 17 000 Дж/моль и подсчитаны по формуле (6.5)), расчетная кривая склоняется от экспериментальной линии Дж. Сейферта [Seifert, 1970] в пределах 25°С. Это отклонение соответствует средней квадратичной ошибке в исходных значениях свободной энергии мусковита, кордиерита, клинохлора и флогопита порядка 2,5—3 кДж/моль, причем в том случае, когда ошибки предполагаются независимыми. Строгого соблюдения последнего условия в своей работе Г. М. Андерсону удалось достичь с помощью метода статистических испытаний. Вывод Г. М. Андерсона подтверждается и другими расчетами условий равновесия реакций минералообразования по термодинамическим характеристикам минералов, согласованных с экспериментальными данными [Zen, Chernosky, 1976; Kerrick, Slaughter, 1976], в том числе и нашими расчетами, примеры которых будут приведены позже.

После расчета $n(R^1)$ значений $\sigma^2(\overset{\circ}{g}_{it})$ по формуле (6.5) или, когда коэффициенты корреляции неизвестны, по формуле (6.6) вычисляем среднюю дисперсию

$$\sigma^2(g_i)\frac{\sum_t \sigma^2(\overset{\circ}{g}_{it})}{n(R^1)},\quad t \in R^1$$

и затем по формуле (6.1) — общую погрешность. Далее производится выбор подмножества уравнений R^2 со следующим $i+1$-м минералом, корректируемое или рассчитываемое значение функции $\overset{\circ}{g}_T$ которого можно выразить формулой (6.3). Ошибка функции $\overset{\circ}{g}_T$ i-го минерала подсчитывается в той же последовательности по тем же формулам, что и для предыдущего i — 1-го минерала. Таким образом последовательно рассчитываются ошибки функции $\overset{\circ}{g}_T$ всех минералов из множества L_1. Во избежание дополнительной коррелированности ошибок в правую часть формулы (6.3) не включаются минералы из подмножества L_2, ошибки которых были подсчитаны на предыдущем этапе. Это требование всегда выполнимо. В тех случаях, когда в реакции участвуют два и более минералов из подмножества L_2, к формуле (6.3) приходят путем последовательного применения элементарных подстановок.

Другой, более совершенный, но технически значительно более трудный подход к оценке ошибок термодинамических характеристик минералов системы согласования основан на методе статистического или равномерного зондирования интервалов неопределенности реперных элементов входной информации. Этот подход детально разработан Б. И. Беловым с соавторами [Беляев, Макаров, 1973; Белов и др., 1973]. Мы изложим его сущность применительно к нашей задаче согласования. Введем предварительно необходимые обозначения:

$$\Delta G_t^{\circ}(\min) \leqslant \Delta G_t^{\circ}(w_t) \leqslant \Delta G_t^{\circ}(\max),\ w_t \in \Omega; \tag{6.7}$$

$$y_k^j(\min) \leqslant y_k^j(w_k) \leqslant y_k^j(\max),\ w_k \in \Omega_k,\ j \in L_1. \tag{6.8}$$

В неравенствах (6.7) и (6.8):

1) w_t — t-й элемент вектора $w'_{\Delta G} = (w_1, \ldots, w_t, \ldots, w_{n(R)})$ и Ω — конечное множество реализаций w_t, $w_{\Delta G} \in \Omega_{\Delta G}$, где $\Omega_{\Delta G} = \bigcup\limits_t \Omega_t$, $t \in R$; $\Delta G_t^{\circ}(\min)$ и $\Delta G_t^{\circ}(\max)$ — нижнее и верхнее ограничения на ΔG_t°, а $\Delta G_t^{\circ}(w_t)$ — функция w_t.

2) w_k — k-я компонента вектора $w'_y = \left(w_1^1, \ldots, w_{p_1}^1, w_1^2, \ldots, w_{p_2}^2, \ldots, w_k, \ldots, w_{p_{n(L_1)}}^{n(L_1)}\right)$;

$$w_y \in \Omega_y,\ \text{где}\ \Omega_y = \bigcup_t \Omega_k,\ k = 1, \ldots, \sum_j p_j,\ j \in L_1,$$

$y_k^j(\min)$ и $y_k^j(\max)$ — нижнее и верхнее ограничения на k-ю термодинамическую характеристику минерала j из подмножества L_1, а $y_k^j(w_k)$ — функция w_k; $w_{\Delta G} \cup w_y = w$ и $\Omega = \Omega_{\Delta G} \cup \Omega_y$, $w \in \Omega$.

Задавая представительное число реализаций q вектора w из множества Ω, решаем q задач согласования и по результатам решений находим статистические оценки термодинамических характеристик минералов из множества L_2. Число q определяется априори из предыдущего опыта и затем уточняется в процессе расчетов после анализа промежуточных результатов.

Если неравенства (6.7) и (6.8) характеризуют только диапазон случайных величин $\Delta G_t^{\circ}(w_t)$ и $y_k^j(w_k)$, то наиболее осторожным будет предположение о равномерном законе их распределения в заданных интервалах. Если имеется дополнительная информация о некоторых предпочтительных значениях случайной величины в одном из участков диапазона изменения, то наиболее приемлемой гипотезой о виде распределения является либо бета-распределение с положительной или отрицательной асимметрией, когда наиболее вероятное значение величины располагается соответственно в первой или последней трети интервала ее изменения, либо нормальное или близкое к нему симметричное бета-распределение, когда наиболее вероятное значение $\Delta G_t^{\circ}(w_t)$ и $y_k^j(w_k)$ попадает примерно в середину диапазона возможных значений [Макаров, Мелентьев, 1973]. Исходя из предположения о законе распределения, необходимое число реализаций производится генерацией случайных значений входных данных ΔG_t° и y_k^j методом Монте-Карло.

Случайные значения элементов вектора w задаются обычно на интервале [0, 1] или [—1,1]. Можно, конечно, взять и другие интервалы, причем не обязательно для всех компонент вектора использовать одни и те же интервалы. По ряду теоретических и

практических соображений наиболее удобен интервал [0, 1]. В тех постановках, где применяется стратегия планирования эксперимента, например в алгоритмах численного решения обратных физико-химических задач [Карпов, 1981], лучше использовать интервал [—1,1], поскольку рассчитанные каталоги оптимальных и квазиоптимальных планов строятся на гиперкубе, ограниченном координатами ± 1 [Налимов, Голикова, 1976].

Обозначим через z_j j-й элемент вектора реперной входной информации z размерностью $n(L_1) + n(R)$.

Пусть $z_j(\min)$ и $z_j(\max)$ соответственно нижнее и верхнее ограничения на z_j; $\Delta z_j = z_j(\max) - z_j(\min)$ и $z_j^c = [z_j(\max) + z_j(\min)]/2$.

Тогда функциональная зависимость z_j от w_j в интервале $[z_j(\min), z_j(\max)]$ запишется следующим образом:

$$z_j(w_j) = z_j^c - z_j/2 + \Delta z_j w_j \tag{6.9}$$

при равномерном распределении случайной величины w_j в интервале [0, 1]. Если случайная величина w_j имеет равномерное распределение в интервале [—1, +1], то

$$z_j(w_j) = z_j^c + (\Delta z_j/2) w_j. \tag{6.10}$$

Формирование нормально распределенных элементов вектора производится по формуле

$$z_j(w_j) = z_j^c + \sigma(z_j) w_j, \tag{6.11}$$

где w_j — нормально распределенная случайная величина с математическим ожиданием, равным нулю, и квадратичной ошибкой, равной единице, вырабатывается специальной подпрограммой; $\sigma(z_j)$ — средняя квадратичная ошибка z_j, принимаемая равной $z_j/6$.

Выбор конечного числа реализаций векторов w с целью статистической оценки элементов термодинамической информации из множества L_2 необязательно связывать с методом Монте-Карло. Влияние неопределенности входной информации на искомую, т. е. нахождение и анализ зоны неопределенности решений в задаче согласования и в других задачах физико-химического моделирования, поставленных как задачи математического программирования, можно изучать посредством равномерного размещения наиболее представительных точек вектора w в гиперкубе с координатами 0 и 1. Этот подход, разработанный в Сибирском энергетическом институте СО АН СССР [Беляев, Макаров, 1973; Белов и др., 1973], значительно сокращает число зондирующих решений q, что является главным недостатком метода Монте-Карло. Действительно, если только по каждому элементу w_j рассматривать два значения, то общее число реализаций (все w_j $j \in \Omega$ принимаются независимыми) будет равно $2^{n(L)+n(R)}$, т. е. очень велико, когда размерность вектора w большая. Применение метода Монте-Карло с равномерным распределением неэкономично в том смысле, что приводит к большому перерасходу числа реализаций q. В одну

область гиперкуба точки случайно лягут «кучно», а в другую область не попадет ни одной. Проблема усложняется еще тем, что в практических расчетах, когда размерность гиперкуба большая, число реализаций задач математического программирования по чисто экономическим соображениям должно быть значительно меньше $2^{n(L)+n(R)}$. В этой весьма распространенной ситуации равномерное статистическое зондирование по методу Монте-Карло становится мало удовлетворительным.

Алгоритм Б. И. Белова и др. [Белов и др., 1973] предусматривает расположение точек в узлах равномерной сетки, заданной внутри единичного гиперкуба. Под равномерностью Б. И. Белов и др. [1973] подразумевают выполнение следующих трех требований.

1. Любая пара различных узлов имеет различные координаты в соответствующих элементах. Например, в двух узлах n-мерного пространства $(a_1, \ldots, a_i, \ldots, a_n)$ и $(b_1, \ldots, b_i, \ldots, b_n)$ $a_i \neq b_i$.

2. Узлы попарно симметричны относительно центра гиперкуба.

3. Узлы в сети располагаются на максимально возможном расстоянии друг от друга.

Выполнение первого условия обеспечивает распределение отобранной системы точек по каждой координате в отдельности. Геометрический смысл второго условия заключается в том, чтобы для каждого узла существовал узел, симметричный относительно геометрического центра гиперкуба. Выполнение третьего требования позволяет максимально удалить выбираемые узлы друг от друга, чем обеспечивается равномерное распределение их по объему гиперкуба.

Опыт применения алгоритма Б. И. Белова и др. показал его эффективность в расчетах с процедурой отбора ограниченного числа «представительных» точек в многомерном пространстве. Из всех предложенных способов зондирования области неопределенности исходной информации метод Б. И. Белова и соавторов признан как наиболее совершенный [Беляев, Макаров, 1973].

Он, безусловно, перспективен в приложении и к задачам согласования, и к задачам физико-химического моделирования, поставленным как задачи математического программирования. Равномерное зондирование входной информации в интервале ее неопределенности позволяет оценить точность вновь рассчитанных или скорректированных термодинамических характеристик минералов, а также определить степень достоверности результатов физико-химического моделирования по сравнительно небольшому числу реализаций. Последнее обстоятельство весьма существенно. Принципиальная осуществимость решения задачи со статистическим зондированием еще не означает, что это решение будет получено. Самое тривиальное, но практически наиболее частое препятствие — время и стоимость расчетов на ЭВМ. В этих случаях одно только простое сокращение числа необходимых вариантов

переводит задачу из разряда принципиально решаемых в разряд практически реализуемых.

Из-за большой стоимости зондирующих расчетов они пока (до появления машин четвертого поколения) приложимы только к эталонным физико-химическим моделям с целью оценки их точности и надежности, которая затем служит мерой точности и надежности аналогичного класса физико-химических моделей.

Независимо от способа зондирования зоны неопределенности исходной информации остается еще одна проблема — проблема учета корреляционных связей между элементами входных данных.

По А. А. Макарову и Л. А. Мелентьеву [1973], один из приемов учета корреляционных связей элементов входной информации в моделях энергетических хозяйств заключается в согласованном изменении тех элементов входной информации, которые по экономическому смыслу относятся к одной группе. Таким образом, все данные группируются по признаку их тесной взаимозависимости, и случайные или равномерные реализации относятся уже к целой группе, а не к отдельным элементам. Идея проста и естественна. Опирается не на формальные соображения, а на здравый смысл, знание и опыт специалиста, способного дать достаточно надежную классификацию исходных данных по их однородности и взаимозависимости. Она приложима и к задаче согласования, а также и к другим задачам физико-химического моделирования, поставленным как задачи математического программирования.

Анализ уравнений в системе (5.16) позволяет с большой надежностью выделить те группы минералов, термодинамические характеристики которых изменяются симбатно. Увеличение функции g_T одного минерала в группе приводит к пропорциональному увеличению функции g_T° другого минерала в этой же группе. Например, функции g_T° санидина и мусковита тесно взаимосвязаны реакцией дегидратации мусковита, условия равновесия которой определены экспериментально с высокой точностью. Уменьшая функцию g_T° санидина, мы должны пропорционально уменьшить и функцию g_T° мусковита. Наоборот, увеличение g_T° санидина симбатно увеличивает g_T° мусковита. Такой подход намного увеличивает эффективность зондирования входных данных в интервале ее неопределенности. Он позволяет учесть весьма сильные связи между термодинамическими характеристиками минералов и, что также очень важно, значительно уменьшить число «представительных» реализаций. В перспективе именно статистическое или равномерное зондирование входных элементов физико-химических моделей (моделей согласования и моделей расчета химического равновесия) с учетом их корреляционных связей представляется нам самым совершенным и надежным методом оценки точности результатов оптимизационных расчетов.

В результате работы программы Б. И. Белова и др. [1973] формируется q векторов ΔG, равномерно расположенных в облас-

ти $\underline{\Delta G} \leqslant \Delta G \leqslant \overline{\Delta G}$. q — простое число — это единственное ограничение алгоритма Б. И. Белова и др. Полученные q значений векторов ΔG вводятся в ограничения задачи согласования. В результате решения q задач согласования получаем набор оптимальных в смысле чебышевского критерия термодинамических характеристик минералов. Проведя статистическую обработку этих величин, получим среднеарифметическое значение каждого компонента вектора y: $\bar{y}_i = \sum \hat{y}_i/q$, дисперсию $s_i^2 = \sum(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2/(q-1)$, стандартное отклонение $s_i = \sqrt{\sum(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2/(q-1)}$, стандартную ошибку $\sigma_i = s_i/\sqrt{q}$ и другие характеристики.

К вопросу определения минимального числа испытаний. Проведение статистической обработки термодинамической информации, полученной в результате решения серии задач оптимизации на множестве $\underline{\Delta G} \leqslant \Delta G \leqslant \overline{\Delta G}$, связано с вопросами определения необходимого и достаточного числа испытаний, такого, которое позволяет достаточно полно охарактеризовать заданное множество ограничений и, следовательно, получить надежную оценку термодинамических свойств минералов и которое в то же время находится в пределах экономической целесообразности. Очевидно, увеличивая число испытаний, можно достичь очень малой стандартной ошибки в обрабатываемых термодинамических характеристиках минералов. Но очень большое число испытаний нецелесообразно в первую очередь в силу экономических соображений. Несмотря на достаточную мощность современных ЭВМ, такие расчеты слишком дорого стоят и целесообразны только в модельных системах с целью проверки статистических гипотез.

Вопрос о числе испытаний наиболее просто решается путем последовательного увеличения числа испытаний в ходе решения модельных примеров и последующего анализа влияния числа испытаний как на термодинамические свойства минералов, так и на их статистические характеристики. На рис. 4 и 5 показаны некоторые типичные примеры влияния числа испытаний на стандартное отклонение и удвоенную стандартную ошибку термодинамических характеристик минералов. Первая система включает 20 уравнений и 3 неизвестных $(\Delta G^\circ_{f,298})$ тремолита, диопсида и доломита. На переменные накладывались двухсторонние ограничения, определяемые на основании термохимических данных. 20 экспериментально изученных реакций с участием доломита, диопсида и тремолита обрабатывались по методам III закона термодинамики. Расчеты разностных функций этих трех минералов проводились из нижних и верхних температурных границ экспериментальных брекитов. В систему вводились средние значения разностей стандартных энергий образования Гиббса с их стандартными отклонениями. Величина стандартного отклонения определяет пределы колебаний $\Delta G^\circ_{r,298}$ в каждой реакции, т. е. $\underline{\Delta G} = \Delta G - S$ для нижней границы и $\overline{\Delta G} = \Delta G + S$ для верхней. Число испытаний

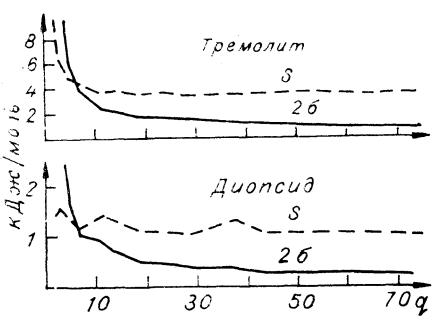


Рис. 3. Влияние числа испытаний q на величину стандартного отклонения и удвоенной стандартной ошибки $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ тремолита, диопсида и доломита (2σ соответствуют 95%-ному доверительному интервалу при $q < 29$).

q задавалось простыми числами от 2 до 73. Результаты влияния числа испытаний на стандартные отклонения и удвоенную стандартную ошибку каждого минерала приводятся на рис. 3, из которого видно, что для каждого минерала характер изменения S и 2σ в зависимости от q различен. Это следует из того, что величина ограничений на каждый минерал различна и, кроме того, в реакциях с участием тремолита наиболее высоки значения стандартных отклонений разностных функций. Из графика по тремолиту видно, что уже после 11 испытаний стандартное отклонение и, следовательно, дисперсия стабилизируются и их величины практически не изменяются при дальнейшем увеличении числа испытаний. Для диопсида характер кривой $S = f(q)$ иной. В этом случае дисперсия и стандартное отклонение выходят на плато только после 43 испытаний, хотя при любом числе испытаний стандартное отклонение изменяется практически весьма незначительно. У доломита линия зависимости S от q ведет себя так же, как и у тремолита. Уже после 5 испытаний стандартное отклонение почти не меняется и после 13 испытаний стабилизируется. Можно допустить, учитывая сказанное, что для надежной оценки термодинамических характеристик минералов и их стандартных отклонений достаточно взять q, приблизительно равное числу уравнений в системе.

В другой системе согласования, где проводилась обработка экспериментальных данных Н. Чаттерджи и В. Джоханнеса [Chatterjee, Johannes, 1974], также 20 уравнений и 2 неизвестных: $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ и S°_{298} мусковита. Но здесь в отличие от первой системы каждое уравнение соответствует экспериментальным брекитам Н. Чаттерджи и В. Джоханнеса. Предварительная обработка экспериментальных данных заключалась в расчете величин $\Delta G^{\circ}_{f,298} - S^{\circ}_{298}$ $(T - 298{,}15)$ из каждой температурной точки с применением известных теплоемкостей всех минералов и веществ, причем ошибка c°_{p} во внимание не принималась. Каждый элемент множества $\Delta G \leqslant \Delta G \leqslant \overline{\Delta G}$ и пределы их колебаний рассчитаны только с учетом температурной ошибки в экспериментальном бре-

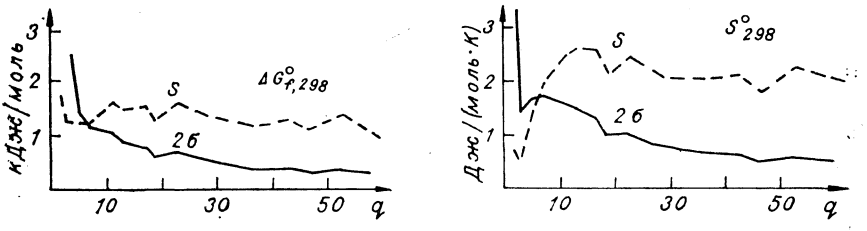


Рис. 4. Влияние числа испытаний q на величину стандартного отклонения и удвоенной стандартной ошибки энергии Гиббса и стандартной энтропии мусковита (2σ соответствуют 95%-ному доверительному интервалу при $q < 29$).

ките. Как обычно, на искомые значения $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ и S°_{298} накладывались двухсторонние ограничения, соответствующие термохимическим определениям, причем верхнее ограничение на энтропию увеличено на 18,7 Дж/(моль·К) — максимальная конфигурационная энтропия мусковита. Влияние числа испытаний на S и 2σ энергии образования Гиббса и стандартной энтропии мусковита имеет различный характер (рис. 4). Стандартное отклонение $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ практически не зависит от числа испытаний, что связано с малыми погрешностями входных данных. Характер изменения S энтропии в зависимости от q резко отличается от уже рассмотренных случаев. Если число испытаний невелико ($q = 2, 3, 5$), то стандартные отклонения примерно в 2 раза меньше, чем при $q > 7$, что обусловлено особенностями процедуры зондирования и небольшими погрешностями входных экспериментальных данных. Когда $q = 2$, то формируется сетка со всевозможными сочетаниями значений 0 и 1 по всем координатам в единичном гиперкубе. Перенос отобранных значений на множество $\underline{\Delta G} \leqslant \Delta G \leqslant \overline{\Delta G}$ приводит к двум субпараллельным линиям на $P - T$-диаграмме. Очевидно, рассчитанные по ним значения $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ и S°_{298} мусковита будут отличаться незначительно, что и приводит к небольшим стандартным отклонениям. Когда $q = 3$, тогда формируется сетка со значениями 0, 0,5 и 1, что соответствует расчету $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ и S°_{298} по нижней и верхней границам элементов входного множества и по их средним значениям. Ясно, что в этом случае, учитывая малый разброс экспериментальных данных, решения будут близки друг к другу. Увеличивая число испытаний, образуем более сложные сетки, которые полнее характеризуют множество $\underline{\Delta G} \leqslant \Delta G \leqslant \overline{\Delta G}$. Поэтому стандартное отклонение возрастает, но уже после 13 испытаний остается на одном уровне. Таким образом, и в этом случае можно заключить, что при числе испытаний, примерно равном числу уравнений, получаем достаточно надежную оценку искомых термодинамических величин и их статистических характеристик.

§ 7. ОБЩАЯ СТРАТЕГИЯ ПРОЦЕДУРЫ СОГЛАСОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПЕТРОЛОГИИ И ТЕРМОХИМИИ

Анализ источников ошибок входной информации системы согласования показывает, что ошибки, вносимые неточностью определения условий равновесия реакций минералообразования, обычно меньше или равны ошибкам функции g°_T базисных веществ [Карпов и др., 1971]. Отсюда следует главный вывод о стратегии согласования. В качестве реперной группы элементов входной информации системы согласования необходимо брать $\Delta G^\circ_{f,298}$, $c^\circ_p = f(T)$ и S°_{298} базисных веществ, а также значения $\Delta G^\circ_{r,T}$ реакций, вычисленных из наиболее точных экспериментально определенных условий равновесия. Предпочтительная группа данных выделяется наложением узких двухсторонних ограничений. Остальные величины модели согласования при наличии функциональных связей с реперными элементами будут в процессе оптимизации адаптироваться с ними и друг с другом. Именно благодаря этой адаптации и взаимной статистической компенсации погрешностей в единой совокупности данных, получаем на выходе уточненные термодинамические характеристики минералов. Таким образом, точность термодинамических характеристик минералов эволюционной системы будет приближаться к точности тех ее элементов, которые заданы с наименьшими допусками на неопределенность. Причем это приближение будет наилучшим для того объема термодинамической информации, который объективно имеется в нашем распоряжении.

На рис. 5 показана принципиальная схема преломления ошибок элементов входной информации через эволюционную систему согласования. В зависимости от величины чебышевской невязки условно можно выделить три уровня согласованности по точности.

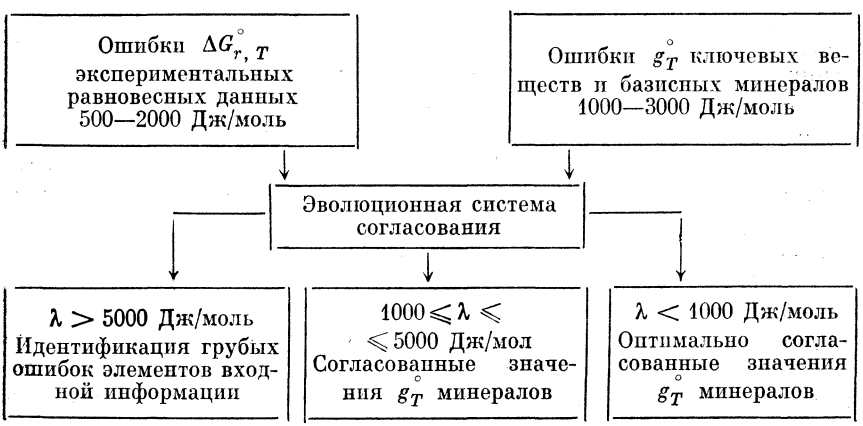


Рис. 5. Принципиальная схема «преломления» ошибок элементов входной информации в эволюционной системе согласования.

Когда чебышевская невязка подсистемы системы согласования меньше 1—2 кДж, происходит оптимальная адаптация всех элементов входной информации друг к другу с их взаимной коррекцией, не выходящей за пределы допустимых погрешностей. Получаемые таким образом значения g_T° минералов на выходе системы согласования мы будем называть оптимально согласованными. Если чебышевская невязка подсистемы находится в пределах 2—4 кДж, то согласование можно рассматривать как удовлетворительное. В данном случае существует некоторая величина несогласованности отдельных элементов входной информации, превышающая диапазон их возможных погрешностей. Эта рассогласованность идентифицируется по двойственным решениям задачи согласования. Повышение точности экспериментальных определений, более детальный анализ состава продуктов реакций минералообразования и соответствующая корректировка математической модели согласования позволяет в последующих оптимизационных расчетах достичь оптимального согласования функций g_T° минералов. Наличие большой чебышевской невязки, превышающей 5—10 кДж, указывает на грубые ошибки в определении g_T° базисных минералов, или в экспериментальном определении условий равновесия, или в стехиометрии реакции минералообразования. Полученные в данном случае функции g_T° могут рассматриваться только как ориентировочные оценки.

Разработанная нами процедура согласования сознательно строится не как строгий математический алгоритм с однозначно сформулированной системой правил, а как комбинация эвристических приемов, где в полной мере используется опыт специалиста с формализованным подходом, основой которого является математическая модель согласования. Только с помощью математической модели удается придать элементам входной информации такую структуру формальных отношений, которая в конечном итоге обеспечивает получение оптимальных по согласованности термодинамических характеристик минералов. Математическая модель является также инструментом формальной оценки качества и надежности исходной и искомой информации. Она обеспечивает автоматизацию наиболее трудоемкой части работы по согласованию — проведение оптимизационных расчетов на ЭВМ. Принципиальная блок-схема предлагаемой нами комбинированной процедуры обработки термодинамической информации экспериментальной петрологии с целью согласования, расчета и корректировки термодинамических характеристик минералов представлена на рис. 6. Процедура согласования, как видно из блок-схемы, предусматривает следующие основные операции обработки термодинамической информации.

1. Сбор и накопление термодинамической информации. К ней относятся: данные экспериментальной петрологии и геохимии по условиям равновесия реакций минералообразования, термохимические определения теплоемкости, энтропии, теплот смешения и

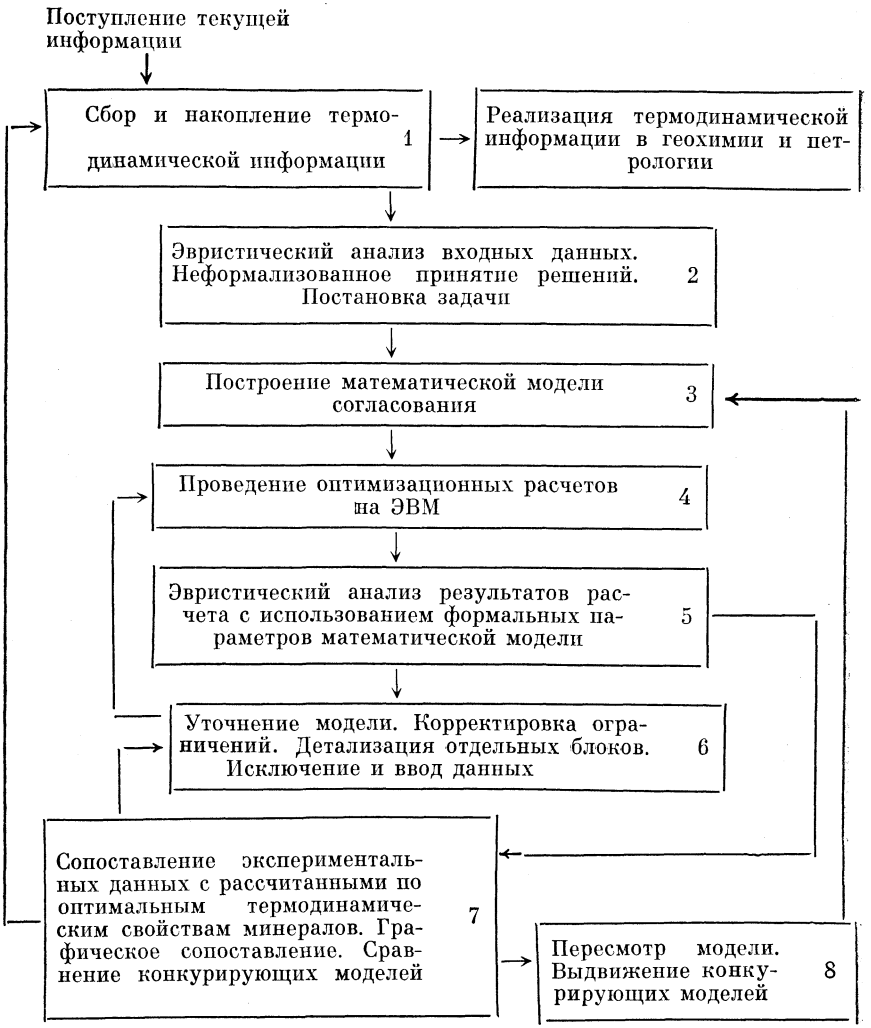


Рис. 6. Блок-схема процедуры обработки термодинамической информации в эволюционной системе согласования на ЭВМ термодинамических свойств минералов.

образования, а также теплот структурных превращений и разупорядочения; термодинамические характеристики отдельных газов и газовых смесей; сведения о коэффициентах сжимаемости и расширения; определения равновесной растворимости минералов; результаты исследований по разработке эмпирических и полуэмпирических методов расчета термодинамических характеристик минералов; петрологическая информация о возможных границах устойчивости природных минеральных парагенезисов на P — T-диаграммах, а также все наиболее надежные оценки температур и

давлений по существующим минеральным геотермобарометрам; оптимальные термодинамические характеристики минералов, полученные в результате предыдущих оптимизационных расчетов на ЭВМ математической модели согласования.

2. Классификация и стратификация информации; выбор наиболее надежных определений условий равновесия реакций минералообразования; оценивание границ неопределенности элементов входной информации и задание интервалов физически допустимых значений искомых термодинамических величин; выделение группы предпочтительных данных, характеризующихся минимальными допусками на возможную адаптацию с остальными данными; априорное планирование нескольких вариантов с целью апастериорной дискриминации конкурирующих моделей и выбора из них наиболее приемлемой модели по комплексу формальных и эвристических критериев. Поясним сказанное одним примером. Часто из экспериментальных исследований невозможно извлечь информацию о степени упорядоченности минерала в данной реакции минералообразования. Поэтому предварительно следует задать несколько вариантов прогонки модели с различными значениями энтропии минерала, соответствующими различным степеням упорядоченности. Располагая несколькими вариантами решений, можно остановить выбор на варианте, который лучше всего согласуется со всей совокупностью входных данных. Этап завершается постановкой задачи на неформальном уровне — четком перечислении тех условий и требований, которым должна отвечать математическая модель согласования.

3. Построение математической модели согласования, учитывающей конкретные особенности входной и искомой информации. Неформальная постановка переводится на формальный язык уравнений и неравенств. Одни и те же условия могут быть записаны в различных эквивалентных формах. Поэтому на данном этапе важно выбрать наиболее простую и компактную форму математического представления модели согласования.

4. Проведение оптимизационных расчетов на ЭВМ. Практическая реализация модели на ЭВМ предъявляет повышенные требования к эксплуатационным программам линейного программирования. Хотя сейчас имеется множество программ линейного программирования, только очень немногие из них обладают необходимым набором качеств, требующихся при численном решении задач большой размерности со сложной структурой ограничений. Это — возможность задания двухсторонних ограничений отдельно от основной системы уравнений и неравенств; простота ввода исходной информации, в частности ввод в единичной диагональной матрице только единиц, без ввода нулей; наличие хорошего идентификатора типичных ошибок; возможность решения задач большой размерности; детально разработанная система различных режимов выдачи информации; наконец, эксплуатационная проверка программы на различных типах задач линейного программирования.

5. Анализ результатов расчета. Включает изучение невязок, двойственных решений, идентификацию выпадающих значений. Если анализ дает удовлетворительные результаты, то осуществляется переход на 7.

6. Проводится уточнение модели. Корректируются ограничения. Исключаются резко выпадающие значения, заменяются входные данные, детализируются отдельные блоки модели. Вводятся дополнительные ограничения. После уточнения модели осуществляется ее пересчет (операция 4).

7. Сопоставление экспериментальных данных по условиям равновесия реакций минералообразования с расчетом по термодинамическим характеристикам, полученным в результате проведения оптимизационных расчетов. Обязательно производится графическое сопоставление эксперимента и расчета. Сравниваются конкурирующие модели. В зависимости от результатов сопоставления переход на 6 или на 8. Если сопоставление дает положительный результат, термодинамические характеристики минералов поступают в фонд исходной термодинамической информации.

8. Пересмотр модели. Выдвижение новых конкурирующих моделей. Переход на 3.

Согласование, в принципе, может привести и к отрицательному результату. Противоречия в модели оказываются настолько большими, что, несмотря на максимально возможное расширение в физически допустимых границах ограничений, чебышевская невязка оказывается совершенно неприемлемой по своей величине во многих вариантах модели согласования. Здесь следует предполагать наличие неучтенной ранее большой систематической ошибки в экспериментальных определениях численных значений некоторых элементов входной информации. Недопустимо высокая ошибка может быть также связана с неправильной идентификацией стехиометрического уравнения реакции. Например, в эксперименте игнорируется появление твердых минеральных растворов. В конечном итоге отрицательный результат становится положительным в том смысле, что он выявляет наличие этой ранее не замеченной грубой ошибки. Это ставит перед экспериментаторами задачу по уточнению условий равновесия конкретных реакций минералообразования или выдвигает необходимость проведения дополнительных исследований с целью более точной идентификации состава и структуры минералов, участвующих в реакциях, которые вызывают наибольшее сомнение по результатам оптимизационных расчетов.

Сочетание эвристических приемов с формализованным методом — единственно возможный путь в успешном решении проблемы наилучшей обработки данных экспериментальной петрологии с целью расчета точных термодинамических характеристик минералов. Сам по себе чисто эвристический подход с отказом от построения математической модели не принесет желаемых результатов. Единая функциональная взаимосвязь всех элементов входной и выходной информации, их неопределенность, индивидуа-

лизированно обозначаемая заданием ограничений сверху и снизу, большая размерность вектора термодинамических характеристик — все эти принципиальные свойства системы согласования исключают возможность получения численных результатов без предварительного построения математической модели и ее последующей оптимизации на ЭВМ. Результаты расчетов на ЭВМ, представленные векторами оптимальных решений прямой и двойственной задач, значение чебышевской невязки $\hat{\lambda}$ и индивидуальных невязок по каждому ограничению дают ценную информацию о совместимости термодинамических характеристик минералов в опорной структуре системы согласования. Без этих показателей объективный анализ согласованности элементов входной и искомой информации был бы практически невозможен. Но критический анализ экспериментальных исследований, их методических особенностей, выбор наиболее надежных и представительных данных, сопоставление работ различных исследователей, анализ решений формальными и неформальными средствами, расширение системы, замена одних элементов входной информации на другие, выдвижение конкурирующих моделей, формулирование выводов в условиях неопределенности — эти и масса других вопросов входят в компетенцию специалиста и не могут быть решены формальными средствами анализа.

Глава 3

КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПТИМАЛЬНОЕ СОГЛАСОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_2O—K_2O—H_2O—CO_2

В геохимии и петрологии накоплен большой объем экспериментальной информации по условиям равновесия реакций минералообразования. Если проводить оптимизационные расчеты эволюционной системы сразу по всей совокупности экспериментально изученных реакций, то приходится считаться с трудностями, которые возникают из-за очень большой размерности и детальности задач согласования, увеличения времени счета, плохой обозримости входной и выходной информации, сложности анализа решений. Но проблема существенно упрощается, если воспользоваться специфической особенностью матрицы Θ эволюционной системы. Соответствующей рациональной компоновкой реакций минералообразования ей можно придать отчетливо выраженную блочную структуру с тесной связью уравнений внутри блоков и слабой — между блоками. Это обстоятельство делает целесообразным разбиение системы на ряд подсистем, соответствующих

числу блоков матрицы Θ. Каждая подсистема характеризуется большим числом общих для нее уравнений с общими неизвестными. Число же общих неизвестных в каждой паре подсистем, если не принимать во внимание базисные величины, значительно меньше. Глобальное согласование всей эволюционной системы можно получить путем последовательной оптимизации каждой подсистемы отдельно с последующей увязкой их оптимальных решений.

Ниже приведено описание подсистем согласования с обоснованием и выбором экспериментальных равновесных данных и термохимических определений на примерах подсистем SiO_2—Al_2O_3—H_2O и SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2. В каждой из подсистем вначале анализируются многочисленные экспериментальные данные с учетом современных методических разработок. Приводятся таблицы значений температуры, давления и дополнительных термодинамических параметров, полученных в результате экспериментальных исследований, а также рассчитанные по ним величины свободных энергий реакций с пределами их возможных колебаний, определяемых из экспериментальных брекитов. Далее, на основе калориметрических и термохимических исследований или эмпирических оценок определяются максимальные пределы допустимых колебаний искомых термодинамических характеристик, задаваемые двухсторонними ограничениями на переменные. В результате оптимизационных расчетов получаем оптимальные термодинамические свойства минералов, по которым вновь рассчитываются свободные энергии реакций, сопоставляемые затем с исходными. Первостепенное значение придается графическому сопоставлению термодинамического расчета с экспериментальными определениями, что позволяет в наиболее наглядном виде сравнить оптимальные термодинамические данные и другие системы термодинамических величин или результаты различных методов согласования с экспериментом. Приводится таблица принятых и согласованных термодинамических свойств минералов и связанных с ними веществ.

§ 1 КЛЮЧЕВЫЕ И БАЗИСНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Простые вещества и элементы. Окислы. Прежде чем рассматривать термодинамические свойства минералов, необходимо сделать выбор в отношении ключевых термохимических величин и термодинамических свойств базисных веществ и минералов. Нами приняты в качестве базисных веществ простые вещества (H_2, O_2), элементы (Al, C, Ca, K, Mg, Na, Si) и окислы (Al_2O_3, CO_2, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, H_2O, SiO_2), термодинамические свойства которых приведены в табл. 2. При выборе ключевых и базисных термодинамических величин руководствовались в первую очередь рекомендациями Комитета по численным данным для науки и техники Международного совета научных союзов (КОДАТА-

МСНС) [CODATA..., 1978], фундаментального справочника по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ АН СССР [Термодинамические свойства..., 1978, 1979, 1981] и в ряде случаев рекомендациями справочника Геологической службы США [Robie, Hemingway, Fisher, 1978].

Все термохимические величины для элементов и простых веществ приняты согласно рекомендациям КОДАТА-МСНС [CODATA..., 1978; Термодинамические свойства..., 1978, 1979, 1981]. Мольные объемы приняты по справочнику Р. Роби и др. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] — в основных источниках эти величины не рассматриваются. Выбор уравнений теплоемкости обусловлен справочником [Термодинамические свойства..., 1978, 1979, 1981]. К сожалению, авторы этого справочника не приводят уравнений теплоемкости газов и предпочитают уравнения для расчета приведенной энергии Гиббса в области $T > 500$ К. Поэтому нами проведена обработка табулированных значений c_p° необходимых газов из этого справочника, что позволило получить уравнения теплоемкости водорода и кислорода, которые с достаточной точностью воспроизводят термодинамические функции в области 298—2000 К. Максимальные расхождения в значениях функций g_T° водорода и кислорода, рассчитанных с использованием функций $\Phi^\circ(T)$ [Термодинамические свойства..., 1978] и по данным табл. 2, не превышают $\pm 0{,}03\%$. Уравнения теплоемкости калия и натрия в справочнике АН СССР еще не опубликованы и приняты по данным Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978].

Термодинамические свойства окислов приведены в табл. 2. $\Delta H_{f,298}^\circ$ и S_{298}° приняты согласно рекомендациям КОДАТА-МСНС [CODATA..., 1978], за исключением K_2O и Na_2O, принятых по данным Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], а также модификаций SiO_2, которые рассматриваются в этой главе. Энергия Гиббса рассчитана с помощью известного соотношения $\Delta G_{f,298}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ - 298{,}15 S_{f,298}^\circ$ с привлечением энтропий простых веществ из табл. 2. Здесь $S_{f,298}^\circ$ — изменение энтропии реакции образования минерала из простых веществ. Округление полученных значений $\Delta G_{f,298}^\circ$ не производилось, что позволяет избежать рассогласованности термодинамических свойств минералов в дальнейших расчетах. Уравнения теплоемкости K_2O и Na_2O приняты по справочнику Р. Роби и др. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], жидкой воды — по данным справочника [Термодинамические свойства..., 1978], а газообразной воды и углекислого газа получены обработкой значений c_p°, табулированных в этом справочнике. Теплоемкость H_2O и CO_2 по данным табл. 2 по сравнению со значениями из справочника [Термодинамические свойства..., 1978] воспроизводится со стандартным отклонением $\pm 0{,}07$ Дж/(моль·К), максимальные отклонения по функции g_T° не превышают $\pm 0{,}01\%$. Приращение энергии Гиббса H_2O от

Характеристика	Al (тв)	C (тв) Графит	Ca, α (тв)	Ca, γ (тв)	H_2(г)
V°_{298}	0,9999	0,5298	2,619	—	2446,5
$\Delta H^\circ_{f,\ 298}$	0	0	0	0	0
$\Delta G^\circ_{f,\ 298}$	0	0	0	0	0
S°_{298}	28,35±0,08	5,74±0,12	41,6±0,4	0	130,57±0,033
a	27,527	4,824[2)]	16,314	6,276	14,673[3)]
b	—8,046	28,627	22,209	32,384	8,372
c	—1,996	—3,25	2,672	10,46	—2,926
d	16,167	—13,812	0	0	—0,703
g	0	0	0	0	26,031
T-интервал	298—933,6	298—2000	298—716	716—1115	298—2000
ΔS°_T	11,46[1)]	0	1,3	7,66[1)]	0
A_V	—	—	—	—	—
B_V	—	—	—	—	—
C_V	—	—	—	—	—
a_V	—	—	—	—	—
b_V	—	—	—	—	—

Характеристика	Si (тв)	Al_2O_3 Корунд	CO_2 (г)	CaO (тв)
V°_{298}	1,2056	2,5575	2446,5	1,6764
$\Delta H^\circ_{f,\ 298}$	0	—1675,7±1,3	—393,51±0,13	—635,09±0,9
$\Delta G^\circ_{f,\ 298}$	0	—1582,279±1,32	—394,373±0,167	—603,481±0,92
S°_{298}	18,81±0,08	50,92±0,10	213,677±0,04	38,1±0,4
a	23,698	97,056	74,22[3)]	51,858
b	3,305	39,020	4,504	2,439
c	—4,351	—26,363	3,676	—9,366
d	0	0	—1,667	0
g	0	0	—73,326	0
T-интервал	298—1690	298—500	298—2000	298—2000
ΔS°_T	29,71[1)]	0[1)]	0	0
A_V	—	0,020[5)]	—	0,0312[5)]
B_V	—	0,011	—	0,0109
C_V	—	—0,011	—	0
a_V	—	0,363[6)]	—	0,88[6)]
b_V	—	0	—	0

Таблица 2

лов в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_2O—K_2O—H_2O—CO_2

K (тв)	K (ж)	Mg (тв)	Na (тв)	Na (ж)	O_2 (г)
4,536	—	1,3996	2,3812	—	2446,5
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
64,68±0,20	0	32,68±0,10	51,3±0,2	0	205,037±0,033
8,477[4)]	—8,905[4)]	22,03	12,92[4)]	37,482	40,409[3)]
70,681	15,236	10,226	51,35	—19,183	2,844
0	—7,786	—0,202	0	0	2,477
0	0	0.544	0	10,644	—0,703
0	78,457	0	0	0	—25,39
298—336,35	336,35—1030	298—923	298—370,98	370,98—1175	298—2000
6,94	77,59[1)]	9,21[1)]	7,0	83,072[1)]	0
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 2

H_2O (ж)	H_2O (г)	K_2O (тв)	MgO (тв)
1,8069	2446,5	4,038	1,1248
—285,83±0,042	—241,814±0,042	—363,171±2,092[4)]	—601,5±0,3
—237,19±0,050	—228,587±0,050	—322,104±2,845	—569,226±0,31
69,95±0,08	188,724±0,04	94,14±6,28	26,95±0,15
612,73[7)]	13,376[3)]	49,265[4)]	45,816[7)]
—4724,535	24,678	46,059	9,029
—24,9783	—0,743	—13,249	—9,724
16675,644	—4,151	0	0
0	24,183	61,447	0
298—600	298—2000	298—1800	298—2000
0	0	0	0
—	—	—	0,0306[5)]
—	—	—	0,0127
—	—	—	0
—	—	—	0,596[6)]
—	—	—	0,83

Характеристика	Na_2O (тв)	SiO_2, α α-кварц	SiO_2, α α-кварц	SiO_2, β β-кварц
V°_{298}	2,588	2,2688	2,3414[10]	2,368[12]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−414,82±0,28[4]	−910,7±1,0	0	−911,19±1,2[13]
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−376,104±0,29	−856,321±1,1	0	−855,711±1,1[13]
S°_{298}	75,27±0,84	41,46±0,2	0	37,77±0,2[13]
a	113,97[4]	44,603[4]	54,014[11]	58,928[4]
b	7,486	37,754	10,031	10,031
c	0	−10,018	0	0
d	0	0	3,643	0
g	−81,335	0	0	0
T-интервал	298—1000	298—848	848—1653	848—1800
ΔS°_T	0	0	0	0
A_V	—	0,0582[8]	0	−0,0059[14]
B_V	—	0	0	0
C_V	—	0	0	0
a_V	—	[9]	[9]	1,776[6]
b_V	—	—	—	0

Характеристика	$Al(OH)_3$ Гиббсит	$Al(OH)_3$ Байерит	Al_2SiO_5 Андалузит
V°_{298}	3,1956	3,115[23]	5,158[25]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−1293,13±1,19[21]	−1292,724±6,7	−2589,032±0,38
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−1154,991±1,21	−1154,2±6,7[20]	−2441,506±0,38[26]
S°_{298}	68,44±0,14[22]	67,15±0,4[24]	93,3±0,08[26]
a	53,46[22]	53,46[22]	172,47[26]
b	173,06	173,06	26,12
c	−11,81	−11,81	−50,99
d	0	0	0
g	0	0	0
T-интервал	298—480	298—480	298—1600
ΔS°_T	0	0	0
A_V	—	—	0,0241[25]
B_V	—	—	0
C_V	—	—	0
a_V	—	—	0,75[27]
b_V	—		1,0

Продолжение табл. 2

SiO_2 Коэсит	SiO_2 Стишовит	AlOOH Диаспор	AlOOH, γ Бемит
2,0641	1,4014	1,776	1,9535
−906,841±1,5	−865,207±4	−999,759±0,08	−990,574±1,6
−852,14±1,5[15]	−806,75±4[18]	−921,19±0,08[20]	−915,97±1,6[20]
40,38±0,42[4]	27,78±0,42[4]	35,15±0,04[20]	48,45±0,21[4]
46,564[16]	147,4[4]	49,44[20]	54,0[20a]
35,33	−40,271	57,82	86,61
−9,67	−2,834	−11,86	−12,57
−8,67	12,026	0	0
0	−155,94	0	0
298—1800	298—1800	298—510	298—600
0	0	0	0
0,0077[5]	0,0171[19]	—	—
0,0043	0	—	—
0	0	—	—
0,68[17]	0,33[17]	—	—
0	0	—	—

Продолжение табл. 2

Al_2SiO_5 Дистен (кианит)	Al_2SiO_5 Силлиманит	Al_2SiO_5 Силлиманит разупорядоченный
4,422[25]	5,0049[25]	5,0437[26]
−2593,614±0,345	−2586,192±0,325	−2580,882±1,37
−2443,209±0,345[26]	−2439,615±0,325[26]	−2435,888±1,37[26]
83,64±0,12[26]	96,48±0,04[26]	101,79±2[26]
171,7[26]	164,84[26]	164,84[26]
29,18	33,8	33,8
−52,28	−45,99	−45,99
0	0	0
0	0	0
298—1500	298—1500	298—1500
0	0	0
0,0253[25]	0,0142[25]	0,0142[25]
0	0	0
0	0	0
0,79[27]	0,76[27]	0,76[27]
11,0	2,0	2,0

Характеристика	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ Каолинит	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ Пирофиллит	$CaAl_2SiO_6$ Са-чермакит
V°_{298}	9,952	12,782	6,344[30a)]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−4120,395±0,24	−5641,154±0,17	−3297,647±0,9
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−3800,1±0,24[20)]	−5267,39±0,17[20)]	−3122,15±0,9[31)]
S°_{298}	203,18±0,33[20)]	239,12±0,08[20)]	143,6±0,72[31)]
a	1430,26[28)]	218,77[29)]	465,18[31a)]
b	−788,5	507,1	−78,375
c	83,34	−46,83	6,729
d	303,4	−263,35	19,341
g	−1851,58	0	−492,11
T-интервал	298—800	298—700	298—2000
ΔS°_T	0	0	0
A_V	—	0,0084[30)]	0,023[32)]
B_V	—	0	0
C_V	—	0	0
a_V	—	—	0,81[33)]
b_V	—	—	0

Характеристика	$CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 4H_2O$ Ломонтит	$CaAl_2Si_6O_{16}\cdot 5H_2O$ Эпистильбит	$CaAl_2Si_7O_{18}\cdot 5H_2O$ Гейландит
V°_{298}	20,38[41)]	27,309[42)]	31,76[45)]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−7252,164±0,4	−9360,496±2,5	−10559,365±5
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−6698,2±0,4[36)]	−8650,87±2,5[43)]	−9742,57±5[46)]
S°_{298}	478,11±2,8[36)]	−636,8±10[44)]	734,29±10[44)]
a	487,23[40)]	624,13[40)]	716,43[40)]
b	263,01	338,49	376,23
c	−88,16	−108,16	−118,16
d	0	0	0
g	0	0	0
T-интервал	298—600	298—600	298—600
ΔS°_T	0	0	0
A_V	—	—	—
B_V	—	—	—
C_V	—	—	—
a_V	—	—	—
b_V	—	—	—

Продолжение табл. 2

$CaAl_2Si_2O_8$ Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$ Анортит гексагональный	$CaAl_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ Лавсонит	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$ Вайракит
10,088[34)]	9,985	10,132	19,071[39)]
−4230,311±1,15	−4209,457±1,83[35)]	−4863,801±0,32	−6631,619±0,99
−4005,182±1,15[31)]	−3988,448±1,83	−4508,73±0,32[36)]	−6201,35±0,99[36)]
200,98±0,9[31)]	214,8±1,3[4)]	231,33±0,84[37)]	426,81±2,6[36)]
516,83[4)]	516,83[4)]	283,71[38)]	402,63[40)]
−92,492	−92,492	219,99	236,65
−14,085	−14,085	−63,94	−85,56
41,883	41,883	0	0
−458,85	−458,85	0	0
298—1800	298—1800	298—600	298—600
0	0	0	0
0,016[5)]	—	—	—
−0,002	—	—	—
0	—	—	—
1,39[6)]	—	—	—
3,1	—	—	—

Продолжение табл. 2

$CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 7H_2O$ Стильбит	$CaAl_4Si_2O_{10}(OH)_2$ Маргарит	$Ca_2Al_2SiO_7$ Геленит	$Ca_2Al_2SiO_6(OH)_2$ Бичуит
32,7[41)]	12,964[48)]	9,024	10,3496[52)]
−10861,089±5	−6240,779±2,2	−3981,987±2,4	−4338,788±5,4
−9986,65±5[47)]	−5856,23±2,2[49)]	−3783,005±2,4[31)]	−4071,5±5,4[52)]
774,04±10[44)]	263,63±0,84[37)]	208,95±1,75[31)]	212,94±8[52)]
764,12[40)]	711,34[38)]	266,69[50)]	298,24[53)]
376,23	−5,45	33,47	73,01
−118,16	−31,5	−63,26	−67,19
0	0	0	0
0	−606,42	0	0
298—600	298—1000	298—1700	298—1000
0	0	0	0
—	—	0,0257[5)]	0,0052[54)]
—	—	0	0
—	—	0	0
—	—	0,8[51)]	—
—	—	0	—

Характеристика	$Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$ Пренит	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ Цоизит	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ Клиноцоизит
V°_{298}	14,029[37]	13,571[56]	13,601[58]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−6198,973±7	−6894,232±1,7	−6893,854±1,7[59]
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−5822±7[55]	−6498,63±1,7[31]	−6498,127±1,7
S°_{298}	292,75±0,84[37]	295,75±0,84[37]	295,85±0,84[59]
a	264,03[38]	408,23[38]	408,23[38]
b	504,3	157,07	157,07
c	−52,46	−93,06	−93,06
d	−273,31	0	0
g	0	0	0
T-интервал	298—800	298—730	298—730
ΔS°_T	0	0	0
A_V	—	0,034[57]	—
B_V	—	0	—
C_V	—	0	—
a_V	—	1,15[6]	—
b_V	—	0	—

Характеристика	$CaMg(CO_3)_2$ Доломит	$CaMgSi_2O_6$ Диопсид	$CaMg_2Al_4SiO_{10}(OH)_2$ Клинтонит
V°_{298}	6,434	6,609	13,98[69]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	2326,027±0,26	−3201,636±0,3	−6584,369±8
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−2163,32±0,26[64]	−3027,54±0,3[64]	−6194,4±8[70]
S°_{298}	155,18±0,29[4]	142,7±0,2[65]	292±10[44]
a	547,88[4]	470,25[65]	466,64[44]
b	−167,59	−98,64	77,95
c	28,4	2,453	−128,91
d	77,076	28,13	0
g	−654,79	−482,3	0
T-интервал	298—1100	298—1600	298—1000
ΔS°_T	0	0	0
A_V	0,0214[66]	0,0333[67]	—
B_V	0	0	—
C_V	0	0	—
a_V	1,22[6]	0,81[68]	—
b_V	0	0	—

Продолжение табл. 2

$Ca_2Al_4Si_5O_{24}7H_2O$ Леонгардит	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ Гроссуляр	$CaCO_3$ Кальцит	$CaCO_3$ Арагонит
40,44	12,524[34]	3,6934	3,415
−14205,577±10	−6636,846±0,98	−1207,311±1,34	−1207,415±1,43
−13157±10[60]	−6275,833±0,98[31]	−1128,842±1,4[4]	−1128,025±1,43[31]
922,2±10,9[4]	257,31±0,54[31]	91,71±0,2[4]	88,62±1,26[63]
926,76[40]	688,558[31]	−184,79[62]	81,533[4]
526,02	−14,359	323,22	45,673
−176,32	−22,254	−36,882	−11,405
0	0	−129,36	0
0	−562,068	388,35	0
298—600	298—1800	298—775	298—1000
0	0	0	0
—	0,0175[5]	0,013[5]	0,048[5]
—	0,011	0,021	0
—	−0,004	0	0
—	0,63[61]	1,35[6]	2,24[6]
—	0	0	0

Продолжение табл. 2

$Ca_4MgAl_5Si_6O_{21}(OH)_7$ Пумпеллиит	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ Тремолит	$Ca_{9,5}Mg_2Al_5Si_9O_{35}(OH)_4$ Везувиан	$CaSiO_3$ Волластонит-I
29,556[71]	27,292	43,351[75]	3,993
−14368,277±10	−12322,779±1,04	−21336,972±10	−1632,678±0,16
−13459,5±10[72]	−11595,533±1,04[64]	−20126,9±10[76]	−1547,56±0,16[31]
648,1±20[72]	548,9±1,25[4]	972,36±20[76]	82,38±0,33[31]
885,9[44]	779,48[73]	1317,12[44]	200,8[65]
328,65	239,72	222,59	−25,9
−201,38	−187,54	−292,04	−1,579
0	0	0	7,435
0	0	0	−182,6
298—800	298—1000	298—1000	298—1400
0	0	0	0
—	0,0313[74]	—	0,0202[5]
—	0	—	0
—	0	—	0
—	1,3[6]	—	1,4[77]
—	0	—	0

Характеристика	$CaSiO_3$ Псевдоволластонит	$CaSiO_3$ Волластонит-II	$Ca_3Si_3O_8(OH)_2$ Розенханит	$Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ Ксонотлит
V°_{298}	4,008	3,789[34)]	12,645[78)]	26,48[80)]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−1625,960±1	−1625,861±1	−5207,707±3,5	−10101,227±6
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−1542,438±1[77a)]	−1541±1[77a)]	−4885,2±3,5[79)]	−9531,17±6[81)]
S°_{298}	87,83±0,84[77a)]	82,24±2[77a)]	262±8[79)]	528,9±20[44)]
a	107,1[4)]	200,8[65)]	365,93[44)]	700,32[44)]
b	17,48	−25,9	84,73	129,91
c	−22,965	−1,579	−85,77	−167,61
d	0	7,435	0	0
g	0	−182,6	0	0
T-интервал	298—1700	298—1400	298—800	298—600
ΔS°_T	0	0	0	0
A_V	0,0294[5)]	0,0202[5)]	—	—
B_V	0	0	—	—
C_V	0	0	—	—
a_V	1,4[77)]	1,4[77)]	—	—
b_V	0	0	—	—

Характеристика	$KAlSi_3O_8$ Санидин	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ $2M_1$-мусковит	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ Флогопит
V°_{298}	10,89	14,081[87)]	14,991
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−3959,56±3,37[86)]	−5977,935±0,31	−6224,466±3
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−3739,91±3,4	−5599,37±0,31[88)]	−5840,26±3[91)]
S°_{298}	232,9±0,48[4)]	297,24±0,54[88)]	319,66±4,18[4)]
a	693,37[4)]	662,93[89)]	443,63[92)]
b	−171,7	14,63	112,05
c	34,62	−39,05	−103,55
d	49,19	0	0
g	−830,54	−517,4	0
T-интервал	298—1400	298—1000	298—1000
ΔS°_T	0	0	0
A_V	0,172[85)]	0,0262[90)]	0,0262[90)]
B_V	0	0	0
C_V	0	0	0
a_V	1,78[6)]	1,2[6)]	1,66[93)]
b_V	4,2	0	0

Продолжение табл. 2

$KAlSiO_4$ Кальсилит	$KAlSi_2O_6$ Лейцит гексагональный	$KAlSi_2O_6$ Лейцит кубический	$KAlSi_3O_8$ Микроклин
6,0424[82]	8,839	9,405[84]	10,872
−2126,657±1,5	−3032,96±2	0	−3967,69±3,37[4]
−2010,8±1,5[83]	−2868,8±2[83]	0	−3742,465±3,4
133,26±1,25[4]	195,1±1,7[83]	0	214,2±0,41[4]
188,88[4]	148,42[4]	196,47[4]	759,55[4]
55,187	134,25	27,666	−217,11
0	−21,645	122,61	47,64
0	0	0	64,33
−147,87	0	0	−952,68
298—810	298—955	955—1800	298—1400
0,58[4]	1,93[4]	0	0
0,058[5]	0,73[84]	—	0,0172[85]
0	0	—	0
0	0	—	0
2,05[6]	0,74[6]	—	1,78[6]
5,02	−2,1	—	4,2

Продолжение табл. 2

$MgAl_2O_4$ Шпинель	$MgAl_2SiO_6$ Mg-чермакит	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ Кордиерит	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}\cdot H_2O$ Кордиерит
3,971	6,213[95]	23,356[34]	23,493±0,011[96]
−2302,233±0,7	−3187,251±2,8	−9160,684±3,8	−9447,059±4,2
−2178,705±0,7[94]	−3012,18±2,8[94]	−8652,26±3,8[94]	−8892,64±4,2[96]
85,14±0,57[94]	136,11±2,26[94]	412,88±1,43[94]	491,7±2,7[96]
222,91[4]	212,8[94]	821,34[4]	869,04[97]
6,127	37,82	43,339	43,339
−16,857	−59,87	−82,112	−82,112
0	0	0	0
−155,12	0	−500,03	−500,03
298—1800	298—1000	298—1700	298—1300
0	0	0	0
0,02[5]	0,021[5]	−0,0003[5]	0,0053[98]
0,009	0,015	0,009	0
−0,002	−0,005	−0,002	0
0,41[6]	1,01[6]	0,57[6]	0,57[6]
0	0	0	0

Характеристика	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}\cdot CO_2$ Кордиерит	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ Пироп	$Mg_4Al_8Si_2O_{20}$ Сапфирин
V°_{298}	23,356[34]	11,313[34]	19,9[82]
$\Delta H^\circ_{f,\ 298}$	−9570,24±5[99]	−6294,819±2	−11023,979±5
$\Delta G^\circ_{f,\ 298}$	−9031,134±5	−5942,715±2[94]	−10428,7±5[94]
S°_{298}	520,75±4,4[99]	260,43±3,6[94]	452,29±7[94]
a	895,56[99]	457,59[100]	759,9[101]
b	47,84	29,34	85,14
c	−78,44	−126,17	−226,48
d	−1,67	0	0
g	−573,36	0	0
T-интервал	298—1300	298—1000	298—1000
ΔS°_T	0	0	0
A_V	—	0,021[5]	0,025[44]
B_V	—	0,008	0
C_V	—	−0,002	0
a_V	—	0,66[61]	0,41[44]
b_V	—	0	0

Характеристика	$Mg(OH)_2$ Брусит	$MgSiO_3$ Клиноэнстатит	$MgSiO_3$ Энстатит ромбический	$MgSiO_3$ Протоэнстатит
V°_{298}	2,463	3,131[34]	3,133[34]	3,238[82]
$\Delta H^\circ_{f,\ 298}$	−925,1±0,84[111]	−1545,787±0,15	0	0
$\Delta G^\circ_{f,\ 298}$	−834,132±0,84	−1458,97±0,15[113]	0	0
S°_{298}	63,18±0,13[4]	67,86±0,42[4]	0	0
a	101,03[111]	92,253[114]	120,34[114]	122,43[114]
b	16,74	32,903	0	0
c	−25,56	−17,882	0	0
d	0	0	0	0
g	0	0	0	0
T-интервал	298—900	298—903	903—1258	1258—1850
ΔS°_T	0	0,74[114]	1,3[114]	0
A_V	—	0,021[5]	—	—
B_V	—	0,015	—	—
C_V	—	−0,005	—	—
a_V	1,86[112]	1,01[6]	—	—
b_V	0	0	—	—

Продолжение табл. 2

$Mg_{4,5}Al_3Si_{2,5}O_{10}(OH)_8$ Хлорит	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ Клинохлор	$Mg_{5,5}AlSi_{3,5}O_{10}(OH)_8$ Лизардит	$MgCO_3$ Магнезит
20,9[102]	21,154[103]	21,255[106]	2,8018
−9039,473±8	−8880,07±3,8	−8815,25±3	−1111,746±1
−8389,7±8[72]	−8232,33±3,8[104]	−8164,16±3[107]	−1028,0±1[108]
467,4±8[72]	471,62±5[104]	457,77±8[107]	65,09±0,14[4]
684,29[44]	670,36[44]	652,41[44]	81,119[4]
172,46	189,07	226,75	52,254
−175,44	−166,02	−156,56	−18,32
0	0	0	0
0	0	0	0
298—800	298—1000	298—1000	298—1000
0	0	0	0
—	0,018[105]	—	0,024[109]
—	0	—	0
—	0	—	0
—	1,79[93]	—	0,94[110]
—	0	—	0

Продолжение табл. 2

Mg_2SiO_4 Форстерит	$Mg_{2,8235}Si_2O_5(OH)_{3,6471}$ Антигорит	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ Антигорит
4,379	10,289[116]	10,456[118]
−2174,628±0,28	−4198,992±0,61	−4366,474±2,5
−2055,65±0,28[113]	−3888,09±0,61[113]	−4039,44±2,5[119]
95,19±0,84[4]	211,71±1,7[116]	222,59±1,7[117]
227,98[4]	302,92[117]	317,23[117]
3,41	124,43	132,21
−8,94	−70,12	−73,55
0	0	0
−174,46	0	0
298—1800	298—1000	298—1000
0	0	0
0,0359[115]	—	—
0	—	—
0	—	—
0,72[115]	—	—
0	—	—

Характеристика	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ Хризотил	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ Тальк	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ Антофиллит
V°_{298}	10,715[120)]	13,625	26,446[120)]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−4363,009±0,58	−5899,281±0,48	−12083,917±1,33
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−4035,6±0,58[113)]	−5519,84±0,48[113)]	−11356,6±1,33[113)]
S°_{298}	221,33±1,7[117)]	261,42±0,63[113)]	530,82±0,84[113)]
a	317,23[117)]	416,48[113)]	1739,585[121)]
b	132,21	90,29	−204,656
c	−73,55	−107,11	2,452
d	0	0	0
g	0	0	−1786,45
T-интервал	298—1000	298—1000	298—1000
ΔS°_T	0	0	0
A_V	—	0,018[105)]	—
B_V	—	0	—
C_V	—	0	—
a_V	—	2,59[77)]	—
b_V	—	31,0	—

Характеристика	$NaAlSi_3O_8$ Альбит (низкий)	$NaAlSi_3O_8$ Анальбит (высокий)	$NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ Парагонит
V°_{298}	10,007	10,043	13,198[130)]
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$	−3935,12±3,41[4)]	−3923,638±1	−5950,173±0,88
$\Delta G^\circ_{f,\,298}$	−3711,857±3,43	−3706,04±1[122)]	−5568,4±0,88[122)]
S°_{298}	207,4±0,4[4)]	226,4±0,38[4)]	273,1±1,3[122)]
a	583,94[4)]	671,37[4)]	852,3[131)]
b	−92,852	−146,71	−61,512
c	16,78	31,74	1,907
d	22,722	36,586	0
g	−642,42	−797,36	−886,61
T-интервал	298—1400	298—1400	298—1000
ΔS°_T	0	0	0
A_V	—	0,0257[129)]	0,03[44)]
B_V	—	−0,0034	0
C_V	—	0,0055	0
a_V	—	2,11[6)]	1,2[6)]
b_V	—	21,6	0

$NaAlSiO_4$ Нефелин	$NaAlSi_2O_6$ Жадеит	$NaAlSi_2O_6$ Анальцим обезвоженный	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ Анальцим
5,416	6,04	8,91[58]	9,71[127]
−2094,226±0,94	−3029,691±0,94	−2994±1,3[125]	−3310,011±0,82
−1979,58±0,94[122]	−2851,2±0,94[122]	−2827,936±1,3	−3091,84±0,82[122]
124,01±0,52[122]	133,72±0,52[122]	175,4±1,7[4]	233,72±0,96[122]
27,74[123]	201,5[124]	176,1[126]	223,8[58]
295,4	47,78	101	101
0	−49,66	−37,15	−37,15
0	0	0	0
0	0	0	0
298—467	298—1700	298—1000	298—1000
0	0	0	0
0,04[5]	0,0162[67]	—	—
0	0,022	—	—
0	−0,018	—	—
2,05[6]	0,74[6]	—	2,9[128]
5,2	−2,1	—	0

Окончание табл. 2

$NaCa_2Mg_4Al(Al_2Si_6)O_{22} \cdot (OH)_2$ Паргасит	$Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$ Глаукофан
27,205[132]	26,22[134]
−12661,011±10	−11952,166±10
−11950±10[133]	−11223±10[135]
669,4±10[58]	553,2±3[136]
861,07[58]	812,32[136]
174,31	248,36
−210,08	−209,24
0	0
0	0
298—1000	298—1000
0	0
—	0,0313[74]
—	0
—	0
—	1,3[6]
—	0

Примечание. Стандартное состояние: $T = 298{,}15$ К, $P = 1$ атм $= 1{,}01325$ бар $= 101325$ Па. V°_{298} — Дж/бар, $\Delta H^\circ_{f,298}$ и $\Delta G^\circ_{f,298}$ — кДж/моль, c°_p, S°_{298} и ΔS°_T — Дж/(моль·К). a, b, c, d, g — коэффициенты уравнения теплоемкости $c^\circ_p = f(T)$. A_V, B_V, C_V, a_V, b_V—коэффициенты уравнения $V_T = f(T, P)$. Форму уравнений $c^\circ_p = f(T)$ и $V_T = f(T, P)$ см. в тексте (гл. 2, § 5). Стандартные мольные объемы приняты по [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. S°_{298} простых веществ, S°_{298} и $\Delta H^\circ_{f,298}$ окислов приняты по [CODATA..., 1978]. Уравнения теплоемкости окислов приняты по [Термодинамические свойства..., 1978, 1979, 1981], $\Delta H^\circ_{f,298}$ и $\Delta G^\circ_{f,298}$ минералов без указаний источника рассчитаны по формуле: $\Delta G^\circ_{f,298} = \Delta H^\circ_{f,298} - S^\circ_{f,298} \cdot 298{,}15$.
1) — выше температуры, указанной в таблице, справедливы следующие уравнения теплоемкости: для Al (ж)

$c_p^\circ = 31{,}75$ (933,6—2000 К); для Ca (ж) $c_p^\circ = 31{,}0$ (1115—2000 К); для K (г) $c_p^\circ = 20{,}801 - 0{,}052 \cdot 10^{-3} T + 0{,}036 \cdot 10^{-6} T^2$ (1030—1800 К); для Mg (ж) $c_p^\circ = 34{,}3$ (923—2000 К); для Na (г) $c_p^\circ = 20{,}79$ (1175—2000 К); для Si (ж) $c_p^\circ = 27$ (1690—2000); для корунда $c_p^\circ = 122{,}679 + 6{,}878 \cdot 10^{-3} T - 50{,}237 \cdot 10^5 T^{-2}$ (500—1200 К), $c_p^\circ = 107{,}571 + 16{,}569 \cdot 10^{-3} T$ (1200—2000 К). 2) — коэффициент e в уравнении теплоемкости равен 2,276. 3) — уравнение теплоемкости получено путем обработки табулированных значений $c_p^\circ = f(T)$ [Термодинамические свойства..., 1978] по программе регрессионного анализа [Казьмин, Халиуллина, 1979]. Стандартное отклонение не превышает ±0,07 Дж/(моль·К). 4) — [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. 5) — обработка данных Б. Скиннера [1969]. 6) — [Берч, 1969]. 7) — коэффициенты e и f в уравнении теплоемкости H_2O (ж) равны —27011,653 и 16811,312; коэффициент e в уравнении теплоемкости MgO равен 1,042 [Термодинамические свойства..., 1978, 1981]. 8) — приближение для компенсации λ-перехода по [Ghiorso e. a., 1979] (см. текст: гл. 3, § 1). 9) — коэффициент сжимаемости α-кварца зависит от температуры: $\beta_T = 2{,}56 + 0{,}8364 \cdot 10^{-3}$ (T — 298) и $\beta_T = 1{,}948 - 487{,}71/T + 1{,}178 \cdot 10^6/T^2$ в интервалах 298—848 и 848—1653 К соответственно (гл. 3, § 1). 10) — в области $T > 848$ К V_T°(α-Кв) = 2,3414 Дж/бар. 11) — аппроксимационное уравнение для расчета g_T° α-кварца в области $P > 1$ бар и $T > 848$ К. 12) — при $T = 848$ К. 13) — рассчитаны из условий: g_{848}° (α-кварц) = g_{848} (β-кварц) и S_{848}° (β-кварц) = S_{848}° (α-кварц) + + 0,98 Дж/(моль·К). 14) — V_T^0 (β-кварц) = 2,368 [1—0,0059 (T — 848)] ($T > 848$ К). 15) — наш расчет по [Mirwald, Massonne, 1980*b*] (гл. 3, § 1). 16) — обработка данных [Holm e. a., 1967] с экстраполяцией. 17) — [Bassett, Barnett, 1970]. 18) — наш расчет. 19) — [Weaver e. a., 1973]. 20) — оптимальное согласование в системе SiO_2—Al_2O_3—H_2O (гл. 3, § 2). 20a) — [Mukaibo e. a., 1969]. 21) — [Hemingway, Robie, 1977a]. 22) — [Hemingway e. a., 1977]. 22a) — обработка данных [Hemingway e. a., 1977]. 23) — [Rothbauer e. a., 1967]. 24) — [Shomate, Cook, 1946]. 25) — [Winter, Ghose, 1979]. 26) — оптимальное согласование в системе Al_2SiO_5 [Дорогокупец, Карпов, 1982]. 27) — [Brace e. a., 1969]. 28) — [Hemingway e. a., 1978]. 29) — обработка данных [Krupka, Robie, Hemingway, 1979], $S_R = \pm 1{,}73$ Дж/(моль·К). 30) — [Taylor, Bell, 1971]. 30a) — [Okamura e. a., 1974]. 31) — оптимальное согласование в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2 (гл. 3, § 3). 31a) — [Haselton e. a., 1982]. 32) — оценка по пироксенам [Cameron e. a., 1973]. 33) — диопсид [Levien e. a., 1979]. 34) — [Charlu e. a., 1978]. 35) — рассчитано по энтальпии реакции анортит = гексагональный анортит [Barany, 1962]. 36) — оптимальное согласование в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O. 37) — [Perkins e. a., 1980]. 38) — обработка данных [Perkins e. a., 1980]: $S_R = \pm 1{,}32$ Дж/(моль·К) — лавсонит, $S_R = \pm 1{,}46$ Дж/(моль·К) — маргарит, $S_R = \pm 0{,}06$ Дж/(моль·К) — пренит, $S_R = \pm 2{,}33$ Дж/(моль·К) — цоизит. 39) — [Takeuchi e. a., 1979]. 40) — оценка с использованием уравнения теплоемкости лавсонита. 41) — [Liou, 1971a]. 42) — [Lo, 1978], 43) — рассчитано по [Lo, 1978]. 44) — оценка. 45) — [Дир и др., 1966]. 46) — рассчитано по [Nitsch, 1968]. 47) — рассчитано по [Liou, 1971a; Juan, Lo, 1973]. 48) — [Chatterjee, 1974]. 49) — рассчитано по [Chatterjee, 1974; Storre, Nitsch, 1974]. 50) — [Pankratz, Kelley, 1964]. 51) — оценка по структурным аналогам. 52) — рассчитано по [Gupta, Chatterjee, 1978; Huckenholz, 1977]. 53) — оценка с использованием уравнения теплоемкости геленита. 54) — [Henmi e. a., 1973]. 55) — рассчитано по [Liou, 1971b]. 56) — [Chatterjee, 1976]. 57) — [Takeda, Morosin, 1975]. 58) — [Helgeson e. a., 1978]. 59) — рассчитано по цоизиту с учетом ΔH и ΔS реакции цои-

зит = клиноцоизит [Helgeson e. a., 1978]. 60) — рассчитано по реакции леонгардит+H_2O=2 ломонтит [Crawford, Fyve, 1965]. 61) — [Hazen, Finger, 1978a]. 62) — [Jacobs e. a., 1981], c_p° =102,555+23,98·10^{-3} T (775—~2000 K). 63) — [Anderson, 1934]. 64) — оптимальное согласование в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—H_2O—CO_2. 65) — [Krupka e. a., 1980]. 66) — [Jacobson, Usdowski, 1976]. 67) — [Cameron e. a., 1973]. 68) — [Levien e. a., 1979]. 69) — [Hoschek, 1976]. 70) — рассчитано по [Hoschek, 1976]. 71) — [Schiffman, Liou, 1980]. 72) — рассчитано по [Schiffman, Liou, 1980]. 73) — используется уравнение Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978] с корректировкой по [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. 74) — [Sueno e. a., 1973]. 75) — [Olesch, 1978]. 76) — рассчитано по [Olesch, 1978]. 77) — [Vaidya e. a., 1973]. 77a) — расчет по [Essene, 1974; Huang, Wyllie, 1975a]. 78) — [Leistner, Chatterjee, 1978]. 79) — рассчитано по [Leistner, Chatterjee, 1978]. 80) — [Gustafson, 1974]. 81) — рассчитано по [Gustafson, 1974]. 82) — [Robie e. a., 1967]. 83) — рассчитано по [Wendlandt, Eggler, 1980 a, b] и Дж. Хемли (цит. по [Helgeson e. a., 1978]), c_p° = 177,65 (810—1800) [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] — кальсилит. 84) — $V_{T>955}^\circ$ = 9,405 Дж/бар [Taylor, 1972]. 85) — [Henderson, 1979]. 86) — рассчитано по энтальпии реакции микроклин = санидин [Waldbaum, Robie, 1971; Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. 87) — [Chatterjee, Johannes, 1974]. 88) — оптимальное согласование в системе SiO_2—Al_2O_3—K_2O—H_2O. 89) — [Pankratz, 1964; Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. 90) — [Сумиёси Йосихира, Нода Токити, 1966]. 91) — оптимальное согласование в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—K_2O—H_2O—CO_2. 92) — [Мельчакова, Топор, 1973]. 93) — [Hazen, Finger, 1978b]. 94) — оптимальное согласование в системе SiO_2—Al_2O_3—MgO. 95) — [Wood, 1974]. 96) — обработка данных [Mirwald e. a., 1979; Schreyer, Yoder, 1964]. 97) — с учетом c_p° ($H_2O_ц$) [Helgeson e. a., 1978]. 98) — [Hochella e. a., 1979]. 99) — по $\Delta H_{r,298}^\circ$ и $\Delta S_{r,298}^\circ$ реакции кордиерит+CO_2=кордиерит·CO_2 [Аранович и др., 1981]. 100) — обработка данных [Newton, Thompson e. a., 1977]. 101) — корректировка c_p° [Киселева, Топор, 1975] на состав 2 : 2 : 1 и примечание 94. 102) — [Карпов и др., 1971]. 103) — [Chernosky, 1974]. 104) — обработка данных [Chernosky, 1974, 1978; Ackermand e. a., 1975; Staudigel, Schreyer, 1977]. 105)—[Koishi, Gillies, 1979]. 106) — [Caruso, Chernosky, 1979]. 107) — рассчитано по [Caruso, Chernosky, 1979]. 108) — рассчитано по [Johannes, Metz, 1968]. 109) — оценка по [Jacobson, Usdowski, 1976]. 110) — оценка по [Martens e. a., 1979]. 111) — [King e. a., 1975]. 112) — [Карпинская, Островский, 1980]. 113) — [Дорогокупец и др., 1979] с корректировкой. 114)—[Barin, Knacke, 1973]. 115) — [Hazen, 1976]. 116) — [Evans e. a., 1976; Oterdoom, 1978]. 117) — [King e. a., 1967] с учетом состава. 118) — [Hemley, Montoya e. a., 1977b)]. 119) — рассчитано по [Hemley, Montoya e. a., 1977b]. 120) — [Zen, Chernosky, 1976]. 121) — обработка данных [Krupka, Kerrick e. a., 1979], S_R =±4,32 Дж/(моль·К). 122) — оптимальное согласование в системе SiO_2—Al_2O_3—Na_2O—H_2O. 123) — c_p°=112,09+67,11·10^{-3}·T(467—1180K), c_p° = 172+5,52·10^{-3} T(1180—1525 K) [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. 124) — [Kelley, 1960]. 125) — [Barany, 1962] с корректировкой. 126) — [Pankratz, 1968]. 127) — [Liou, 1971c]. 128) — [Althaus e. a., 1978]. 129) — [Prewitt e. a., 1976]. 130) — [Chatterjee, 1972]. 131) — [Holland, 1980]. 132) — [Westrich, Holloway, 1981]. 133) — рассчитано по [Westrich, Holloway, 1981]. 134) — [Koons, 1982]. 135) — рассчитано по [Carman, Gilbert, 1982]. 136) — [Лихойдов и др., 1982].

стандартного давления по P бар рассчитано, как уже отмечалось, по данным Я. Юза и сотр. [Juza e. a., 1979], CO_2 — по данным К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова [1978], а при давлениях до 50 кбар и температурах до 2100 К — по данным И. Боттинга и П. Ричита [Bottinga, Richet, 1981].

Термодинамические свойства α- и β-кварца и коэсита. Согласно рекомендациям КОДАТА-МСНС [CODATA..., 1978], энтальпия образования и стандартная энтропия α-кварца приняты как ключевые термохимические величины: $\Delta H^\circ_{f,298} = 910700 \pm \pm 1000$ Дж/моль и $S^\circ_{298} = 41{,}46 \pm 0{,}2$ Дж/(моль·К), откуда находим $\Delta G^\circ_{f,298} = -856\,321 \pm 1100$ Дж/моль. Недавно В. М. Гуревич и В. Г. Хлюстов [1979] выполнили тщательное переопределение низкотемпературной теплоемкости кварца $c^\circ_{p,298} = 44{,}43 \pm \pm 0{,}03$ Дж/(моль·К) и рассчитали стандартную энтропию $S^\circ_{298} = = 41{,}43 \pm 0{,}02$ Дж/(моль·К), которая совпала с рекомендациями КОДАТА-МСНС. Высокотемпературные функции кварца рассмотрены в справочнике [Термодинамические свойства..., 1979], но там не учтены результаты последних работ по определению высокотемпературной теплоемкости кварца и энтальпии α — β-перехода [Ghiorso e. a., 1979]. В уравнении теплоемкости кварца, рекомендованном справочником [Термодинамические свойства..., 1979], учитывается, хотя и не в полной мере, аномальная теплоемкость кварца в области α — β-перехода путем аппроксимации теплоемкости уравнением четвертой степени. Более точное уравнение используют М. Гиорсо и др. [Ghiorso e. a., 1979]:

$$c^\circ_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + \sum_{i=1}^{n} d_i T/(T - 848)^i,$$

позволяющее отразить асимптотический характер теплоемкости и коэффициента сжимаемости кварца в зависимости от температуры вблизи λ-перехода. Согласно М. Гиорсо и др., энтальпия перехода, определенная в интервале 842—851 К, составляет 451 ± ± 6 Дж/моль для монокристалла кварца и 385 ± 6 Дж/моль для порошка с размерами зерен 0,001—0,06 мм. Интегрирование теплоемкости кварца в интервалах 400—842 К и 851—900 К в комбинации с энтальпией перехода в интервале 842—851 К позволили им рассчитать приращение энтальпии кварца в интервале 400—900 К: $H^\circ_{900} - H^\circ_{400} = 32\,950$ Дж/моль по сравнению с величинами 33 849 Дж/моль [Kelley, 1960], 33 179 Дж/моль [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] и 33 544 Дж/моль [Термодинамические свойства..., 1979].

М. Гиорсо с коллегами приводят уравнение зависимости мольного объема кварца от температуры. По этим данным ΔV°_{848} реакции α-кварц=β-кварц составляет 0,0205±0,0031 Дж/бар, что не согласуется, как они отмечают, с принятой энтальпией α — β-перехода и наклоном линии равновесия реакции. Поэтому М. Гиорсо и другие принимают изменение мольного объема кварца при

α — β-переходе равным 0,0128 Дж/бар, приведя его в соответствие с наклоном линии равновесия по данным Л. Коуна и др. [Cohen e. a., 1974].

Расчеты термодинамических свойств кварца наиболее корректны с использованием данных М. Гиорсо и др. [Ghiorso e. a., 1979], но они осложняются в области устойчивости α-кварца выше температуры 848 К из-за отсутствия данных по сжимаемости, тепловому расширению и теплоемкости α-кварца в этом интервале. Поэтому мы вынуждены сделать некоторые упрощения, позволяющие в той или иной мере выполнить такие расчеты.

Уравнения теплоемкости α- и β-кварца приняты по данным Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. Определение энтальпии перехода с учетом принятых уравнений теплоемкости выполнено интегрированием аномальной части теплоемкости кварца вблизи λ-перехода. По данным М. Гиорсо и др. получаем, что аномальная часть энтальпии перехода составляет 380 ± ±20 Дж/моль. В сочетании с $\Delta H^{\circ}_{842-851} = 451$ Дж/моль [Ghiorso e. a., 1979] найдем: ΔH°_{848} (α = β) = 830 Дж/моль, отсюда ΔS°_{848} (α = β) = 0,98 Дж/(моль·К). Привлекая экспериментальные данные по наклону линии равновесия реакции α-Кв = β-Кв [Mirwald, Massonne, 1980b], находим изменение мольного объема кварца при α — β-переходе: ΔV°_{848} (α = β) = 0,0266 Дж/бар, что лишь на два стандартных отклонения превышает данные М. Гиорсо и др. [Ghiorso e. a., 1979]. Кроме того, с учетом V°_{298} (α-Кв) = 2,2688 Дж/бар [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] и уравнения $V_T = f(T)$ [Ghiorso e. a., 1979], получаем V°_{848}(β-Кв)= = 2,368 Дж/бар. Отсюда, с привлечением полученного значения ΔV°_{848} (α-β) = 0,0266 Дж/бар, найдем мольный объем α-кварца при T = 848 К: V°_{848} (α-Кв) = 2,3414 Дж/бар. Данные по зависимости мольного объема α-кварца от температуры выше 848 К отсутствуют, но, учитывая небольшие изменения мольного объема β-кварца в этой области, имеет смысл допустить постоянство мольного объема α-кварца в интервале $T > 848$ К. С учетом данных Б. Скиннера [1969] и М. Гиорсо и др. [Ghiorso e. a., 1979], мольный объем β-кварца представим в виде:

$$V^{\circ}_{T>848}\,(\beta\text{-Кв}) = 2{,}368[1 - 0{,}0059 \cdot 10^{-3}(T - 848)]\ \text{Дж/бар}.$$

Сейчас, учитывая зависимость от температуры мольного объема α-кварца по данным Б. Скиннера или М. Гиорсо и др. и сжимаемость α- и β-кварца по этим же данным, можно рассчитать значения функции g_T или $\Delta G_{f,T,P}$ кварца при повышенных температурах и давлениях:

$$g_T\,(\alpha\text{-Кв}) = g^{\circ}_T\,(\alpha\text{-Кв}) + \int_1^P V_T\,(\alpha\text{-Кв})\,dP, \quad T < 848\text{K}; \qquad (1.1)$$

$$g_T(\text{β-Кв}) = \overset{\circ}{g}_T(\text{β-Кв}) + \int_1^{P<P^*} V_T(\text{β-Кв})\,dP,\quad T > 848\ \text{К}. \qquad (1.2)$$

Здесь и далее P^* обозначает равновесное давление α—β-перехода при данной температуре. В расчете g_T кварца в области $T > 848$ К и при давлениях $P > P^*$ необходимо принимать во внимание P — T-условия равновесия реакции α-Кв = β-Кв:

$$g_T(\text{Кв}) = \overset{\circ}{g}_T(\text{β-Кв}) + \int_1^{P^*} V_T(\text{β-Кв})\,dP + \int_{P^*}^{P} V_T(\text{α-Кв})dP, \qquad (1.3)$$

или, при допущении $\overset{\circ}{V}_T = \text{const}$ и $P \gg 1$:

$$g_T(\text{Кв}) = \overset{\circ}{g}_T(\text{β-Кв}) + \overset{\circ}{V}_{848}(\text{β-Кв})\,P^* + \overset{\circ}{V}_{298}(\text{α-Кв})\,(P - P^*). \qquad (1.4)$$

Таким образом, в практических расчетах использование этих формул связано с тем, что в реакциях с участием кварца необходимо всегда иметь в виду P — T-условия равновесия реакции α-Кв = β-Кв, что не всегда удобно. Можно определить функцию $\overset{\circ}{g}_T$ α-кварца при $T > 848$ К, тогда во всей области существования α-кварца расчеты можно проводить по обычным формулам:

$$g_T(\text{Кв}) = \overset{\circ}{g}_T(\text{α-Кв}) + \int_1^{P} V_T(\text{α-Кв})\,dP \qquad (1.5)$$

или

$$g_T(\text{Кв}) = \overset{\circ}{g}_T(\text{α-Кв}) + \overset{\circ}{V}_{298}(\text{α-Кв})\,(P - 1). \qquad (1.6)$$

Функция $\overset{\circ}{g}_T$ α-кварца в приближении $\overset{\circ}{V}_T = \text{const}$ определена ранее И. К. Карповым и др. [1971], а сейчас рассчитаем ее при более строгих условиях с привлечением современных экспериментальных данных по реакциям α-Кв = β-Кв, α-Кв = Коэс и β-Кв = Коэс. Данные по последним двум реакциям необходимы для оценки сжимаемости α-кварца в области температур выше 848 К. Сначала определим $\overset{\circ}{g}_T$ коэсита. Согласно данным Дж. Холма с сотр. [Holm e. a., 1967], определивших теплоемкость коэсита в области 5—350 К, стандартная энтропия коэсита составляет 40,38 ± 0,42 Дж/(моль·К). Эти же авторы приводят данные по приращению энтальпии коэсита до $T = 1072$ К, что в сочетании с $\overset{\circ}{c}_{p298} = 45{,}4$ Дж/(моль·К) позволяет рассчитать уравнение теплоемкости коэсита в области 298—1072 К: $\overset{\circ}{c}_p = 53{,}97 + 21{,}2\cdot10^{-3}\,T - 11{,}8\cdot10^{5}\,T^{-2}$. Экстраполируя это уравнение до более высоких температур по методу Г. Джакобса и др. [Jacobs e. a., 1981] и проведя повторную обработку полученных данных, найдем следующее уравнение, отражающее теплоемкость коэсита в интервале ~298—2000 К: $\overset{\circ}{c}_p = 46{,}564 + 35{,}33\cdot10^{-3}\,T - 9{,}67\cdot10^{5}\,T^{-2} - 8{,}76\cdot10^{-6}\,T^{2}$. Сейчас, используя экспериментальные данные по условиям равновесия реакций α-Кв = = Коэс и β-Кв = Коэс, можно найти энергию Гиббса коэсита,

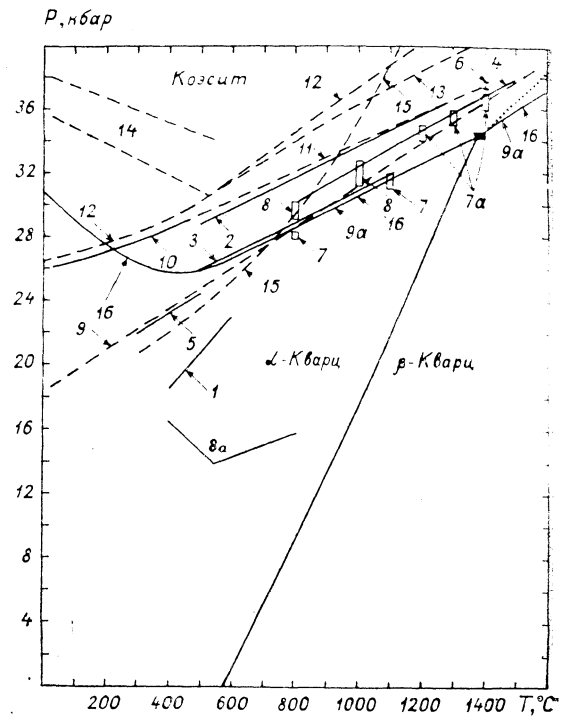


Рис. 7. Поля устойчивости α-кварца, β-кварца и коэсита.

Экспериментальные данные: *1* — [MacDonald, 1956], *2* — [Takahashi, 1963], *3* — [Kitahara, Kennedy, 1964], *4* — [Boyd, 1964], *5* — [Bell e. a., 1965], *6* — [Boyd e. a. 1967], *7* — [Boettcher, Wyllie, 1968b; Huang, Wyllie, 1975b], *7a* — [Жариков и др., 1974; Ишбулатов, 1977], *8* — [Akella, 1979], *8a* — [Пугин, 1982], *9* — [Weaver e. a., 1979], *9a* — [Mirwald, Massonne, 1980b]. Термодинамические данные: $\Delta V^0_{T,298} = \text{const}$: *10* — [Holm e. a., 1967], *11* — [Островский, 1971], *12* — расчет по данным Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], *13* — то же, но с учетом α—β-перехода в кварце ($\Delta V^\circ_{848} = 0{,}0128$ Дж/бар). $\Delta V_T = f(T,P)$: *14* — расчет Дж. Уива и др. [Weaver e. a., 1979] по данным Дж. Холма и др. [Holm e. a., 1967], *15* — [Leliwa-Kapystynski, Bakum-Czubarow, 1979], *16* — наш расчет (см. текст).

Предварительно рассмотрим экспериментальные данные по этим реакциям (рис. 7). Расхождения в них не принципиальны и объясняются в основном вопросами калибровки установок поршень — цилиндр. Последние экспериментальные определения, выполненные на установках с ячейками высокого давления из хлористого натрия [Akella, 1979, 1980; Mirwald, Massonne, 1980a, b], согласуются в пределах ±0,2 кбар. Вопросы калибровки детально рассмотрены П. Мирвальдом и Х.-Дж. Массоне [Mirwald, Massonne, 1980b], которыми показано, что данные, полученные в ячейке высокого давления из талька, завышены по давлению на 9—10%. Согласно этим авторам, линию равновесия реакции α-Кв = Коэс можно представить уравнением P (кбар) = 20,73 + + 0,00986 T (°C), 600°C $< T <$ 1380°C, а линия равновесия реакции β-Кв = Коэс описывается уравнением P (кбар) = 15,99+ + 0,0134 T(°C), 1380°C $< T <$ 1600°C. Тройная точка с α-кварцем, β-кварцем и коэситом имеет координаты: 34,4 ± 0,2 кбар и 1380 ± 15°C. Эти данные используются нами в дальнейших расчетах.

Зависимость мольного объема коэсита от температуры имеет вид: $V^\circ_T = 2{,}064\ [1 + 0{,}0077 \cdot 10^{-3}(T - 298) + 0{,}0043 \cdot 10^{-6}(T - 287)^2]$ [Скиннер, 1969], коэффициент сжимаемости определен в работе У. Бассетта и Дж. Барнетта [Bassett, Barnett, 1970]: $\beta^\circ_{298} = 0{,}68$ мбар$^{-1}$. Используя эти величины по коэситу

и принятые данные по β-кварцу, найдем свободную энергию реакции β-Кв = Коэс при $T = 1380°C$; $\Delta G^{\circ}_{r,1653} = -7140$ Дж. Отсюда g°_{1653} (Коэс) = —995 973 Дж/моль и, принимая во внимание S°_{298} (Коэс) = 40,38 Дж/(моль·К) [Holm e. a., 1967] и $c^{\circ}_p = f(T)$, получаем: $\Delta G^{\circ}_{f,298}$(Коэс) = —852 140 Дж/моль и $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (Коэс) = = —906 841 Дж/моль. По этим данным можно построить линию равновесия реакции β-Кв = Коэс в области 1380—1600°С (пунктирная линия на рис. 7). Вновь рассчитанная линия имеет наклон ≈19 бар/К, что несколько превышает экспериментальный, по данным П. Мирвальда и Х.-Дж. Массоне: 13,4 бар/К. Учитывая, что почти все использованные термодинамические функции в этой области экстраполированы, можно полагать, что согласование вполне удовлетворительное, а расхождение может компенсироваться увеличением энтропии коэсита при $T = 1380°C$ на 0,7 Дж/(моль·К).

Определив таким образом термодинамические свойства коэсита, которые действительны во всем экспериментальном интервале, можно найти функцию g°_T α-кварца в области 848 — 1653 К, а также оценить коэффициент сжимаемости в этом же интервале. С этой целью определим условия равновесия реакций α-Кв = = β-Кв и α-Кв = Коэс в области 848 — 1653 К:

$$g^{\circ}_T(\alpha\text{-Кв}) + \int_1^{P^*} V_T(\alpha\text{-Кв})\, dP = g^{\circ}_T(\beta\text{-Кв}) + \int_1^{P^*} V_T(\beta\text{-Кв})\, dP;$$

$$g^{\circ}_T(\text{Коэс}) + \int_1^{P} V_T(\text{Коэс})\, dP = g^{\circ}_T(\alpha\text{-Кв}) + \int_1^{P} V_T(\alpha\text{-Кв})\, dP.$$

Решая систему из двух уравнений в интервале 848—1653 К относительно мольного объема и g°_T α-кварца, найдем зависимость коэффициента сжимаемости и g°_T α-кварца от температуры. Обработка данных $g^{\circ}_T = f(T)$ с учетом условий $g^{\circ}_{848}(\alpha\text{-Кв}) = g^{\circ}_{848}(\beta\text{-Кв})$ и $\Delta S^{\circ}_{848}(\alpha - \beta) = 0{,}98$ Дж/(моль·К), приводит к аппроксимационному уравнению теплоемкости α-кварца в интервале 848 — 1653 К: $c^{\circ}_p = 54{,}014 + 10{,}031 \cdot 10^{-3}\, T + 3{,}643 \times \times 10^{-6}\, T^2$. Зависимость коэффициента сжимаемости α-кварца от температуры приведена в табл. 2. Коэффициент сжимаемости α-кварца изменяется от значения 2,085 мбар$^{-1}$ при $T = 1653$ К до 3,02 мбар$^{-1}$ при 848 К. Последняя величина сравнима с коэффициентом сжимаемости α-кварца при 600 К: $\beta = 3{,}09$ мбар$^{-1}$ [Ghiorso e. a., 1979] и со значением $\beta = 3{,}6$ мбар$^{-1}$ при 848 К, экстраполированным по данным М. Гиорсо и др. из области 500—600 К, выше которой начинает проявляться аномальный характер теплоемкости и коэффициента сжимаемости кварца. Исходя из этих же соображений, представим зависимость мольного объема α-кварца в области 298—848 К в виде: V°_T (α-Кв) = 2,2688 $[1 + 0{,}0582 \cdot 10^{-3}(T - 298)]$, а коэффициента сжимаемости в ви-

де: $\beta^{\circ}_T = 2{,}56 + 0{,}836 \cdot 10^{-3}(T - 298)$ мбар$^{-1}$. Построенные по этим данным линии равновесия реакций α-Кв = Коэс и α-Кв = = β-Кв совпадают с линиями П. Мирвальда и Х.-Дж.Массоне [Mirwald, Massonne, 1980b] в области $T > 848$ К. Ниже 848 К линия равновесия реакции α-Кв = Коэс меняет наклон на обратный, что согласуется с тщательными расчетами Дж. Уива и сотр. [Weaver e. a., 1979] и оценкой П. Мирвальда и Х.-Дж. Массоне, а также подтверждается экспериментальными определениями В. А. Пугина [1982]. Правда, по данным В. А. Пугина линия равновесия реакции α-Кв = Коэс занижена более чем на 10 кбар (см. рис. 7), что связано, несомненно, с недостаточно корректной калибровкой использованной аппаратуры высокого давления.

Равновесное давление реакции α-Кв = Коэс при 25°С по нашим данным составляет 30,3 кбар, что превышает соответствующую величину Дж. Холма и др. [Holm e. a., 1967], полученную по термохимическим данным с учетом сжимаемости, но без учета влияния теплового расширения на энтропию фаз, а это, в конечном итоге, приводит к другому наклону линии равновесия. Из наших данных получаем: $\Delta H^{\circ}_{r,298}$ (α-Кв = Коэс) = 3,859 кДж по сравнению с величиной 5,06 ± 0,63 кДж [Holm e. a., 1967]. Согласование между этими величинами удовлетворительно, что может свидетельствовать о том, что принятые нами допущения в расчете термодинамических свойств α-кварца не имеют принципиальной погрешности.

Дж. Уива с коллегами [Weaver e. a., 1979] пришли к выводу о несоответствии термохимических данных Дж. Холма с сотрудниками экспериментальным данным разных авторов. Согласно расчету Дж. Уива и др., равновесное давление реакции α-Кв = = Коэс составляет 35,5—38 кбар при 25°С, а линия равновесия имеет наклон от —7,4 до —9,6 бар/К (см. рис. 7), тогда как обобщенная ими экспериментальная линия равновесия определяется уравнением: P (кбар) = 18,3 + 0,013 T (°С). Эту линию Дж. Уива с коллегами экстраполируют к 25°С и в результате получают для реакции α-Кв = Коэс: $\Delta H^{\circ}_{r,298} = 2{,}34$ кДж и $\Delta S^{\circ}_{r,298} =$ = —2,93 Дж/(моль·К), что противоречит термохимическим данным Дж. Холма и др. Это противоречие объясняется тем, что Дж. Уива с коллегами, экстраполируя к 25°С экспериментальную линию равновесия, не принимают во внимание аномальную область вблизи 848 К, где резко меняются некоторые термодинамические функции α-кварца.

§ 2. СИСТЕМА SiO_2—Al_2O_3—H_2O. ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАСПОРА, ПИРОФИЛЛИТА И КАОЛИНИТА

Система SiO_2—Al_2O_3—H_2O, поля стабильности диаспора, гиббсита, бемита, пирофиллита и каолинита, а также полиморфов Al_2SiO_5 имеют важное значение для понимания процессов мета-

морфизма, выветривания и гидротермальных изменений горных пород.

Ниже в табличной форме приведены входные экспериментальные данные и рассматриваются термохимические величины, которые использовались при формировании модели согласования, приводятся результаты согласования и сопоставляются полученные термодинамические характеристики с литературными данными.

По рассмотренным экспериментальным данным были рассчитаны свободные энергии реакций в каждой экспериментальной точке (табл. 3). Эти величины с их погрешностями включены в систему ограничений модели согласования термодинамических свойств диаспора, пирофиллита и каолинита. Сейчас кратко рассмотрим те термохимические и калориметрические данные, которые использовались в оптимизационных расчетах.

Е. Кингом и У. Уэллером [King, Weller, 1961] измерена низкотемпературная теплоемкость и рассчитана стандартная энтропия диаспора: $S^\circ_{298} = 35{,}23 \pm 0{,}13$ Дж/(моль·К). Д. Перкинс с соавторами [Perkins e. a., 1979] выполнили переопределение теплоемкости диаспора при более низких температурах и рассчитали термодинамические функции диаспора в интервале 5—510 К. По данным Д. Перкинса и др., S°_{298}(Дс) $= 35{,}34 \pm 0{,}1$ кДж/(моль·К). Пределы двухсторонних ограничений на стандартную энтропию определены с учетом этих данных: $35{,}1 \leqslant S^\circ_{298} \leqslant 35{,}47$ Дж/(моль·К). Некоторые авторы в качестве уравнения теплоемкости диаспора [Helgeson e. a., 1978] приняли теплоемкость бемита по данным Х. Шомейта и О. Кука [Shomate, Cook, 1946]. Использовавшееся нами ранее [Карпов и др., 1977; Дорогокупец, Карпов, 1979] уравнение теплоемкости диаспора было рассчитано по эмпирическим уравнениям и в пределах 5% согласуется с экспериментальными определениями теплоемкости [Perkins e. a., 1979]. Обработка данных Д. Перкинса и соавторов по программе регрессионного анализа [Казьмин, Халиуллина, 1979] приводит к уравнению теплоемкости диаспора ($c^\circ_p = 49{,}44 + 57{,}82 \cdot 10^{-3}T - 11{,}86 \cdot 10^5 T^{-2}$ (298 — 510 К, $S_R = \pm 0{,}23$ Дж/(моль·К)), которое и используется в настоящей работе. Теплоемкость диаспора по данным Т. Мукаибо и соавторов [Mukaibo e. a., 1969] несколько завышена.

Стандартная энтропия пирофиллита определена Е. Кингом и У. Уэллером [King, Weller, 1970]: $S^\circ_{298} = 236{,}8 \pm 2{,}1$ Дж/(моль·К). Р. Роби с сотр. [Robie e. a., 1976] из определений теплоемкости пирофиллита в интервале 15—375 К получили более высокое значение стандартной энтропии: $239{,}4 \pm 0{,}4$ Дж/(моль·К). Это значение с соответствующими двухсторонними ограничениями включено в модель согласования. О. Л. Кусковым [1973б] определена теплоемкость пирофиллита до температуры 773 К ($c^\circ_p = 433{,}5 + 20{,}75 \cdot 10^{-3}T - 131{,}84 \cdot 10^5 T^{-2}$), ко-

Таблица 3

Входные экспериментальные данные(T, P_{H_2O}), рассчитанные по ним ($\Delta G^0_{r,\,T}$) и по оптимальным термодинамическим данным ($\Theta\,\widehat{y}$) свободные энергии реакций в системе SiO_2—Al_2O_3—H_2O, Дж

№ п/п	Реакция	T, °С	P, кбар	$\Delta G^0_{r,\,T}$	$\Theta\,\widehat{y}$	$\Delta G^0_{r,\,T}-\Theta\widehat{y}$
1	2	3	4	5	6	7
1	2Дс = Кр + H_2O (2.1)	398,5±9,5	1,75	—31130±860	—31676	546
2		404±7	2,4	—32450±650	—32589	139
3		419±7	3,5	—35077±680	—35076	—1
4		425,5±8,5	4,8	—37216±850	—36484	—732
5		461,5±6,5	7,0	—42489±550	—42129	—360
6		475±10	10	—46250±970	—44396	—1854
7		500±10	15	—52207±990	—48392	—3815
8		520±10	20	—57215±1000	—51640	—5575
9		575±10	17,5	—61265±1000	—60522	—743
10		630±10	22	—69348±1000	—69277	—71
11		394±10	1,0	—29648±860	—30927	—1279
12	Пф = Анд + 3Кв +	381±11	2,4	—30761±1020	—30416	—345
13	+ H_2O (2.2)	400±5	3,5	—33949±480	—33494	—455
14		420±5	4,8	—37361±500	—36724	—637
15		460±5	7,0	—43585±430	—43173	—412
16		410±15	1,8	—32530±1350	—35109	—2579
17		430±15	3,9	—37215±1430	—38338	1123
18		366±10	1,0	—27363±860	—27983	620
19		400±15	1,0	—30532±1290	—33494	3142
20		487±5	2,0	—39541±420	—47516	7975
21		513±10	6,9	—48467±950	—51689	3222
22	Пф = Дис + 3Кв +	512±10	7,0	—43334±930	—48461	5127
23	+ H_2O (2.3)	528±10	12,0	—46201±970	—50874	4673
24		505±5	5,88	—42224±460	—47405	5181
25		560±10	17	—49457±1000	—55704	6247
26		570±10	20	—51103±1000	—57211	6108
27	0,25Пф + 1,5Дс =	367±17	2,4	—29747±1600	—29319	—428
28	=Анд + H_2O (2.4)	383±10	3,5	—32752±900	—31978	—774
29		406±6	4,8	—36603±600	—35789	—814
30		445±3	7,0	—42969±320	—42213	—756
31		337±10	1,0	—24877±920	—24313	—564

1	2	3	4	5	6	7
32	0,25Пф + 1,5Дс =	535±5	12	−48275±490	−53560	5285
33	=Дис + H_2O (2.5)	555±5	22	−52036±530	−56586	4550
34	Пф + 3Кр = 4Дис+ + H_2O (2.6)	520±5	7	−35588±470	−50199	14611
35	Пф + 3Кр = 4Анд+ +H_2O (2.7)	370±10	0,98	−28657±880	−38483	9836
36	Кл = Дс + 0,5Пф+	340±10	0,98	−24058±920	−25838	1779
37	+ H_2O (2.8)	300±10	1,0	−20390±920	−20616	226
38	0,6Кл = 0,2Пф+	364±12	1,0	−26653±1100	−28915	2262
39	+ 0,4Анд + H_2O (2.9)	397±12	2,0	−30605±1100	−33688	3083
40	Кл + 2Кв = Пф +	325±20	1,0	−22767±1840	−24540	1773
41	+ H_2O (2.10)	345±10	2,0	−25126±950	−27210	2084
42		375±15	4,0	−28619±1430	−31228	2609
43		300±10	1,0	−20467±920	−21201	734
44		273±10	1,0	−17892±950	−17595	−297
45		301±14	1,05	−20581±1310	−21335	754
46		309±13	2,0	−21714±1230	−22403	689
47		340±10	0,5	−23791±900	−26543	2752
48		360±10	1,0	−25946±880	−29218	3272
49		390±10	2,0	−29253±910	−33215	3962
50		405±5	6,9	−32050±480	−35200	3150
51		290	0,67	−19222	−19513	291

Примечание. Литературные источники: 1—5 — [Haas, 1972], 6—8 — [Voigt e. a., 1977], 9, 10, 25, 26, 32—34—[Matsushima e. a., 1967], 11, 18, 31, 37, 44 — [Hemley e. a., 1980], 12—15, 27—30 — [Haas, Holdaway, 1973], 16, 17 — [Kerrick, 1968], 19 — [Hemley, 1967], 20—23, 47—50 — [Althaus, 1969], 24, 35, 36 — [Жариков и др., 1972], 40—42 — [Thompson, 1970], 43 — [Reed, Hemley, 1966], 51 — [Fornier, 1969], цит. по [Zen, 1972], 38, 39, 45, 46 — [Velde, Kornprobst, 1969].

торая в пределах 5% согласуется с более поздними определениями Р. Роби и сотр. [Robie e. a., 1976; Krupka e. a., 1977, 1979]. Надо отметить, что в последней статье [Krupka e. a., 1979] приводится ошибочное уравнение, хотя более ранние уравнения этих же авторов [Krupka e. a., 1977; Robie, Hemingway, Fisher, 1978] корректны. Нами проведена повторная обработка определений К. Крупка и соавторов и получено следующее уравнение теплоемкости пирофиллита: $c_p^\circ = 218{,}77 + 507{,}1\cdot10^{-3}\ T - 46{,}83\cdot10^5\ T^{-2} - 264{,}35\cdot10^{-6}\ T^2$ (298—700 К, $S_R = \pm 1{,}73$ Дж/(моль·К)).

Согласно определениям Е. Кинга и У. Уэллера [King, Weller, 1961], стандартная энтропия каолинита составляет 203,05 ± ± 1,26 Дж/(моль·К). Е. Г. Куковский с соавторами [1978] в тезисной форме сообщили об измерении теплоемкости нескольких

образцов каолинита в интервале 2—300 К. Стандартная энтропия каолинита по этим данным составляет от 199,8 до 202,3 Дж/(моль·К), но в модель согласования включена энтропия Е. Кинга и У. Уэллера с соответствующими ограничениями. Теплоемкость каолинита в интервале 100—400°С впервые определена О. Л. Кусковым и Н. И. Хитаровым [1969] методом теплового анализа и в пределах 3% согласуется с недавними измерениями теплоемкости, выполненными Б. Хэмингуэем и соавторами в интервале 340—600 К [Hemingway e. a., 1978]. В модели согласования использовано рекомендованное Б. Хэмингуэем и соавторами уравнение теплоемкости каолинита: $c_p^\circ = 1430{,}26 - 788{,}5\cdot10^{-3}\ T + 83{,}341\cdot10^5\ T^{-2} + 303{,}4\cdot10^{-6}\ T^2 - 1851{,}58\cdot10\ T^{-0{,}5}$ (250—800 К). Эмпирические оценки теплоемкости [Helgeson e. a., 1978] и энтропии каолинита [Krupka, Robie e. a., 1979] завышены в области 500—800 К на 5—15%.

Система ограничений в модели согласования базируется на уравнениях реакций, представленных в табл. 3, и включает 51 уравнение с шестью переменными: $\Delta G_{f,298}^\circ$ и S_{298}° диаспора, пирофиллита и каолинита. Уравнения теплоемкости включены в систему в детерминированном виде, ограничения на стандартную энтропию рассматривались выше. Двухсторонние ограничения на стандартную энергию Гиббса каолинита введены в соответствии с рекомендациями Б. Хэмингуэя и Р. Роби [Hemingway, Robie, 1977a]: $-3\ 802\ 025 \leqslant \Delta G_{f,298}^\circ$ (Кл) $\leqslant -3\ 796\ 675$ Дж/моль, пирофиллита и диаспора — в соответствии с нашими более ранними данными [Карпов и др., 1977; Дорогокупец, Карпов, 1979]: $-5\ 207\ 800 \leqslant \Delta G_{f,298}^\circ$ (Пф) $\leqslant -5\ 266\ 600$ Дж/моль и $-922\ 580 \leqslant \leqslant \Delta G_{f,298}^\circ$(Дс) $\leqslant -920\ 480$ Дж/моль.

Оптимальные термодинамические свойства диаспора, пирофиллита и каолинита. В ходе оптимизационных расчетов было выполнено более 10 итерационных циклов. На первой итерации чебышевское отклонение превышало 14 кДж. Анализ двойственного решения и невязок между входными значениями $\Delta G_{r,T}^\circ$ и вычисленными $\Theta\widehat{y}$ показал, что ошибка содержится в уравнении 35 табл. 3. Исправление $\Delta G_{r,T}^\circ$ этой реакции снизило чебышевское отклонение более чем в 2 раза. Далее были исправлены $\Delta G_{r,T}^\circ$ ряда других реакций (7, 8, 20, 22—26, 32—35). Исправление коснулось данных Р. Фойгта и соавторов, Э. Альтхауза, В. А. Жарикова и сотрудников, С. Матсушимы и соавторов, благодаря чему чебышевское отклонение составило около 2 кДж. Дальнейшее снижение максимальной невязки было обусловлено незначительной корректировкой других реакций. На последней итерации было проведено зондирование интервалов неопределенности входных значений $\Delta G_{r,T}^\circ$, которое рассчитывалось с учетом погрешности эксперимента, но ошибки простых веществ, окислов и базисных минералов в этот расчет не включались. Выполнено 53 испытания. Среднее чебышевское отклонение составило 1690 Дж.

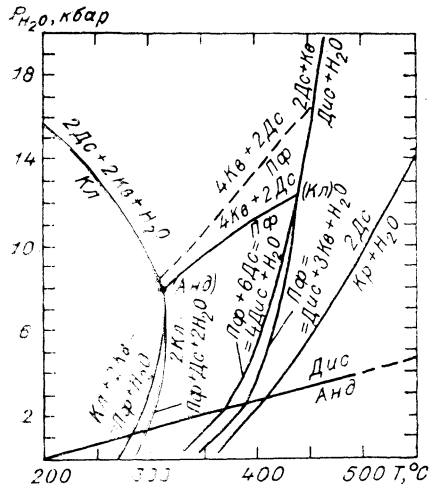


Рис. 8. Стабильные реакции в системе SiO_2—Al_2O_3—H_2O, рассчитанные по оптимальным термодинамическим данным.

Средние по 53 испытаниям значения стандартной энергии Гиббса и стандартной энергии диаспора, пирофиллита и каолинита равны соответственно: — 921 190 ± 82 Дж/моль, 35,15 ± 0,04 Дж/(моль·К), —5 267 390 ± 170 Дж/моль, 239,12 ± 0,08 Дж/(моль·К), —3 800 300 ± 240 Дж/моль и 203,18 ± 0,33 Дж/(моль·К) (см. табл. 4—6).

По согласованным термодинамическим свойствам диаспора, пирофиллита и каолинита рассчитаны оптимальные значения свободных энергий реакций ($\Theta\hat{y}$) и их невязки с исходными экспериментальными значениями $\Delta G^{\circ}_{r,T}$. Значения $\Delta G - \Theta\hat{y}$ приводятся в табл. 3 и характеризуют соответствие каждой входной экспериментальной точки оптимальным термодинамическим данным. По ним построена фазовая диаграмма системы SiO_2—Al_2O_3—H_2O, которая приводится на рис. 8. Сходный вариант диаграммы приводили ранее В. Уолл и Э. Эссене [Wall, Essene, 1972; Вернон, 1980]. В области невысоких давлений к ней близки диаграммы Д. Перкинса и соавторов (модель 4) и Дж. Хемли и др. Мы полагаем, что систематическое исследование Дж. Хемли и сотрудниками растворимости минералов в воде внесло ясность в вопрос о топологии системы. Конечно, предлагаемая на рис. 8 фазовая диаграмма не идеальна в том смысле, что мы пренебрегли влиянием температуры и давления на мольный объем твердых фаз, хотя поправки в этом случае будут незначительны. В большей степени поправка сказывается на твердофазовой реакции 2Дс + 4Кв = = Пф. Если допустить, что α°_{298}(Пф) = α°_{298}(Дс), β°_{298}(Мс) = = β°_{298}(Пф), β°_{298}(Бр) = β°_{298}(Дс), то линия равновесия реакции по оптимальным термодинамическим данным смещается в сторону более высоких давлений на 0,5—4 кбар (штриховые линии на рис. 8). В этом случае поле стабильности пирофиллита расширяется до 8,5 кбар при 300°С и 17 кбар при 450°С.

Данные Дж. Хемли с сотрудниками по инконгруэнтному растворению алюмосиликатов было бы ошибочно принимать как аксиому в расчетах термодинамических свойств минералов, на что уже обращалось внимание [Дорогокупец, Карпов, 1982]. Фазовая диаграмма системы SiO_2—Al_2O_3—H_2O по оптимальным термодинамическим данным в координатах T°С — lg $a(SiO_{2\,aq})$ приведена на рис. 9 в сравнении с экспериментальными данными

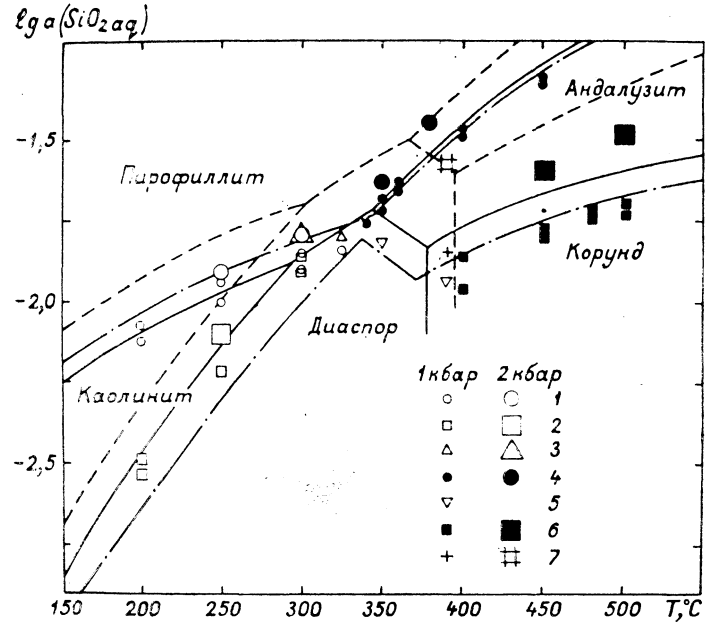


Рис. 9. Поля стабильности минералов в системе SiO_2—Al_2O_3—H_2O.
Экспериментальные данные Дж. Хемли и сотр. [Hemley e. a., 1980]: *1* — Пф+H_2O= = Кл + $2SiO_{2\,aq}$; *2* — Кл = 2Дс + $2SiO_{2\,aq}$; *3* — Пф = 2Дс + $4SiO_{2\,aq}$; *4* — Пф = Анд + + $3SiO_{2\,aq}$ + H_2O; *5* — Анд + H_2O = 2Дс + $SiO_{2\,aq}$; *6* — Анд = Кр+$SiO_{2\,aq}$; *7*—Анд=Кр + + $SiO_{2\,aq}$ по данным Г. Брауна и У.Файфа [Brown, Fyfe, 1971].

Термодинамические данные: штрихпунктирная линия — расчет по данным Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978], сплошная линия — расчет по оптимальным термодинамическим данным (P=1 кбар), штриховая линия — то же (P=2 кбар).

Дж. Хемли и сотр. [Hemley e. a., 1980] и другими определениями. При $P_{H_2O} = 1$ кбар наш расчет с погрешностью не хуже $\pm 0{,}05$ lg $a(SiO_{2\,aq})$ согласуется с экспериментом, за исключением реакции десилификации андалузита, но эта реакция не противоречит аналогичному эксперименту Г. Брауна и У. Файфа [Brown, Fyfe, 1971]. Функция $g_T(SiO_{2\,aq})$ принята нами по данным Дж. Уолтера и Г. Хелгесона [Walther, Helgeson, 1977], которая согласуется с энергией Гиббса $H_4SiO_{4\,aq}$ [Hemley e. a., 1980] в пределах ± 500 Дж/моль. Вызывает недоумение существенное расхождение расчета и эксперимента при $P_{H_2O} = 2$ кбар, особенно реакции Пф + H_2O = Кл + $2SiO_{2\,aq}$, хотя при $P_{H_2O} = 1$ кбар согласование очень хорошее. На этом же рисунке проводятся линии равновесия реакций десилификации, рассчитанные по данным Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978], которые в целом достаточно удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным Дж. Хемли с сотрудниками. Но равновесие реакции Пф + + H_2O = Кл + $2SiO_{2\,aq}$ характеризуется более высокими кон-

центрациями кремнезема в растворе по сравнению с экспериментом, а реакции Кл = 2Дс + H_2O + $2SiO_{2\,aq}$, наоборот, значительно заниженными. Имеются существенные различия и в топологиях системы по данным Г. Хелгесона с сотр. [Delany, Helgeson, 1978], по данным Дж. Хемли и соавторов и по нашим данным.

В табл. 4 приведены данные по энтальпии образования и энергии Гиббса диаспора по рекомендациям разных авторов. Неоднократно проводилось обсуждение этих работ, последние опубликованы Б. Хэмингуэем с соавторами [Hemingway e. a., 1978] и И. Л. Ходаковским с сотр. [1980]. Б. Хэмингуэй и др. в обработке данных Г. Хааса [Haas, 1972] используют рассчитанную последним энтропию и функцию энергии Гиббса диаспора, которые оказались существенно заниженными по сравнению с экспериментальным определением Д. Перкинса и соавторов [Perkins e. a., 1979] (до 10 Дж/(моль·К) при T = 800 К). Б. Хэмингуэй с соавторами отмечают также довольно значительное систематическое расхождение в энергии Гиббса диаспора, рассчитанной из данных по растворимости [Reesman, Keller, 1968] (см. табл. 4) и из высокотемпературных равновесных данных Г. Хааса.

Рассмотрим термодинамические свойства каолинита и пирофиллита, полученные в последнее время разными авторами (табл. 5 и 6). Зен Е-ан [Zen, 1969] рассчитал термодинамические свойства пирофиллита по разным реакциям и получил два значения энергии Гиббса с разницей около 29 кДж/моль, что выходит за разумные пределы допустимых погрешностей эксперимента и расчета. Анализ термодинамических, экспериментальных и петрографических данных привел Зен Е-ана к предположению о значительной систематической ошибке в энтальпии и энергии Гиббса полиморфных модификаций Al_2SiO_5, а ошибка в энтальпии образования каолинита по калориметрическим данным им почти исключалась. Позже [Zen, 1972] он менее категоричен и приводит две серии согласованных термодинамических данных, базирующихся на энтальпии образования каолинита и корунда. В отличие от Зен Е-ана И. К. Карпов с соавторами [1971] прямо указали на ошибочность определения энтальпии образования каолинита, мусковита и некоторых других минералов, выполненного калориметрическими методами [Barany, Kelley, 1961; Barany, 1964; и др.]. Позже многими авторами был пересмотрен термохимический цикл Р. Бэрэни и К. Келли и исправлены ошибочные энтальпии образования гиббсита, каолинита, галлоуазита, диккита, мусковита и других минералов [Thompson, 1974; Chatterjee, 1976; Chatterjee, Johannes, 1974; Hemingway, Robie, 1977a; Термические константы..., 1979 и др.]. В то же время Х. Ульбрих и Э. Мерино [Ulbrich, Merino, 1974] рассмотрели большое количество гидротермальных равновесий, реакций дегидратации, данных по растворимости минералов в воде и рекомендовали серию согласованных термодинамических данных, которые согласуются с данными Р. Бэрэни и К. Келли по гиббситу, каолиниту и мус-

Таблица 4

Стандартные термодинамические характеристики диаспора, рекомендованные разными авторами

$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{f,298}$, кДж/моль	Источник
—	—918,39±2,09	Fyfe, Hollander, 1964
—999,641±0,71*	—921,108 *	
—	—914,62±1,67	Reesman, Keller, 1968
—	—917,6±1,7 **	
—1002,07±2,2	—	Mukaibo e. a., 1969
—1003,7±0,88 *	—	Там же
—999,98±2,2	—921,32	Наумов и др., 1971
—1002,07±2,09	—923,524	Термические..., 1971
—1000,85±0,84	—922,375±2,07	Haas, 1972
—999,68±0,84 *	—	Там же
—998,68±1,59	—920,187±1,59	Zen, 1972
—	—920,06	Thompson, 1974
—995,04±1,4	—916,5±1,38	Ulbrich, Merino, 1974
—996,09	—917,58	Карпов, Киселев, Летников, 1976
—	—919,94	Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976
—	—921,525	Карпов и др., 1977
—1002,357	—922,204	Chatterjee, 1976
—1000,585±5	—922,0±5	Hemingway e. a., 1978; Robie, Hemingway, Fisher, 1978
—992,32	—913,794	Helgeson e. a., 1978
—999,045 ***	—920,8***	Там же
—	—918,388	Иванов и др., 1978
—	—920,06	Sadiq, Lindsay, 1979
—999,46±0,37	—920,9±0,36	Haas e. a., 1979
—999,456±0,366	—920,945±0,362	Haas e. a., 1980, 1981
—999,64±0,71	—921,107	Ходаковский и др., 1980
—998,803	—920,24±3,8	Hemley e. a., 1980
—999,76±0,082	—921,191±0,082	Настоящая работа

* Расчет И. Л. Ходаковского и соавторов [1980] по данным, указанным в источнике.
** Расчет Б. Хэмингуэя и соавторов [Hemingway e. a., 1978] по данным, указанным в источнике.
*** Пересчитаны с использованием принятых значений $\Delta H^0_{f,298}$ и $\Delta G^0_{f,298}$ корунда.

Таблица 5

Стандартные термодинамические характеристики пирофиллита, рекомендованные разными авторами

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	Источник
—	—5280,8	Фонарев, 1967
—	—5274,94	Там же
—	—5266,4±3,35	Reesman, Keller, 1968
—	—5263,47	Zen, 1969
—5647,145±6,28	—5272,677±6,28	Zen, 1972
—5617,44±5,86	—5242,97±5,44	Кусков, 1973б
—5629,15±10,5	—5260,96±1,5	Haas, Holdaway, 1973
—5640,032±3,765	—5265,98±2,93	Haas, Holdaway, 1974
—	—5268,07	Thompson, 1974
—5616,685±2,635	—5242,26±2,68	Ulbrich, Merino, 1974
—5632,95	—5262,28	Карпов и др., 1971
—5640,609	—5269,93	Карпов, Киселев, Летников, 1976
—	—5270,125	Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976
—	—5268,7	Карпов и др., 1977
—5643,367	—5268,97	Chatterjee, 1976
—5643,3±4,41	—5269,384±4,42	Robie, Hemingway, Fisher, 1978
—	—5276,735	Sadiq, Lindsay, 1979
—5639,8±4	—5265,9±4	Hemingway e. a., 1978; Krupka, Robie e. a., 1979
—5628,79	—5255,09	Helgeson e. a., 1978
—5642,827 *	—5269,1*	Там же
—	—5266,4	Иванов и др., 1978
—5642,02±1,16	—5268,13±1,04	Haas e. a., 1979
—5642,023±1,158	—5268,357±1,043	Haas e. a., 1980, 1981
—	—5266,499±4,5	Hemley e. a., 1980
—5641,154±0,17	—5267,39±0,17	Настоящая работа

* Пересчитаны с использованием принятых значений $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ корунда.

ковиту, но для этого им пришлось увеличить энтальпию образования корунда почти на 36 кДж/моль. Согласно Д. Вальдбауму (Waldbaum, 1971, цит. по [Ulbrich, Merino, 1974]), ошибка в энтальпии образования корунда может достигать 19 кДж/моль, но все же, по мнению Д. Вальдбаума, вероятнее ошибка в энталь-

Таблица 6

Стандартные термодинамические характеристики каолинита, рекомендованные разными авторами

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	Источник
1	2	3
—	—3765,7	Гаррелс, 1960
—	—3778,15	Polzer, Hem, 1965
—	—3795,0 *	Там же
—4100,4	—	Helgeson, 1969
—4099,065 **	—3778,57 **	Kittrick, 1966
—	—3776,0	Там же
—	—3781,5	»
—	—3794,0±2 *	»
—	—3783,2	Kittrick, 1970
—	—3797,0±3 *	Там же
—	—3776,5	Huang, Keller, 1973
—	—3782,0 *	Там же
—4098,08±4 **	—3777,6±4 **	Robie, Waldbaum, 1968
—4098,646±2,93 **	—3778,15 **	Наумов и др., 1971
—	—3807,44	Zen, 1972
—	—3802,0	Thompson, 1974
—4100,4±4	—3779,95±4	Ulbrich, Merino, 1974
—4122,725	—3802,243	Chatterjee, 1976
—4120,115±2,645	—3799,35±2,675	Hemingway, Robie, 1977a
—4120,114±3,975	—3799,364±4,017	Robie, Hemingway, Fisher, 1978
—4120,1±2,6	—3799,5±4	Hemingway e. a., 1978
—	—3798,4	Иванов и др., 1978
—4124,25	—3803,34	Карпов, Киселев, Летников, 1976
—	—3805,344	Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976
—	—3801,917	Карпов и др., 1977
—	—3803,3	Sadiq, Lindsay, 1979
—4122,75±2,93	—3804,1±3,3	Sadiq, Lindsay, 1981
—4109,613	—3789,089	Helgeson e. a., 1978
—4123,650 ***	—3803,097 ***	Там же
—4120,9	—3800,35	Bronevoy,Kopeykin, 1979
—4119,78±1,07	—3799,61±0,98	Haas e. a., 1979

Окончание табл. 6

1	2	3
—4119,780±1,065	—3799,823±0,98	Haas e. a.,1980,1981
—4120,595±0,24	—3800,1±0,24	Настоящая работа

* Расчет Б. Хэмингуэя и соавторов [Hemingway e. a., 1978] по данным, указанным в источнике.

** В расчете используются данные [Barany, Kelley, 1961].

*** Пересчитаны с использованием принятых значений $\Delta H^0_{f,298}$ и $\Delta G^0_{f,298}$ корунда.

пии образования $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ или гиббсита, которые входят в термохимические циклы по каолиниту, мусковиту и другим минералам. И действительно, чуть раньше была опубликована работа П. Гросса и соавторов [Gross e. a., 1970], в которой приводится новое значение энтальпии образования гиббсита: $\Delta H^\circ_{f,298} = -1294{,}3$ кДж/(моль). Недавно Б. Хэмингуэй и Р. Роби [Hemingway, Robie, 1977a] провели переопределение энтальпии образования гиббсита по независимому термохимическому циклу и в результате получили $\Delta H^\circ_{f,298}$(Гб) = —1293,13 ± 1,19 кДж/моль, которое хорошо согласуется с данными П. Гросса и соавторов, но на 11 236 Дж/моль меньше значения Р. Бэрэни и К. Келли. Позже Б. Хэмингуэй с соавторами [Hemingway e. a., 1978] опубликовали новые измерения энтальпии растворения различных образцов гиббсита, которые совпали с прежними данными, и сделали обзор литературных данных по растворимости в воде, дополненный недавно И. Л. Ходаковским с сотр. [1980]. Поскольку энтальпии растворения гиббсита по разным данным хорошо согласуются [Barany, Kelley, 1961; Hemingway, Robie, 1977a; Hemingway e. a., 1978], то Б. Хэмингуэй с соавторами объясняют ошибку в определениях Р. Бэрэни и К. Келли как высокой гигроскопичностью $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Дж. Кухлин [Coughlin, 1958] хранил $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в закрытой стеклянной ампуле, а Р. Бэрэни и К. Келли, вероятно, в желатиновой капсуле), так и некоторыми различиями энтальпии растворения воды в водном растворе фтористоводородной кислоты. Используя новое значение энтальпии образования гиббсита, Б. Хэмингуэй с соавторами [Hemingway, Robie, 1977a; Robie, Hemingway, Fisher, 1978] вслед за А. Томпсоном и Н. Чаттерджи [Thompson, 1974; Chatterjee, 1976] провели корректировку данных Р. Бэрэни и К. Келли по энтальпиям образования каолинита, мусковита, анортита и других алюмосиликатов. Между тем нами была показана неправомочность такой корректировки, особенно в отношении кальциевых алюмосиликатов и, в частности, анортита [Карпов и др., 1977; Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Дорогокупец, Карпов, 1979]. Этот вопрос детально рассматривается в следующем параграфе, а сейчас кратко остановимся на работе Г. Хелгесона с сотр. [Helgeson

е. а., 1978], позиции которых по проблеме согласования термодинамических свойств минералов совпадают с нашими за одним исключением. Г. Хелгесон с сотрудниками полагают, что корректировка энтальпии образования минералов из данных кислотной калориметрии ошибочна, а расхождение в энтальпии образования гиббсита по данным разных авторов [Barany, Kelley, 1961; Hemingway, Robie, 1977а] связывают со степенью кристалличности минералов. Однако это не факт — образец исследованного Р. Бэрэни и К. Келли гиббсита утерян [Helgeson е. а., 1978, p. 111], а вклад в ошибку вносят и факторы, отмеченные Б. Хэмингуэем и Р. Роби. Г. Хелгесон и сотрудники считают, что если гиббсит Р. Бэрэни и К. Келли был криптокристаллическим, то при корректировке этих данных нельзя использовать энтальпию образования крупнокристаллического гиббсита Б. Хэмингуэя и Р. Роби. Поэтому Г. Хелгесон с сотрудниками строят систему согласованных термодинамических данных на основе энтальпии образования гиббсита, полученной Б. Хэмингуэем и Р. Роби [Hemingway, Robie, 1977а] и не зависящей от энтальпий образования $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и корунда, и на основе энергии Гиббса водного кремнезема, функция g_T которого табулирована ими ранее [Walther, Helgeson, 1977]. Следующим звеном в цепи согласования Г. Хелгесона и др. является каолинит, термодинамические свойства которого рассчитаны ими вслед за Р. Гаррелсом [1960] по реакции Кл + H_2O = 2Гб + $2SiO_{2aq}$ с учетом состава интерстиционных вод в гиббсит-каолинитовых бокситах и корах выветривания гавайских базальтов [Helgeson е. а., 1978, p. 112—113]. Но такое равновесие не доказано [Кашик, Карпов, 1978], кроме того, по справедливому замечанию Дж. Хемли с соавторами [Hemley е. а., 1980], природные воды могут очень легко пересыщаться кремнеземом, особенно в условиях весьма низкой концентрации кремнезема в воде. Поэтому энтальпия и энергия Гиббса каолинита завышены у Г. Хелгесона и соавторов примерно на 11 кДж/моль по сравнению с данными Р. Роби и сотрудников, Дж. Хемли и сотрудников и нашими. Затем Г. Хелгесон по данным Г. Хааса и М. Холдуэя [Haas, Holdaway, 1973] и в то время еще не опубликованным данным Дж. Хемли рассчитал термодинамические свойства пирофиллита, бемита, диаспора, корунда и полиморфных модификаций Al_2SiO_5. В результате им получено $\Delta H^\circ_{f,298}$ (Кр) = —1 661 655 Дж/моль, завышенное по отношению к рекомендациям КОДАТА-МСНС [CODATA..., 1978] на 14045 Дж/моль и вызвавшее резкую критику [Hemley е. а., 1980; Ходаковский и др., 1980]. Поэтому рекомендации Г. Хелгесона и др. исправлены на эту величину (см. табл. 4—6) и достаточно хорошо согласуются с нашими данными и другими современными рекомендациями.

Аналогичные построения провели Д. Хемли и сотр. [Hemley е. а., 1980]. Они строят систему согласованных термодинамических величин на собственных данных по растворимости минералов, термодинамических свойствах H_4SiO_4, рассчитанных из раст-

воримости кварца в воде, и термодинамических свойствах каолинита и кварца из справочника [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. Рассчитанные Дж. Хемли и др. энергии Гиббса диаспора, пирофиллита, корунда и полиморфов Al_2SiO_5 согласуются с нашими данными в пределах ± 1 кДж/моль, за исключением корунда: энергия Гиббса и энтальпия которого завышены на 3155 Дж/моль. Дж. Хемли ссылается при этом на мнение Б. Хэмингуэя с соавторами [Hemingway e. a., 1978], которые полагают, что две независимые системы термодинамических данных, базирующиеся на энтальпии гиббсита или корунда, могут иметь систематическую погрешность до ± 4 кДж/моль. К этому можно добавить, что энергия Гиббса гиббсита, рассчитанная по реакции Гб = Дс + H_2O [Kennedy, 1959], на 5—9 кДж/моль более отрицательна, чем у Б. Хэмингуэя и соавторов. Если взять за основу энтальпию и энергию Гиббса гиббсита из определений Б. Хэмингуэя и Р. Роби [Hemingway, Robie, 1977a], получим $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и $\Delta G_{f,298}$ корунда на 10—18 кДж/моль более положительные по сравнению с рекомендациями КОДАТА-МСНС. Но использование этой реакции в качестве опорной представляется сомнительным, поскольку Г. Кеннеди ее равновесие не доказано. Отметим, что линия равновесия реакции Гб = Дс + H_2O по данным Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978; Delany, Helgeson, 1978] удовлетворительно согласуется с данными Г. Кеннеди, т. е. стабильной фазой в стандартных условиях является гиббсит. Но это противоречит геологическим заключениям [Day, 1976], тогда как по нашим данным стабильной фазой является диаспор, что подтверждает сделанные ранее заключения [Day, 1976; Дорогокупец, 1978; Hemley e. a., 1980; Ходаковский и др., 1980].

Как видно из таблиц и рисунков настоящего параграфа, оптимальные термодинамические данные хорошо согласуются с наиболее надежными экспериментальными результатами как по реакциям дегидратации, так и десилификации; таким образом, сейчас рекомендации КОДАТА-МСНС надо принимать a priori, хотя это не значит, что попытки их исправления оказываются бесплодными — необходимо накопление дополнительной информации по данному вопросу.

§ 3. СИСТЕМА SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2. ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОРТИТА, ГЕЛЕНИТА, ГРОССУЛЯРА, ВОЛЛАСТОНИТА, Ca-ЧЕРМАКИТА И ЦОИЗИТА

Основные достижения в экспериментальном изучении минеральных равновесий в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2 связаны с именами Р. Ньютона, Дж. Хейса, И. Хария, Г. Кеннеди, А. Боттчера, Х. Хукенгольца, Г. Хошека, Х. Гринвуда, Д. Керрика, К. И. Шмуловича, А. М. Дорошева и ряда других авторов, бла-

годаря систематическим исследованиям которых количественно определены P — T- и P — T — x-условия равновесия реакций минералообразования в системе. Подавляющая часть исследований была проведена с помощью современных экспериментальных методик, главным образом методом «моновариантной реакции», поэтому большинство данных согласуется в пределах допустимой экспериментальной погрешности. Некоторые расхождения в отдельных реакциях можно отнести за счет различного стартового материала в экспериментах и различающихся методик калибровки установок высокого давления. В силу этих обстоятельств представляется излишним описание и анализ имеющихся экспериментальных данных, тем более что эти работы, за исключением самых последних, детально обсуждались в литературе.

Система ограничений. По приведенным в табл. 7 и 8 условиям равновесия реакций были рассчитаны свободные энергии реакций при указанных температурах. Расчеты выполнялись с учетом влияния температуры и давления на мольные объемы твердых фаз. Пренебрежение этим эффектом вносит существенную систематическую погрешность в свободные энергии реакций, достигающую, например, 9 кДж/моль для реакций (3.1). По тепловому расширению и сжимаемости минералов использовались в основном данные Б. Скиннера [1969] и Ф. Берча [1969], а также более поздние литературные источники. Принятые и использованные величины по зависимости $V_T = f(T, P)$ приведены в табл. 2.

Погрешности свободных энергий реакций были рассчитаны с учетом экспериментальных прямоугольников неопределенности. В тех случаях, когда экспериментально определялись верхние и нижние пределы колебаний температуры равновесия при заданном давлении, погрешность $\Delta G^{\circ}_{r,T}$ рассчитана с учетом экспериментального наклона линий равновесия. Часть реакций в табл. 7 и 8 записана с дробными коэффициентами, что связано с нормировкой мольного объема реакций к постоянному значению. Реакции с участием CO_2 приведены к одному молю углекислоты. Свободная энергия реакций с участием Са-чермакита и кварца рассчитана в предположении, что активность Са-чермакита равна 0,79 [Wood, 1978].

Система ограничений модели согласования включает большинство реакций, приведенных в табл. 7 и 8. Основные оптимизационные расчеты выполнены в 1979 и в начале 1980 г., поэтому более поздние данные в систему не включались. Это касается определений В. Джоханнеса [Johannes, 1980] реакций (3.1) и (3.12), Г. Ю. Шведенкова [1980] реакции (3.18) и данных Д. Керрика с соавторами [Керрик, Гент, 1979; Jacobs, Kerric, 1979a, b, 1981b] реакций (3.18) и (3.19). Кроме того, в систему ограничений не включались экспериментальные точки с малым содержанием CO_2 в смеси $H_2O + CO_2$ в целях сведения к минимуму ошибки, связанной с высоким коэффициентом активности углекислого газа. Всего система ограничений содержит 100 уравнений, отражающих условия термодинамического равновесия реакций минерало-

Таблица 7

Входные экспериментальные данные (T, P, P_{H_2O}), рассчитанные по ним ($\Delta G^0_{r,T}$) и по согласованным данным ($\Theta\widehat{y}$) свободные энергии реакций в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2, Дж

№ п/п	Реакция	T, °С	P, кбар	$\Delta G^0_{r,T}$	$\Theta\widehat{y}$	$\Delta G^0_{r,T}-\Theta\widehat{y}$
1	2	3	4	5	6	7
1	0,5Грос + Дис +	1350	30±1	—90179±3100	—90492	313
2	+ Кв = 1,5Ан	1200	24,75±1,8	—75537±5500	—79648	4111
3	(3.1)	1300	28,5±0,5	—86068±1600	—86842	774
4		1400	31±1	—92844±3100	—94184	1340
5		950	21±1	—65545±3200	—62398	—3147
6		1150	25,75±0,8	—78953±2400	—76466	—2487
7		1250	28,75±0,8	—86926±2400	—83229	—3697
8		1350	30,25±0,8	—90877±2400	—90492	—395
9		1400	31,5±0,5	—94249±1600	—94182	—67
10		900	20,6	—64347	—58894	—5453
11		1000	22,7	—70391	—65870	—4521
12		1100	25	—76919	—72912	—4007
13		1350	30,4±0,5	—91311±1600	—90492	—819
14		1350	31±0,5	—93004±1600	—90492	—2512
15		1100	23±1	—71022±3200	—72912	1890
16		1150	25±1	—76771±3200	—76466	—305
17		1200	26±1	—79162±3200	—79648	486
18		1250	27±1	—81911±3200	—83229	1318
19		1300	28±1	—84640±3200	—86842	2202
20		1350	29,5±0,5	—88763±1600	—90492	1729
21		1400	31,5±0,5	—94249±1600	—94182	—67
22	0,5Грос +1,5Дис=	1200	25,5±0,5	—82945±1700	—83186	241
23	= 1,5 Ан +	1400	30,5±0,5	—97362±1700	—98637	1275
	+ 0,5Кр (3.2)					
24	Грос + Кв =	531±7	1,0	—3229±650	—3357	128
25	= Ан + 2Вол	579±5	2,0	—6435±650	—6759	324
26	(3.3)	627±10	3,0	—9625±950	—10160	535
27		675±5	4,0	—12684±650	—13461	777
28		635±15	3,0	—9624±1300	—10727	1103
29		600±10	2,0	—6430±950	—8247	1818
30		710±10	4,7	—14879±950	—15911	1032
31		750	5,75±0,5	—18154±1600	—18716	562
32		1200	17,75±0,3	—54318±1000	—50965	—3353
33		630±20	2,0	—6427±1900	—10372	3945
34		1100±10	14,75±0,3	—45490±1000	—43637	—1853
35		600±10	2,0	—6430±950	—8247	1818

1	2	3	4	5	6	7
36		590±10	2,0	—6432±950	—7539	1107
37	Грос + Кр =	975	10,5±1	—41674±4000	—27334	—14440
38	= Гел + Ан (3.4)	770±15	1,0	—4039±1200	—6616	—2577
39		940±10	5,0	—20022±800	—23718	3696
40		985±5	6,0	—23973±600	—28238	4265
41	Грос = 0,5Ан +	1200	8,75±1,3	—25946±3800	—26896	950
42	+ 0,5Гел + 1,5Вол	1250	10,25±0,8	—30286±2300	—30673	387
43	(3.5)	840±20	1,0	—3025±1800	20	—3005
44		870±10	0,5	—1513±900	—2243	730
45		862±10	0,2	—605±900	—1648	1043
46		873±5	0,5	—1514±500	—2467	953
47		892±10	1,0	—3023±900	—3881	858
48		968±10	3,0	—9024±900	—9538	514
49		1044±10	5,0	—14965±900	—15203	238
50		1216±15	10,0	—29576±1300	—28102	—1474
51	2Грос + 4Кр =	1150±50	13	—35089±7000	—31162	—3927
52	= 6Са— Чер (3.6)	1175±25	14	—37681±4300	—35270	—2411
53		1250	18±0,5	—47968±1400	—47574	—394
54		1300	20,25±2,3	—53661±6500	—55746	2085
55		1400	26±1,5	—68034±4300	—72018	3984
56		1525±25	35	—89966±4600	—92174	2208
57		1255±25	18	—47965±4600	—48393	428
58		1412,5± ±13	28	—72969±2900	—74043	1074
59		1420±20	31,5	—81449±3500	—75258	6191
60	0,5Грос + 1,5Са — —Чер = Ан + Гел (3.7)	1300	14,5±0,5	—47207±1650	—46177	—1030
61	3Са — Чер =	1200	12±1	—31150±2600	—30230	—920
62	=Ан + Гел + Кр	1250	12,5±0,5	—32408±1300	—31217	—1191
63	(3.8)	1350	13±1	—33637±2600	—33309	—328
64		1400	14±1	—36153±2600	—34425	—1728
65		1025	10,5±1	—27346±2600	—26969	—377
66		1125	10,75±0,8	—27967±2000	—28805	838
67	1,5Грос + 3Дис =	1400	32,25±0,8	—84982±2600	—80728	—4254
68	= 4,5Са — Чер+	1445	35,25±1,3	—92518±4300	—87337	—5181
69	+ 3Кв (3.9)	1475	35±1,5	—91389±5200	—91712	323
70	2Кв + 2Са—Чер=	1400	30,75±0,8	—86936±2000	—89700	2764
71	= 2Ан (3.10)	1455	30,5±1	—86464±2700	—91598	5134
72		1490	30,5±1	—86542±2700	—92867	6325
73	2Цо + Сил +	620	8,5±0,5	—113465±1000	—110800	—2655
74	+ Кв = 4Ан +	700±20	10	—132512±1800	—130699	—1813
75	+ H_2O (3.11)	840±10	12	—159185±900	—164729	5544
76		900	13,5±0,5	—175152±1000	—178966	3814
77		550	7,2±0,1	—98433±300	—93162	—5301
78		650	8,9±0,1	—119996±300	—118294	—1702

1	2	3	4	5	6	7
79	2Цо + Дис +	690±10	10	−137169±900	−132630	−4539
80	+Кв = 4Ан + H_2O	565±15	7	−102245±1400	−99966	−2279
81	(3.12)	695±15	10	−137605±1400	−133933	−3672
82		625±10	6	−99241±900	−115731	16490
83		740±10	10	−141458±900	−145543	4085
84	2Цо + 0,5Кв =	510±25	2,0	−49070±2100	−53309	4239
85	=2,5Ан +	625±15	4,6	−72707±1300	−75798	3091
86	+0,5Грос + H_2O	675±25	6,0	−84164±2200	−85378	1214
87	(3.13)	760±10	8,0	−101428±900	−101345	−83
88		650	5,75±0,15	−80771±600	−80605	−166
89		595±15	4,0	−67028±1300	−69990	2962
90		460±30	2,0	−44860±2500	−43345	−1515
91		590±15	5,0	−71786±1300	−69017	−2769
92		600±10	5,5	−75222±900	−70963	−4259
93		620±10	6,0	−79467±900	−74831	−4636
94	2Цо = 2Ан +	577,5±8	2,0	−52683±600	−54932	2249
95	+ 2/3Грос +	682,5±8	4,1	−71021±600	−72668	1647
96	+ 1/3Кр + H_2O	717,5±8	4,6	−76117±600	−78594	2477
97	(3.14)	780±10	5,6	−85626±900	−88995	3369
98		800±10	6,1	−89434±900	−92274	2840
99		830±10	6,8	−94878±900	−97132	2254
100		640±15	3,0	−62522±1300	−65378	2856
101	Цо + 0,5Мс +	425±25	3,0	−45808±2300	−41075	−4733
102	+Кв = 2Ан +	450	3,5±0,5	−50419±1600	−46325	−4093
103	+0,5Сн + H_2O	535±15	5,0	−64923±1400	−64004	−919
104	(3.15)	620±20	6,5	−79227±1800	−82359	2132
105		640±20	7,0	−83252±1800	−85403	2151
106		480±10	4,0	−55421±900	−52605	−2816
107		515±5	4,8	−62236±500	−59873	−2363
108		542,5±13	5,5	−67889±1200	−65548	−2341
109		562,5±8	6,0	−71930±700	−69651	−2279
110		602,5±8	7,0	−79960±700	−77809	−2151
111		660	8,4±0,4	−91295±1500	−89433	−1862

Примечание. Литературные источники: 9, 22, 23, 58 — [Дорошев и др., 1976], 44 — [Шмулович, 1974], 1 — [Boyd, England, 1961], 2—4, 32, 41, 42, 51—56, 60—64 — [Hays, 1967], 5—8, 67—72 — [Hariya, Kennedy, 1968], 10—13 — [Schmid e. a., 1978], 14, 59 — [Wood, 1978], 79 — [Goldsmith, 1978], 15—21 — [Goldsmith, 1980], 24—27, 39, 40 ,45—50 — [Huckenholz e. a., 1975], 28, 38, 43, 89, 100 —[Boettcher, 1970], 29—31, 77, 78, 84—88 — [Newton, 1966,], 94—99 — [Newton, 1965], 33 — [Storre, 1970], 34 — [Windom, Boettcher, 1976], 37, 57, 65, 66 — [Hijikata, Yagi, 1967], 73—76— [Newton, Kennedy, 1963], 80, 81, 106—111 — [Johannes, 1980], 82, 83 — [Best, Graham, 1978], 90—93, 101—105 — [Ackermand, Karl, 1972], 35, 36 —[Керрик, Гент, 1979]. В экспериментальных точках 67—72 активность Са-чермакита принята равной 0,79 [Wood, 1978].

образования в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2. Допустимые пределы колебаний значений свободных энергий реакций — пределы зондирования — соответствовали приведенным погрешностям. Данные Р. Шмидта и соавторов [Schmid e. a., 1978] зон-

дировались в пределах ±2 кбар, данные Г. Хошека [Hoschek, 1974] — в пределах ±10 К.

Входные термохимические данные. Известны два определения стандартной энтропии анортита: 202,5 ± 1,7 Дж/(моль·К) [King, 1957] и 199,3 ± 0,3Дж/(моль·К) [Robie, Hemingway, Fisher, 1978; Robie, Hemingway, Wilson, 1978], которыми определялись пределы колебаний энтропии анортита в модели согласования. Уравнение теплоемкости принято согласно рекомендациям Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978; Krupka, Robie e. a., 1979], обработавших данные У. Уайта [White, 1919], А. Ферье [Ferrier, 1969] и собственные измерения в адиабатическом и дифференциальном сканирующем калориметрах. Двухсторонние ограничения на энергию Гиббса анортита определены с учетом данных Т. Чарлю и соавторов [Charlu e. a., 1978] по энтальпии образования синтетического и природного анортита и указанных выше значений стандартной энтропии: $-4006 \leqslant \leqslant \Delta G^{\circ}_{f,298}(\text{Ан}) \leqslant -3997{,}4$ кДж/моль.

Ограничения на энтропию геленита определены с учетом данных У. Уэллера и К. Келли [Weller, Kelley, 1963] и рекомендаций Д. Вальдбаума [Waldbaum, 1973] по конфигурационной энтропии мелилитов: $196{,}65 \leqslant S^{\circ}_{298} \leqslant 211{,}4$ Дж/(моль·К). Уравнение теплоемкости геленита принято в соответствии с данными Л. Панкратца и К. Келли [Pankratz, Kelley, 1964]. Ограничения на $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ геленита были заданы по Р. Бэрэни [Barany, 1963] с учетом конфигурационной энтропии: $-3782{,}49 \leqslant \Delta G^{\circ}_{f,298} \leqslant \leqslant -3790{,}11$ кДж/моль.

В настоящее время известны три определения стандартной энтропии природного и синтетического гроссуляра [Perkins e. a., 1977; Westrum e. a., 1979; Колесник и др., 1979; Haselton, Westrum, 1980; Haselton, Newton, 1980]. Э. Уэструм с сотр. [Westrum e. a., 1979] измерили теплоемкость образца гроссуляра ювелирного качества в интервале 5—600 К и рассчитали стандартную энтропию: $S^{\circ}_{298}(\text{Грос}) = 254{,}72 \pm 0{,}84$ Дж/(моль·К). Ранее эти величины использовались Д. Перкинсом с соавторами [Perkins e. a., 1977] при анализе экспериментальных данных по равновесиям реакций с участием гроссуляра и были приняты нами. По данным Ю. Н. Колесника и соавторов [1979], стандартная энтропия природного гроссуляра равна 256,48 ± 1,26 Дж/(моль·К), что согласуется с определениями Э. Уэструма и сотрудников. Энтропия синтетического гроссуляра оказалась значительно выше энтропии природного и составляет 260,12 ± 0,84 Дж/(моль·К) [Haselton, Westrum, 1980].

Первое экспериментальное определение высокотемпературной теплоемкости природного гроссуляра выполнено И. А. Киселевой и соавторами [1972] путем определения приращения теплосодержания в микрокалориметре Кальве. Эти данные оказались завышенными примерно на 4% по сравнению с более поздними определениями, полученными в дифференциальном сканирующем (до

Таблица 8

Входные экспериментальные данные (T, P, x_{CO_2}), рассчитанные по ним ($\Delta G^0_{r,T}$) и по оптимальным термодинамическим данным ($\Theta\widehat{y}$) свободные энергии реакций в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2, Дж

№ п/п	Реакция	T, °С	P, кбар	x_{CO_2} (a_{CO_2})	$\Delta G^0_{r,T}$	$\Theta\widehat{y}$	$\Delta G^0_{r,T}-\Theta\widehat{y}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Ка + Кв = Вол + CO_2 (3.16)	610±10	0,35	1,0	—41736±700	—48323	6587
2		680±10	0,69	1,0	—51283±700	—58661	7378
3		745±5	2,07	1,0	—65587±400	—68177	2590
4		790±10	2,76	1,0	—71610±700	—74722	3112
5		700±10	2,0	1,0	—62270±700	—61597	—673
6		795±10	4,0	1,0	—76552±750	—75447	—1105
7		865±10	6,0	1,0	—87463±800	—85553	—1910
8		550	1,0	0,17	—34754	—39357	4603
9		600	1,0	0,33	—41879	—46840	4961
10		650	1,0	0,7	—50219	—54242	4023
11		600	2,0	0,2	—43820	—46840	3020
12		650	2,0	0,38	—51462	—54242	2780
13		875±5	6,0	0,855	—86852	—86991	139
14		880	6,0	0,86	—87290	—87708	418
15		700	3,9	0,175	—55176	—61595	6421
16		1005±15	10±1	1,0	—106605	—105530	—1075
17		1190±15	15±1	1,0	—130540	—131468	928

18		1310±15	19±1	1,0	—146600	—148022	1422
19		905	6,0	1,0	—90636	—91295	659
20	Мс + Ка + Кв = Ан + Сн +	475±25	2,0	0,5	—79579	—84151	4572
20a	$+H_2O + CO_2$ (3.17)	475±25	2,0	(0,61; 0,68)	—82728	—84151	1423
21		533±7	4,0	0,5	—99877	—103599	3722
21a		533±7	4,0	(0,61; 0,68)	—103270	—103599	329
22		559±9	5,0	0,5	—108913	—112128	3215
22a		559±9	5,0	(0,6; 0,65)	—111990	—112128	138
23		584±4	6,0	0,5	—117496	—120344	2848
23a		584±4	6,0	(0,59; 0,65)	—120537	—120344	—193
24		606±5	7,0	0,5	—125493	—127528	2035
24a		606±5	7,0	(0,59; 0,65)	—129327	—127528	—1799
25	Анд + Ка + Кв = Ан + CO_2	435±10	2,0	0,5	—42148	—48108	5960
25a	(3.18)	435±10	2,0	(0,66)	—43783	—48108	4325
26		437,5±28	2,0	0,5	—42308	—48552	6222
26a		437,5±28	2,0	(0,66)	—43948	—48552	4604
27		370	2,0	0,13	—30750	—36481	5731
27a		370	2,0	(0,38)	—36484	—36481	—3
28		400	2,0	0,27	—36454	—41863	5409
28a		400	2,0	(0,48)	—39673	—41863	2190
29		450	2,0	0,69	—45048	—50772	5724
29a		450	2,0	(0,72)	—45303	—50772	5469
30		385	1,0	0,2	—28857	—39176	10319
30a		385	1,0	(0,44)	—33171	—39176	6005
31		400	1,0	0,4	—33488	—41863	8375

Продолжение табл. 8

1	2	3	4	5	6	7	8
31а		400	1,0	(0,6)	—35757	—41863	6106
32		465	1,0	0,7	—40577	—53431	12854
32а		465	1,0	(0,75)	—41001	—53431	12430
33	Дис + Ка + Кв = Ан + CO_2	560±5	6,0	0,7	—71143±400	—73637	2494
33а	(3.19)	560±5	6,0	(0,75)	—71621±400	—73637	2016
34		460	6,0	0,05	—47885	—55113	7228
34а		460	6,0	(0,25)	—57693	—55113	—2580
35		500	6,0	0,17	—57978	—62562	4584
35а		500	6,0	(0,37)	—62978	—62562	—416
36		525	6,0	0,42	—65615	—67190	1575
36а		525	6,0	(0,54)	—67282	—67190	—92
37	2/3Ан + Ка = 1/3Гел +	725	1,0	0,155	—40833	—42587	1754
38	+1/3Грос + CO_2 (3.20)	750	1,0	0,215	—44729	—45727	998
39		800	1,0	0,38	—52159	—51962	—197
40		825	1,0	0,53	—56485	—55059	—1426
41	1/3Ан + 1/3Кр + Ка =	775	1,0	0,29	—49854	—51225	1371
42	=2/3Гел + CO_2 (3.21)	825	1,0	0,585	—58729	—59112	383
43		800±5	0,5	1,0	—55609±400	—55175	—434
44		840±5	0,7	1,0	—60444±400	—61464	—1020
45	Ан + Ка = 2/3Грос +	720	1,0	0,15	—38996	—41435	2439
46	+ 1/3Кр + CO_2 (3.22)	775	4,0	0,06	—40486	—46478	5992

47		812	4,0	0,075	—44362	—49877	5515
48		825	4,0	0,08	—45627	—51006	5379
49		700±10	2,0	0,065	—35119±700	—39586	4467
49а		700±10	2,0	(0,11)	—39375	—39586	211
50	1/3Грос + 2/3Кр + Ка =	725	1,0	0,61	—41397	—43967	2570
51	= Гел + CO_2 (3.23)	825	4,0	0,025	—51130	—53164	2034
52	0,5Ан + Ка = 0,5Гел +	850	1,0	0,61	—60163	—58393	—1770
53	+ 0,5Вол + CO_2 (3.24)	850±18	0,5	1,0	—58089	—58393	304
54		880±5	0,7	1,0	—56430	—62818	388
55	Ан + Ка + Вол = Грос + CO_2	725	1,0	0,33	—45090	—48296	3206
56	(3.25)	825	1,0	0,48	—55566	—55797	231
57		725	4,0	0,115	—40774	—48296	7522
58		825	4,0	0,21	—51574	—55797	4223
59		627	1,0	0,24	—37702	—40732	3030
60		627	2,0	0,1	—33737	—40732	6995
61		727	1,0	0,3	—44401	—48449	4048
62		727	2,0	0,22	—45115	—48449	3334
63		700±10	2,0	0,21	—43265	—46387	3122
64		850±5	2,0	0,35	—56108	—57639	1531
65	Грос + Ка = Гел + 2Вол +	785	1,0	0,155	—45870	—44646	—1224
	+ CO_2 (3.26)						

Примечание. Литературные источники: 1—4 — [Harker, Tuttle, 1956], 5—7 — [Ziegenbein, Johannes, 1974], 8—12 — [Greenwood, 1967], 13 — [Kerrick, Jacobs, 1978], 14, 27—29а — [Jacobs, Kerrick, 1981b], 15, 59—62 — [Шмулович 1977], 43, 44, 53, 54 — [Шмулович, 1974], 30—32а — [Шведенков, 1980], 16—18 — [Haselton e. a., 1978], 19, 34—36а — [Jacobs, Kerrick, 1979a, b], 20—24а — [Hewitt, 1973], 25, 25а, 33, 33а, 49, 49а — [Керрик, Гент, 1979], 26, 26а — [Thompson, 1976], 37—42, 45—48, 50—52, 55—58, 65 — [Hoschek, 1974], 63, 64 — [Gordon, Greenwood, 1971].

В экспериментальных точках с буквой «а» в круглых скобках приводится активность CO_2 (точкой с запятой отделяется активность H_2O). При расчете активностей H_2O и CO_2 в реакции 3.17 использовались данные К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова и др. [1980], в остальных случаях — [Kerrick, Jacobs, 1981].

1000 К) и в адиабатическом (до 700 К) калориметрах [Perkins e. a., 1977; Westrum e. a., 1979; Krupka e. a., 1977, 1979], согласующимися в пределах ±1%. На основе этих данных разными авторами рекомендуется не менее пяти уравнений теплоемкости гроссуляра [Helgeson e. a., 1978; Perkins e. a., 1977; Robie, Hemingway, Fisher, 1978; Krupka e. a., 1977, 1979; Haselton, Newton, 1980; Holland, 1981], которые большей частью не пригодны для высокотемпературной экстраполяции. Поэтому нами были обработаны данные Д. Перкинса и Р. Роби с соавторами с контролем экстраполяции к 1800 К по разным методам и получено уравнение теплоемкости гроссуляра: $c_p^\circ = 688{,}558 - 14{,}359 \cdot 10^{-3} T - -22{,}254 \cdot 10^5 T^{-2} - 562{,}068 \cdot 10 T^{-0{,}5}$. Экстраполяция этого уравнения к температуре 1500°С не приведет, вероятно, к погрешностям, превышающим 2—3%. Недавно опубликованное уравнение Х. Хасельтона и Р. Ньютона [Haselton, Newton, 1980], проверенное в модели согласования, занижает расчетную энтропию гроссуляра на 3—4 Дж/(моль·К), хотя рекомендуемое ими значение составляет 260,12 ± 0,84 Дж/(моль·К). Использование этих данных в расчетах занижает g°_{1673} гроссуляра на 13 кДж/моль по сравнению с нашими данными. Ограничения на стандартную энергию Гиббса гроссуляра были определены с учетом данных Т. Чарлю и соавторов [Charlu e. a., 1978], получивших энтальпию образования гроссуляра при 970 К путем растворения в расплаве окислов, и заданы в виде $-6275{,}9 \leqslant \Delta G^\circ_{f,298} \leqslant -6264{,}3$ кДж/моль.

Ограничения на стандартную энтропию Са-чермакита были заданы с учетом оценки Дж. Хейса [Hays, 1967]: $141{,}4 \leqslant S^\circ_{298} \leqslant 148{,}1$ Дж/(моль·К). Корректность этих величин подтверждается последней работой Х. Хасельтона и соавторов [Haselton e. a., 1982], в которой сообщается об измерении теплоемкости синтетического Са-чермакита в интервале 5—380 К. Согласно Х. Хасельтону и др., энтропия Са-чермакита с учетом конфигурационного вклада может находиться в пределах от 135,3 + $+ R \ln 2$ до $135{,}3 + 2R \ln 2$ Дж/(моль·К), что практически совпадает с принятыми ограничениями. Уравнение теплоемкости основано на определениях А. Томпсона и соавторов [Thompson e. a., 1978; Haselton e. a., 1982]: $c_p^\circ = 465{,}18 - 78{,}375 \cdot 10^{-3} T + + 6{,}729 \cdot 10^5 T^{-2} + 19{,}341 \cdot 10^{-6} T^2 - 492{,}11 \cdot 10 T^{-0{,}5}$ (298 ~ 2000 К). Ограничения на стандартную энергию Гиббса были установлены на основании определений Т. Чарлю и соавторов [Charlu e. a., 1978]: $-3123{,}8 \leqslant \Delta G^\circ_{f,298} \leqslant -3118{,}6$ кДж/моль.

Энтропия и теплоемкость коизита приняты по заново обработанным данным Д. Перкинса и соавторов [Perkins e. a., 1980]: $S^\circ_{298} = 285{,}85 \pm 0{,}84$ Дж/(моль·К) и $c_p^\circ = 408{,}23 + 157{,}07 \cdot \cdot 10^{-3} T - 93{,}06 \cdot 10^5 T^{-2}$ (298 — 730 К, $S_R = \pm 2{,}4$ Дж/(моль·К)). Рекомендуемое Д. Перкинсом и соавторами уравнение теплоемкости коизита, а также маргарита, лавсонита и пренита не соответствует табулированным ими же термодинамическим функциям.

Полученное И. А. Киселевой и Н. Д. Топором [1973] уравнение теплоемкости цоизита завышено по сравнению с используемым на 2—3% в низкотемпературной области. Ограничения на энергию Гиббса были определены на основании наших прежних расчетов [Дорогокупец, Карпов, 1979], но с учетом новой экспериментальной энтропии цоизита: $-6501 \leqslant \Delta G^{\circ}_{f,298} \leqslant -6489$ кДж/моль.

Ограничения на стандартную энтропию волластонита-I были приняты по справочнику Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]: $81{,}17 \leqslant S^{\circ}_{298} \leqslant 82{,}85$ Дж/(моль·К). По недавнему сообщению К. Крупка и др. [Krupka e. a., 1980], выполнивших новые определения низкотемпературной теплоемкости волластонита в области 5—380 К, S°_{298} (Вол-I) $= 81{,}69 \pm 0{,}12$ Дж/(моль·К). К. Крупка с соавторами рекомендуют новое уравнение теплоемкости волластонита-I, которое в пределах 1% согласуется с прежними определениями и используется в настоящей работе. Ограничения на энергию Гиббса волластонита-I приняты с учетом измерений Т. Чарлю и соавторов [Charlu e. a., 1978]: $-1550{,}5 \leqslant \Delta G^{\circ}_{f,298} \leqslant -1547$ кДж/моль.

Результаты оптимизации термодинамических свойств анортита, геленита, гроссуляра, Са-чермакита, волластонита-I, цоизита и их обсуждение. Реакции минералообразования в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2, представленные в табл. 7 и 8, содержат 11 неизвестных термодинамических характеристик минералов с заданными пределами их допустимых колебаний. Эти данные позволяют сформировать модель согласования, которая включает 100 уравнений с 11 переменными. Оптимизация модели проводилась по обычной схеме (см. гл. 2, § 7) с последовательным анализом и исправлением выпадающих значений как свободных энергий реакций, так и с вариацией двухсторонних ограничений на некоторые переменные. После большого числа промежуточных расчетов, когда максимальное отклонение было снижено до 2110Дж, было проведено зондирование интервалов неопределенности откорректированных значений $\Delta G^{\circ}_{r,T}$. По техническим причинам число испытаний было равным 31. Среднее чебышевское отклонение по 31 решению составило 3490 Дж, что в 1,7 раза превышает чебышевское отклонение по средним точкам.

Усредненные значения $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ и S°_{298} с удвоенной стандартной ошибкой приведены в табл. 9—13 и в сводной табл. 2. По этим данным рассчитаны оптимальные свободные энергии реакций — величины $\Theta\widehat{y}$ в табл. 7 и 8, их отклонение $(\Delta G^{\circ}_{T} - \Theta\widehat{y})$ от входных значений $\Delta G^{\circ}_{r,T}$, а также построены линии моновариантного равновесия реакций, показанные на рис. 10—21 и 29 в сравнении с исходными экспериментальными данными и с линиями, построенными с использованием систем термодинамических данных, рекомендованных другими авторами.

Рассмотрим вопросы согласования термодинамических свойств минералов, которые содержат кремнезем и глинозем. Первосте-

Таблица 9

Стандартные термодинамические характеристики анортита по данным разных авторов

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Источник
1	2	3	4
—120,9	—	—	Kracek, Neuvonen, 1952
—	—140,6	—	Kay, Taylor, 1960, $\Delta G^{0}_{f,1823}$
—	—106,9 *	200,98±1,73	Kay, Taylor, 1960
—91,21±2,09	—99,58±2,51	202,5±1,7	Barany, 1962
—123,85	—	—	Sommerfeld, 1967
—79,9	—	—	Там же
—4275,6	—4033,03	202,5	Thompson, 1974; Sommerfeld, 1967
—4222,91±4,8	—3998,34±4,85	202,5±1,7	Robie, Waldbaum, 1968
—4243,04±3,125	—4017,266±3,145	199,3±0,3	Robie, Hemingway, Fisher, 1978
—110,851±3,43	—118,975±3,45	199,3±0,3	Там же
—99,95±3,43 **	—	—	»
—4223,33±4,2	—3998,65	202,5	Наумов и др., 1971
—4247,58±5,2	—4023,01±5,3	202,5	Thompson, 1974
—4247,555	—4022,983	202,5	Chatterjee, 1976
—	—97,33	205,64	Шмулович, 1975
—4243,4±2,9	—4017,774	199,3±0,3	Термические константы..., 1979
—4216,52	—3992,78	201,25	Helgeson e. a., 1978
—4230,555 ***	—4006,79 ***	201,25	Там же
—91,5±1,9	—	—	Charlu e. a., 1978, синтетический
—94,48±2	—	—	Там же, природный
—100,67±1,3****	—	—	Newton e. a., 1980
—96,64	—	—	Там же, c^{0}_{p} — Robie, Hemingway, Fisher, 1978
—4227,83±1,12	—4002,07±1,12	199,29±0,15	Haas e. a., 1979
—4227,833±1,118	—4002,2±1,117	199,29±0,145	Haas e. a., 1980, 1981

1	2	3	4
—	—3995,13	203,76	Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976
—	—4003,77	202,5	Карпов и др., 1977
—4230,311±1,15	—4005,182±1,15	200,98±1,73	Настоящая работа
—98,121±1,15	—106,78±1,15	200,98±1,73	Там же

* Наш расчет по реакции $CaAl_2O_4 + 2SiO_2 = CaAl_2Si_2O_8$, $\Delta G^\circ_{r,1823} = -91$ кДж/моль [Kay, Taylor, 1960], g°_T ($CaAl_2O_4$) по [Термические константы..., 1979; Kelley, 1960], $g^\circ_T(SiO_2)$ по [Термодинамические свойства..., 1979], c°_p(Ан) по [Robie, Hemingway, Fisher, 1978].

** Новая (1979 г.) версия справочника [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], цит. по [Newton e. a., 1980], значение энтальпии образования при 970 К.

*** Пересчитано с использованием принятых значений $\Delta H^\circ_{f,298}$ и $\Delta G^\circ_{f,298}$ корунда.

**** При $T = 970$ К.

Здесь и далее в таблицах энтальпия и энергия Гиббса даны для реакций образования из элементов или из окислов.

пенное значение этого вопроса не вызывает сомнения, а пренебрежение им может привести к грубым ошибкам в энтальпии и энергии Гиббса алюмосиликатов и, как следствие, к невероятной рассогласованности термодинамического расчета и эксперимента. Один из наиболее характерных примеров — недопустимое различие в термодинамических свойствах анортита по данным разных авторов (табл. 9).

Анортит. Результаты определения энтальпии образования анортита по данным низкотемпературной кислотной калориметрии [Kracek, Neuvonen, 1952; Barany, 1962; Sommerfeld, 1967] весьма противоречивы, что определяется как несогласованностью энтальпии растворения корунда, так и стехиометрией использованных образцов, весьма далекой от идеальной. Р. Зоммерфельд [Sommerfeld, 1967] предпринял попытку согласования этих определений с использованием единого значения энтальпии растворения корунда и получил для энтальпии образования анортита значения от —79,9 до —83,3 кДж/моль. Эти величины примерно на 10 кДж/моль более положительны, чем первичные данные Р. Бэрэни [Barany, 1962], которым отдали предпочтение авторы многих термодинамических справочников [Robie, Waldbaum, 1968; Карпов и др., 1968, 1971; Наумов и др., 1971; и др.].

В начале 70-х годов обнаружилось значительное противоречие в термодинамических свойствах минералов, рассчитанных по экспериментальным равновесным данным и полученных в результате термохимических определений [Zen, 1969, 1972; Карпов и др., 1971]. Благодаря новым данным по энтальпии образования гиббсита [Gross e. a., 1970] появилась возможность внутреннего согласования термодинамических свойств алюминийсодержащих

минералов. А. Томпсон [Thompson, 1974] одним из первых пересмотрел энтальпию образования анортита, геленита, лавсонита и леонгардита из справочника [Robie, Waldbaum, 1968], которые были получены Р. Бэрэни [Barany, 1962, 1963] методами кислотной калориметрии. В результате этой операции энтальпия образования этих минералов оказалась заниженной по сравнению с данными Р. Роби и Д. Вальдбаума на 24,65 кДж на 1 моль Al_2O_3. Затем А. Томпсон, используя метод разностных функций и скорректированные данные, строит систему термодинамических свойств минералов в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—(CO_2).

В качестве одного из аргументов в поддержку подобной корректировки А. Томпсон ссылается на результаты исследований Д. Кей и Дж. Тейлора [Kay, Taylor, 1960], определивших активность кремнезема в расплаве CaO—Al_2O_3—SiO_2. По этим данным им рассчитана стандартная энергия Гиббса анортита, которая оказалась близкой к корректированному значению. Но расчет был выполнен без учета зависимости теплоемкости от температуры. Наша обработка этих данных приводит к величине $\Delta G^\circ_{f,298} =$ $= -106{,}9$ кДж/моль, которая близка к оптимальным данным (см. табл. 9). Вслед за А. Томпсоном аналогичную корректировку термохимических определений провели Н. Чаттерджи [Chatterjee, Johannes, 1974; Chatterjee, 1976], Р. Роби с сотр. [Hamingway, Robie, 1977a; Robie, Hemingway, Fisher, 1978], авторы справочника [Термические константы..., 1979] и некоторые другие.

Рассмотренная корректировка является не единственной схемой согласования термохимических определений с экспериментальными равновесными данными. Ряд авторов устраняют противоречие, допуская ошибку в энтальпии образования корунда [Chatterjee, 1972; Nicholls, Carmicael, 1972; Ulbrich, Merino, 1974; Helgeson e. a., 1978]. Эта схема получила наиболее логическое развитие в работах Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978], которые на основе новых определений энтальпии образования гиббсита [Hemingway, Robie, 1977a], некорректированной энтальпии образования каолинита [Barany, 1962] и на константе равновесия реакции Кл + H_2O = Гиб + $2SiO_{2aq}$, рассчитанной по геологическим данным, строят систему согласованных термодинамических свойств минералов с энтальпией образования корунда, равной $-1661{,}655$ кДж/моль и на 14,045 кДж/моль более положительной по сравнению с рекомендациями КОДАТА-МСНС [CODATA..., 1978]. Критическое рассмотрение этих данных по отношению к системе SiO_2—Al_2O_3—H_2O см. в § 2 настоящей главы.

В наших работах по согласованию термодинамических свойств минералов [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов и др., 1977; Дорогокупец, Карпов, 1979] согласование между кальциевыми и алюминийсодержащими минералами обеспечивалось реакцией (3.7), изученной Д. Хэвитом [Hewitt, 1973], а также реакцией Мар + CO_2 = Ка + 2Анд + H_2O по данным К.-Х. Нитша и Б. Сторре [Nitsch, Storre, 1972]. Было показано, что использование корректированных (по А. Томпсону и Н. Чаттерджи) термо-

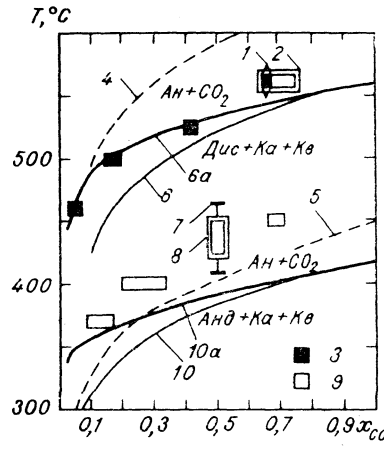


Рис. 10. Равновесие реакции Al_2SiO_5 + + Ка + Кв = Ан + CO_2 по экспериментальным и термодинамическим данным.

P_f = 6 кбар: *1* — [Kerrick, Jacobs, 1978]; *2* — [Керрик, Гент, 1979]; *3* — [Jacobs, Kerrick, 1979*b*]; *4* — расчет по справочнику [Robie, Waldbaum, 1968] в приближении идеальной смесимости H_2O и CO_2; *5* — то же по [Ходаковский и др., 1978; Robie, Hemingway, Fisher, 1978]; *6* — то же по оптимальным термодинамическим данным; *6а* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом γ_{CO_2} по [Kerrick, Jacobs, 1981].

P_f = 2 кбар: *7* — [Thompson, 1976], цит. по [Керрик, Гент, 1979]; *8* — [Керрик, Гент, 1979]; *9* — [Jacobs, Kerrick, 1981*b*]; *10* — расчет по оптимальным термодинамическим данным в приближении идеальной смесимости H_2O и CO_2; *10а* — то же с учетом γ_{CO_2} по [Kerrick, Jacobs, 1981].

динамических свойств анортита в расчете линий равновесия этих реакций приводит к грубым ошибкам относительно экспериментальных определений, причем ошибка необъяснима с точки зрения допустимых погрешностей термодинамического расчета и эксперимента. Там же было указано на необходимость повторного переопределения энтальпии образования анортита. К аналогичному выводу пришли Д. Перкинс с соавторами [Perkins e. a., 1977], но по другим соображениям — им были доступны неопубликованные в то время данные Р. Ньютона и соавторов по энтальпии образования гроссуляра.

Эти предположения полностью подтверждены недавно опубликованными данными Т. Чарлю с соавторами [Charlu e. a., 1978; Newton e. a., 1980], получивших новое значение энтальпии образования анортита и других алюмосиликатов методами расплавной калориметрии (см. табл. 9). Надо также отметить, что в новой (1979 г.) версии справочника Р. Роби и сотрудников [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] энтальпия образования анортита при 970 K составляет —99,95±3,43 кДж/моль (цит. по [Newton e. a., 1980]), что в пределах погрешности согласуется с нашими данными. Оптимальное значение $\Delta H^\circ_{f,298}$ анортита равно — 98,121±1,15 кДж/моль, что несколько более отрицательно по сравнению с данными новейшей термохимии [Newton e. a., 1980].

Полученные термодинамические свойства анортита очень хорошо согласуются с реакциями (3.17) и (3.19) (рис. 10). Реакция (3.18) Ка + Кв + Анд = Ан + CO_2 по нашим данным занижена на 20—40 K по сравнению с экспериментальной Д. Керрика и Е. Гента [1979], что соответствует ошибке примерно 4 кДж/моль в $\Delta G^\circ_{r,T}$ реакции. Это расхождение можно связать с различными источниками, вносящими свой вклад в отклонение. Это и экспериментальные погрешности, и рост Х-андалузита, и некоторая несогласованность термодинамических свойств анортита, кальцита, корунда и андалузита. Наиболее вероятная причина связана с термодинамическими свойствами синтетического и природного

анортита. В экспериментах Д. Керрика и Е. Гента используется природный анортит, а оптимальные термодинамические свойства анортита соответствуют, скорее, синтетическому аналогу, разница в энтальпиях образования которых составляет при 970 К 3,3 кДж/моль [Charlu e. a., 1978]. Нельзя исключить также изменение структурного состояния анортита при повышении температуры и связанный с ним дрейф энергии Гиббса, определяемый конфигурационными эффектами.

Кривые равновесий (3.18) и (3.19) по данным Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], а также по данным И. Л. Ходаковского и соавторов [1978] занижают равновесные температуры реакций более чем на 100 К, что связано с полной несогласованностью термодинамических свойств анортита и полиморфов Al_2SiO_5 у этих авторов, хотя их прежние данные [Robie, Waldbaum, 1968; Наумов и др., 1971] в целом соответствуют эксперименту (см. рис. 10).

Волластонит-I. Оптимальная стандартная энергия Гиббса волластонита-I (далее волластонит) составляет по нашим данным $-1547{,}56 \pm 0{,}16$ кДж/моль при $S^\circ_{298} = 82{,}38 \pm 0{,}33$ Дж/(моль·К), откуда $\Delta H^\circ_{f,298} = -1632{,}678 \pm 0{,}16$ кДж/моль или из окислов: —86,888 кДж/моль. Это значение стандартной энтропии выше значения, полученного при измерениях низкотемпературной теплоемкости [Robie, Hemingway, Fisher, 1978; Krupka e. a., 1980], а также рекомендованного Дж. Хаасом и соавторами [Haas e. a., 1979, 1981]. Последние значения не обеспечивают достаточно удовлетворительного согласования термодинамического расчета и эксперимента по реакции (3.3). Оптимальная энтальпия образования более положительна по сравнению с термохимическими определениями: $-88{,}91 \pm 0{,}46$ кДж/моль [Torgeson, Sahama, 1948], $-89{,}431 \pm 1{,}435$ кДж/моль [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], $-88{,}32 \pm 1{,}5$ кДж/моль [Charlu e. a., 1978], $-87{,}91 \pm 1{,}05$ кДж/моль [Киселева и др., 1979], тем не менее расхождение с этими данными минимальное и фактически укладывается в ошибку определения. Данные Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978] еще более положительны (на 1,7 кДж/моль), что, в комбинации с заниженной энергией Гиббса кальцита, завышает линию равновесия реакции Ка + Кв = Вол + CO_2 (рис. 11) более чем на 50 К по сравнению с экспериментальными определениями Д. Цигенбайна и В. Джоханнеса [Ziegenbein, Johannes, 1974], Д. Керрика и соавторов [Kerrick, Jacobs, 1978; Jacobs, Kerrick, 1979a, 1981b] и К. И. Шмуловича [1977], хотя и вполне удовлетворительно согласуются с устаревшими и завышенными по температуре данными Р. Харкера и О. Таттла [Harker, Tuttle, 1956].

Современные экстраполяционные данные по уравнению состояния CO_2 при очень высоких параметрах [Bottinga, Richet, 1981] позволили рассчитать свободную энергию реакции (3.16) по данным Х. Хасельтона и соавторов [Haselton e. a., 1978] в области

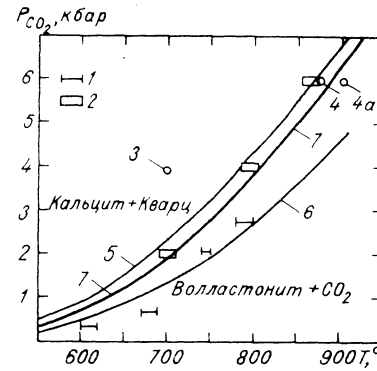


Рис. 11. Равновесие реакции Ка + + Кв = Вол + CO_2.

Экспериментальные данные: *1* — [Harker, Tuttle, 1956] при $x_{CO_2} = 1{,}0$; *2* — [Ziegenbein, Johannes, 1974] при $x_{CO_2} = 1{,}0$; *3* — [Шмулович, 1977] при $x_{CO_2} = 0{,}175$; *4* — [Kerrick, Jacobs, 1978; Jacobs, Kerrick, 1981b] при $x_{CO_2} = 0{,}86 \pm 0{,}03$; *4а* — [Jacobs, Kerrick, 1979] при $x_{CO_2} = 1{,}0$.

Термодинамические данные ($x_{CO_2} = 1$): *5* — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]; *6* — расчет по данным [Helgeson e. a., 1978]; *7* — расчет по оптимальным термодинамическим данным.

температур выше 1000°С (см. табл. 8). Согласование с нашими данными отличное.

Г р о с с у л я р. Термодинамические характеристики гроссуляра, рекомендованные разными авторами, приведены в табл. 10. Полученная нами стандартная энтальпия гроссуляра примерно на 4 кДж/моль более отрицательна по сравнению с термохимическими определениями Т. Чарлю и соавторов [Charlu e. a., 1978]. Но отметим, как дополнительный факт, эволюцию энтальпии образования гроссуляра при 970 К от $-319{,}49 \pm 4{,}23$ кДж/моль (Newton e. a., цит. по [Perkins e. a., 1977]) до $-325{,}98 \pm 2{,}8$ кДж/моль [Charlu e. a., 1978]. Данные Дж. Хааса и соавторов [Haas e. a., 1979, 1981], полученные из высокотемпературных равновесных данных, практически совпадают с нашими величинами (табл. 10).

В ходе оптимизационных расчетов в системе выяснилось, что ограничения на стандартную энтропию гроссуляра по данным Д. Перкинса и соавторов [Perkins e. a., 1977] слишком жесткие. Во всех решениях получаемое значение энтропии соответствовало верхнему пределу, поэтому верхняя граница была постепенно расширена до 273,26 кДж/(моль·К) [Карпов и др., 1977], но оптимальное значение стандартной энтропии гроссуляра оказалось равным $257{,}31 \pm 0{,}54$ Дж/(моль·К), что несколько ниже энтропии синтетического гроссуляра, определенной недавно Х. Хасельтоном и Э. Уэструмом [Haselton, Westrum, 1980]. Ранее нами были получены завышенные значения энтропии гроссуляра [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Карпов и др., 1977; Дорогокупец, Карпов, 1979], но ее корректировка до действительного значения и соответствующий пересчет исправляют ранее полученные значения энергии Гиббса гроссуляра до величины, хорошо согласующейся с термохимическими данными.

В отличие от наших более ранних данных завышенная оценка энтропии гроссуляра привела И. А. Киселеву [1977] к ошибкам в анализе системы SiO_2—Al_2O_3—CaO—CO_2, хотя полученная ею энергия Гиббса гроссуляра близка к расчету Д. Перкинса и соавторов [Perkins e. a., 1977] по термохимическим данным Р. Ньютона и соавторов (см. табл. 10). Негативную роль сыграл здесь и рас-

Таблица 10

Стандартные термодинамические характеристики гроссуляра по данным разных авторов

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Источник
—333,35	—317,66	241,54	Hays, 1967
—6645,84±7,65	—6280,12±7,87	241,41±5,44	Robie, Waldbaum, 1968
—6656,7±6	—6294,919±6,1	255,5±0,51	Robie, Hemingway, Fisher, 1978
—343,633±7,32	—333,366±7,56	255,5±0,51	Там же
—6657,1±4,72	—6295,3±4,73	255,5±0,51	Krupka, Robie e. a., 1979
—	—6313,66	—	Thompson, 1974
—	—311,24	242,59	Шмулович, 1975
—6613,65	—6263,03±5,9	292,88	Киселева, 1977
—6624,1±14,6	—6262,594	255,64±0,84	Термические константы..., 1979
—6624,93	—6263,31	254,68	Helgeson e. a., 1978
—6638,97 *	—6277,32*	254,68	Там же
—325,98±2,8 **	—	—	Charlu e. a., 1978
—317,15	—	—	Там же
—319,39	—	—	Там же, c^0_p по [Киселева и др., 1972]
—318,98	—	—	Там же, c^0_p по [Haselton, Newton, 1980]
—317,81	—	—	Там же, c^0_p по [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]
—6577,17	—6235,39	322,04	Карпов и др., 1971
—	—6228,7	303,1	Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976
—	—6264,07	273,26	Карпов и др., 1977
—6624,1±14,6	—6262,32±14,3	254,68	Perkins e. a., 1977
—6636,33±3,22	—6274,72±2,58	255,97±2,94	Haas e. a., 1979
—6636,338±3,22	—6274,919±2,583	255,971±2,946	Haas e.a., 1980, 1981
—6636,846±0,98	—6275,833±0,98	257,31±0,54	Настоящая работа
—323,776±0,98	—314,148±0,98	257,31±0,54	Там же

* Пересчитано с использованием принятых значений $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ корунда.

** При $T = 970$ К.

чет по методам III закона термодинамики, который справедлив только при наличии надежных данных по стандартной энтропии и теплоемкости. Энергия Гиббса гроссуляра, рассчитанная по экспериментальным данным Дж. Хейса [Hays, 1967], оказалась у И. А. Киселевой завышенной более чем на 20 кДж/моль по сравнению с расчетом по другим равновесным данным. Это обстоятельство, по мнению И. А. Киселевой, совершенно дискредитирует данные Дж. Хейса. но почему тогда игнорированы аналогичные данные И. Хария и Г. Кеннеди [Hariya, Kennedy, 1968]? Еще одна ошибка И. А. Киселевой заключается в использовании корректированных по А. Томпсону термодинамических свойств анортита и геленита из справочника [Термические константы..., 1979], в то время еще не опубликованного. Если откорректировать данные И. А. Киселевой по энтропии, тогда получим энергию Гиббса гроссуляра, близкую к данным А. Томпсона [Thompson, 1974] и Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], противоречие которой с нашими данными и с современной термохимией очевидно. Совокупность всех этих ошибок приводит к тому, что гроссуляр И. А. Киселевой совершенно не согласуется с исходными экспериментальными данными и термохимическими определениями.

Грубую ошибку допустили авторы справочника [Термические константы..., 1979], совместив стандартную энтальпию образования гроссуляра по данным Д. Перкинса и соавторов [Perkins e. a., 1977] (см. табл. 10) с корректированной по А. Томпсону энтальпией анортита и геленита, что приводит к резкому диссонансу с экспериментальными равновесными данными. Расхождение с экспериментом такого же порядка, как и в расчете по данным И. Л. Ходаковского и соавторов [1978], которые, как и авторы справочника [Термические константы..., 1979], основывались, вероятно, на работе И. А. Киселевой [1977].

Не лишена противоречий и одна из недавних работ Д. Перкинса с соавторами [Perkins e. a., 1980] по приложению новых термохимических данных к системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O. Некоторые из них уже упоминались выше, а одна из главных причин — недостаточно полное привлечение экспериментальных равновесных данных к проводимому термодинамическому анализу. В одном из вариантов Д. Перкинс и соавторы используют рекомендации Р. Роби и др. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] по анортиту и геленииту в определении стандартной энергии Гиббса гроссуляра по пяти реакциям: (4.1), (4.13)—(4.15) и (4.26) (номера реакций по табл. 7 и 8) — в этом случае отличия в энергии Гиббса гроссуляра достигают 23 кДж/моль. В другом варианте расчетов Д. Перкинс с соавторами привлекают данные Т. Чарлю и соавторов [Charlu e. a., 1978] по энтальпии образования анортита, геленит принимают по справочнику Р. Роби и сотрудников (что само по себе противоречиво); в результате различия в $\Delta C^{\circ}_{f,298}$ гроссуляра еще более возрастают, но энергия Гиббса по безгеленитовым реакциям приближается к термохимическому значению.

В отличие от рассмотренных работ К. Крупка с соавторами [Krupka, Robie e. a., 1979] максимально упростили задачу расчета энтальпии и энергии Гиббса гроссуляра из экспериментальных равновесных данных путем использования только одной реакции минералообразования: Грос + Кв = Ан + 2Вол. В результате — великолепная сходимость термодинамического расчета и эксперимента, но только по этой реакции.

Геленит. Оптимальные термодинамические свойства геленита (табл. 11) характеризуют разупорядоченный анортит и незначительно отличаются от данных некорректированной кислотной калориметрии Р. Бэрэни [Barany, 1963; Robie, Waldbaum, 1968], а также от опубликованных недавно результатов расплавной калориметрии [Charlu e. a., 1981]. Стандартная энтальпия образования геленита, по данным Т. Чарлю и соавторов, на 3 кДж/моль более положительна по сравнению с оптимальной величиной и на 7,3 кДж/моль по сравнению с данными Р. Бэрэни. Отметим очень хорошую сходимость результатов Дж. Хааса и соавторов [Haas e. a., 1979, 1981] с нашими данными. Энергия Гиббса геленита по данным К. И. Шмуловича близка к нашим данным, но энтропия различается на величину конфигурационного вклада [Шмулович, 1975]. Из расчетов $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ геленита по активности кремнезема в расплаве SiO_2—Al_2O_3—CaO [Kay, Taylor, 1960; Filipovska, Bell, 1975] следуют более положительные по сравнению с нашими величины и близкие к данным современной термохимии. Энергия Гиббса геленита по оптимальным данным примерно на 26 кДж/моль более положительна по сравнению с рекомендациями А. Томпсона [Thompson, 1974], Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], справочника [Термические константы..., 1979] и довольно значительно отличается от данных Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978], пересчитанных с учетом принятых значений $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ корунда.

Расчет линии равновесия реакции (3.4) по данным Г. Хелгесона и сотрудников плохо согласуется с экспериментом — расхождение достигает 100 К. Еще более значительно расхождение с данными Р. Роби и соавторов и И. Л. Ходаковского и соавторов [1978; Термические константы..., 1979], хотя и вполне объяснимо с учетом приводимых ими погрешностей (рис. 14).

Графическое сопоставление результатов. После сравнения и обсуждения различных термодинамических данных и краткого анализа термодинамических свойств волластонита, анортита, гроссуляра и геленита необходимо провести обсуждение соответствия линий равновесия реакций с участием этих минералов по оптимальным термодинамическим данным с экспериментальными равновесными определениями и с расчетами по имеющимся системам термодинамических данных. Затем будут рассмотрены термодинамические свойства Са-чермакита и цоизита.

Таблица 11

Стандартные термодинамические характеристики геленита по данным разных авторов

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Источник
—130,16±2,1	—	—	Barany, 1963
—	—192,5±8,4	—	Kay, Taylor, 1960, $\Delta G^{0}_{f,1823}$
—	—3777,5 *	208,95±1,75	Там же
—3986,26±4,02	—3784,14±4,06	198,32±1,67	Robie, Waldbaum, 1968
—4007,57±2,82	—3808,705±2,9	209,8±1,64	Robie, Hemingway, Fisher, 1978
—150,992±3,09	—163,215±3,17	209,8±1,64	Там же
—3986,93±2,9	—3784,72	198,32±1,67	Наумов и др., 1971
—	—3770,8±5 *	208,95	Filipovska, Bell, 1975
—	—3781,5±4	198,32	Там же
—	—137,666	195,23	Шмулович, 1975
—4010,93±4,6	—3808,81±5,1	198,32	Thompson, 1974
—4010,93±4,6	—3812,23±5,4	209,8	Там же
—4007,85±2,9	—3809,112	209,8±1,7	Термические константы..., 1979
—3981,77	—3780,61	201,25	Helgeson e. a., 1978
—3995,8**	—3794,62**	201,25	Там же
—	—3788,37	203,76	Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976
—	—3792,46	199,62	Карпов и др., 1977
—3981,71±2,46	—3782,89±2,33	209,89±0,97	Haas e. a., 1979
—3981,707±2,458	—3783,001±2,329	209,891±0,972	Haas e. a., 1980, 1981
—128,20±1,30 ***	—	—	Charlu e. a., 1981
—3978,98 *	—	—	Там же
—3981,987±2,4	—3783,005±2,4	208,95±1,75	Настоящая работа
—125,407±2,4	—137,443±2,4	208,95±1,75	Там же

* Пересчитано к $T = 298{,}15$ К с использованием принятых термодинамических функций окислов и геленита.

** Пересчитано с использованием принятых значений $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ корунда.

*** При $T = 970$ К.

Линия равновесия реакции Грос + 2Дис + Кв = 3Ан по нашим данным соответствует всем экспериментальным работам, за исключением определений Р. Шмида и соавторов [Schmid e. a., 1978] (рис. 12). Расчет по данным Р. Роби и Г. Хелгесона с сотр. [Robie e. a., 1978; Helgeson e. a., 1978] приводит к почти совпа-

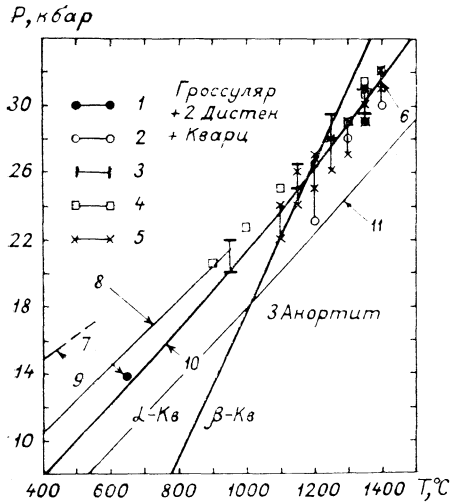


Рис. 12. Равновесие реакции Грос + 2Дис + Кв = 3Ан.

Экспериментальные данные: *1*—[Boyd, 1964; Boyd, England, 1961]; *2* — [Hays, 1967]; *3* — [Hariya, Kennedy, 1968]; *4* — [Wood, 1978; Schmid e. a., 1978]; *5* — [Goldsmith, 1980]; *6* — [Дорошев и др., 1976]. Термодинамические данные: *7* — расчет Р. Ньютона [Newton, 1966] по реакциям с участием цоизита с поправкой на мольный объем силлиманита; *8* — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] в приближении $\Delta V^0_{r,298} = \text{const}$; *9* — то же по данным И. Л. Ходаковского и соавт. [1978]; *10* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$; *11* — расчет по данным [Haas e. a., 1980, 1981] в приближении $\Delta V^0_{r,298} = \text{const}$.

дающей при 900—1100°С линии равновесия, но с разным наклоном. Линии равновесия по данным И. Л. Ходаковского и сотр. [1978] занижены на 200—300 К по сравнению с экспериментом.

Расчет линии равновесия реакции Грос + Кв = Ан + 2Вол по нашим данным, Г. Хелгесона с сотрудниками и К. Крупка с соавторами [Helgeson e. a., 1978; Krupka, Robie e. a., 1979] дает почти совпадающие результаты, но, как уже подчеркивалось, данные К. Крупка и соавторов отлично согласуются только с этой реакцией (рис. 13). Термодинамические данные из справочника Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] согласуются с экспериментальными определениями Б. Сторре [Storre, 1970], Р. Ньютона [Newton, 1966] и Д. Керрика и Е. Гента [1979], т. е. соответствуют экспериментальным данным на природном стартовом материале и завышены по сравнению с данными Х. Хукенгольца и сотр. [Huckenholz e. a., 1975] на 40—50 К.

По реакции Грос + Кр = Гел + Ан, как и ранее [Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976; Дорогокупец, Карпов, 1979], не удалось достичь лучшего соответствия эксперименту, чем на рис. 14. Оптимальная линия проходит на 40 К ниже экспериментальных брекитов Х. Хукенгольца и соавторов, но согласуется с данными А. Боттчера [Boettcher, 1970]. В этой реакции вероятны значительные эффекты смешения. Один из признаков — возрастание параметров ячейки гроссуляра до $a = 11{,}854$ Å, что свидетельствует о появлении гидрогроссулярового компонента. Еще хуже согласуются с этой реакцией другие системы термодинамических данных.

Линия равновесия реакции 2Грос = Ан + Гел + 3Вол по нашим данным согласуется с экспериментальными определениями К. И. Шмуловича [1974] и Х. Хукенгольца с соавторами, проводивших исследования с синтетическими фазами, а линия равновесия по справочнику Р. Роби и сотрудников и по работе Г. Хел-

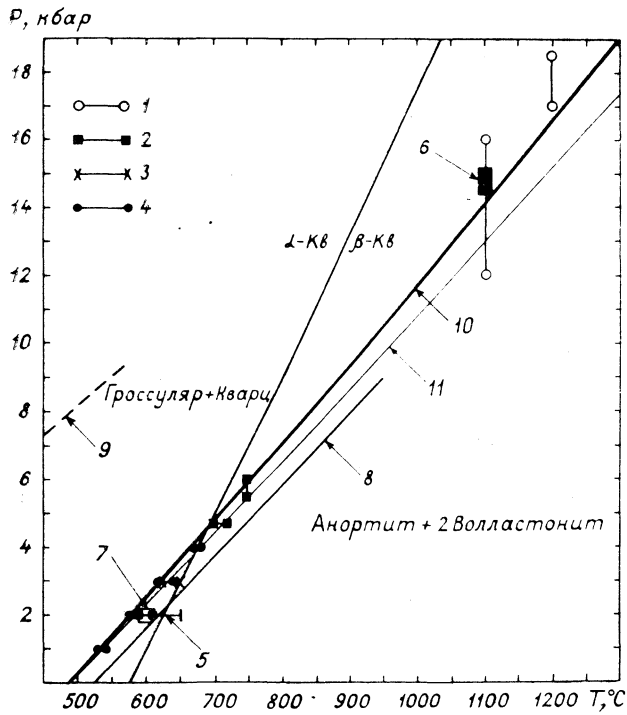


Рис. 13. Равновесие реакции Грос + Кв = Ан + 2Вол.

Экспериментальные данные: *1* — [Hays, 1967]; *2* — [Newton, 1966]; *3* — [Boettcher 1970]; *4* — [Huckenholz e. a., 1975]; *5* — [Storre, 1970]; *6* — [Windom, Boettcher, 1976]; *7* — [Керрик, Гент, 1979].

Термодинамические данные: *8* — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] в приближении $\Delta V^0_{r,298} = \text{const}$; *9* — то же по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *10* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$; *11* — расчет по данным [Haas e. a., 1980, 1981] в приближении $\Delta V^0_{r,298} = \text{const}$.

гесона и соавторов соответствует данным А. Боттчера [Boettcher, 1970], использовавшего природные материалы (рис. 15). Согласованные термодинамические данные И. Л. Ходаковского и соавторов [1978] занижают линию равновесия реакции более чем на 350 К.

Кратко коснемся реакций с участием рассмотренных минералов и смеси $H_2O + CO_2$. Реакции Ка + Кв + Al_2SiO_5 = Ан + + CO_2 и Ка + Кв = Вол + CO_2 уже рассматривались, и не будем на них останавливаться. Линии равновесия других реакций в координатах x_{CO_2} — T (°C) приводятся на рис. 16—18. Из этих рисунков и табл. 8 следует, что ни одна из рассматриваемых систем термодинамических данных в приближении идеальной смесимости $H_2O + CO_2$ не согласуется с экспериментальными определениями. С учетом неидеальности смеси [Шмулович, Шмонов и др., 1980; Kerrick, Jacobs, 1981b] оптимальные термодинамические данные в пределах погрешности согласуются с экспериментом,

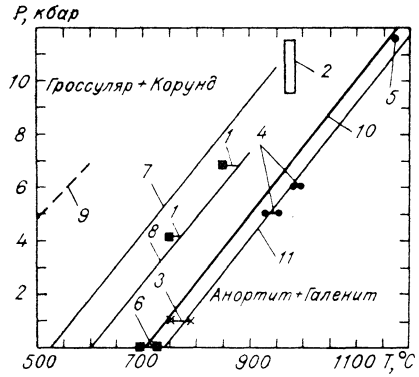


Рис. 14. Равновесие реакции Грос + + Кр = Ан + Гел.

Экспериментальные данные: *1* — [Newton, 1965]; *2* — Hijikata, Yagi, 1967]; *3* — [Boettcher, 1970]; *4* — [Huckenholz e. a., 1975]. Термодинамические данные: *5* — оценка Дж. Хейса [Hays, 1967]; *6* — расчет Р. Ньютона [Newton, 1966]; *7* — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] в приближении $\Delta V^0_{r,298}$ = const; *8* — то же по данным [Helgeson e. a., 1978]; *9* — то же по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *10* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$; *11* — расчет по данным [Haas e. a., 1980, 1981] в приближении $\Delta V^0_{r,298}$ = const.

хотя в реакции Ан + Вол + Ка = Грос + CO_2 (см. рис. 18) требуется для лучшего согласования несколько более высокий коэффициент активности газа по сравнению с тем, который следует из экспериментальных объемов смешения. Здесь, возможно, сказывается влияние силикатной части реакции [Шмулович, Шмонов и др., 1980], или экспериментальные значения мольной доли CO_2 были занижены из-за появления закалочного кальцита [Керрик, Гент, 1979]. По мнению К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова и др. [1980], значения коэффициентов активности из P—V—T-измерений представляют собой, скорее, минимальные оценки этих величин, а более реальные значения получены ранее [Шмулович, 1977, 1979].

Линии равновесия этих реакций по данным работы Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978] неудовлетворительно согласуются с экспериментом. В частности, судя по реакциям Ан + 2Ка = Гел + Вол + $2CO_2$ (см. рис. 17) и 2Ан + + 3Ка = Гел + Грос + $3CO_2$ (см. рис. 16), надо допускать отрицательное отклонение от закона Рауля в смеси H_2O—CO_2, что противоречит другим реакциям, а также P—V—T-данным и оценкам по «константе равновесия» [Шмулович, 1977, 1979; Шмулович, Шмонов и др., 1980]. Весьма значительны отклонения

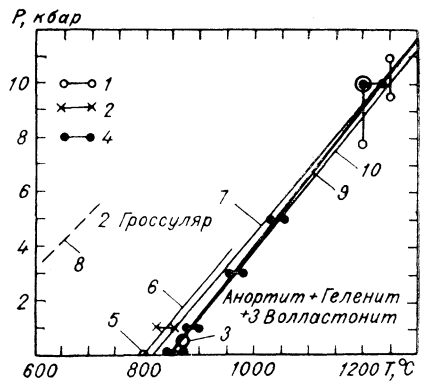


Рис. 15. Равновесие реакции 2Грос = = Ан + Гел + 3Вол.

Экспериментальные данные: *1* — [Hays, 1967]; *2* — [Boettcher, 1970]; *3* — [Шмулович, 1974]; *4* — [Huckenholz e. a., 1975]. Термодинамические данные: *5* — оценка Р. Ньютона [Newton, 1966]; *6* — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] в приближении $\Delta V^0_{r,298}$ = = const; *7* — то же по данным [Helgeson e. a., 1978]; *8* — то же по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *9* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$; *10* — расчет по данным [Haas e. a., 1980, 1981] в приближении $\Delta V^0_{r,298}$ = const.

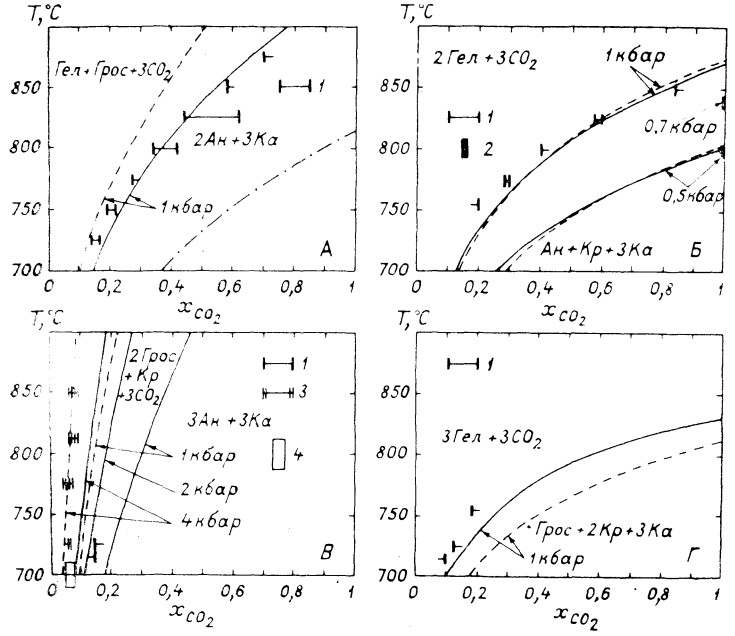


Рис. 16. Некоторые реакции в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2.

Экспериментальные данные: *1* — [Hoschek, 1974] при $P_f = 1$ кбар; *2* — [Шмулович, 1974]; *3* — [Hoschek, 1974] при $P_f = 4$ кбар; *4* — [Керрик, Гент, 1979] при $P_f = 2$ кбар.

Термодинамические данные: штриховые линии — расчет по данным [Helgeson e. a., 1978], штрихпунктирные — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], сплошные линии — расчет по оптимальным термодинамическим данным.

Расчет линий равновесия реакций по термодинамическим данным на рис. 16—18 проведен в приближении идеальной смесимости H_2O и CO_2.

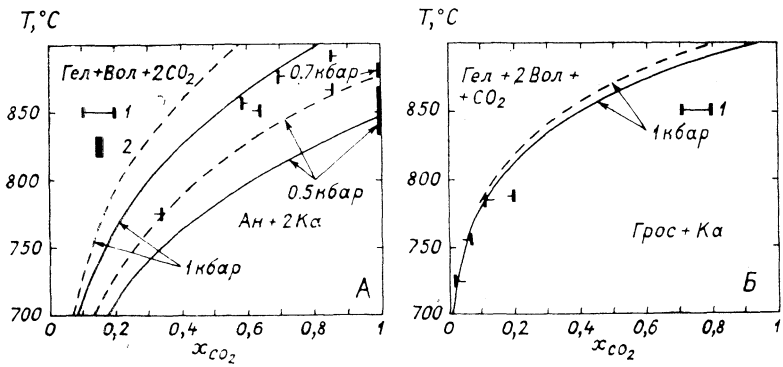


Рис. 17. $T - x_{CO_2}$ условия равновесия реакций Гел + Вол + $2CO_2$ = Ан + 2Ка и Гел + 2Вол + CO_2 = Грос + Ка.

Экспериментальные данные: *1* — [Hoschek, 1974] при $P_f = 1$ кбар, *2* — [Шмулович, 1974].

Термодинамические данные: штриховые линии — расчет по данным [Helgeson e. a., 1978], сплошные линии — расчет по оптимальным термодинамическим данным.

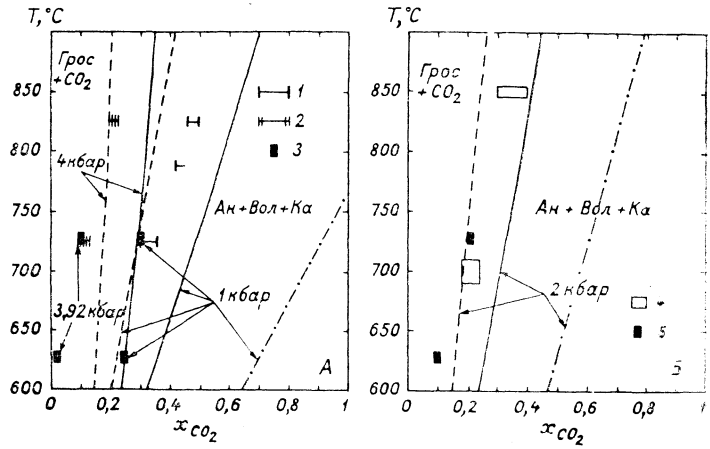


Рис. 18. T — x_{CO_2} условия равновесия реакции Ан + Вол + Ка = Грос + + CO_2.

Экспериментальные данные: *1* — [Hoschek, 1974] при $P_f = 1$ кбар; *2* — [Hoschek, 1974] при $P_f = 4$ кбар; *3* — [Шмулович, 1977]; *4* — [Gordon, Greenwood, 1971] при $P_f = 2$ кбар; *5* — [Шмулович, 1977] при $P_f = 1{,}96$ кбар.

Термодинамические данные: штриховые линии — расчет по данным [Helgeson e. a., 1978], штрихпунктирная — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], сплошные линии — расчет по оптимальным термодинамическим данным.

от экспериментальных результатов в расчетах по данным Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], что очевидно из рис. 16 и 18.

С а - ч е р м а к и т. Реакции с участием Са-чермакита показаны на рис. 19 и 20, откуда видно хорошее согласование бескварцевых реакций с экспериментальными данными Дж. Хейса [Hays, 1967] и А. М. Дорошева и соавторов

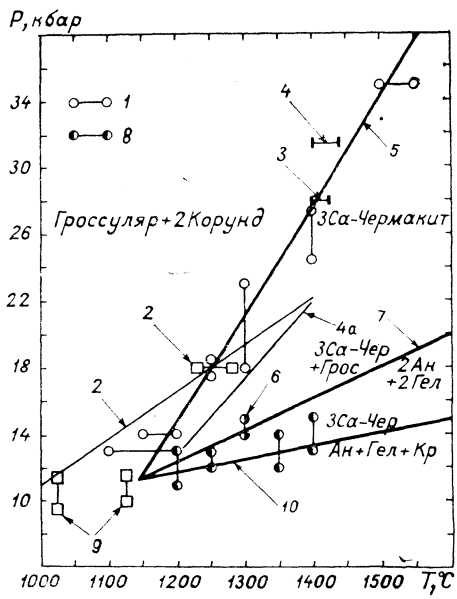


Рис. 19. Линии равновесия реакций с участием Са-чермакита по экспериментальным и термодинамическим данным.

Реакция Грос + 2Кр = 3Са-Чер: *1* — [Hays, 1967]; *2* — [Hijikata, Yagi, 1967]; *3* — [Дорошев и др., 1976]; *4* — [Wood, 1978]; *4а* — [Gasparik, 1981]; *5* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом. $V_T = f(T, P)$.

Реакция Грос + 3Са-Чер = 2Ан + + 2Гел: *6* — [Hays, 1967]; *7* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$.

Реакция 3Са-Чер = Ан + Гел + Кр: *8* — [Hays, 1967]; *9* — [Hijikata, Yagi, 1967]; *10* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$.

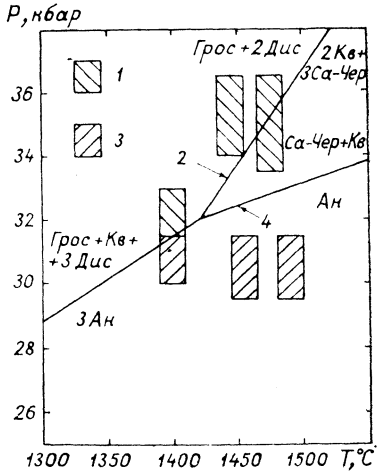


Рис. 20. Линии равновесия реакций с участием Са-чермакита и кварца по экспериментальным [Hariya, Kennedy, 1968] и оптимальным термодинамическим данным ($a_{\text{Са-Чер}} = 0{,}79$ [Wood, 1978]).

1 и *2* — реакция Грос + 2Дис = 3Са-Чер + + 2Кв; *3* и *4* — реакция Ан = Са-Чер + Кв.

[1976]. Реакции с кварцем и Са-чермакитом построены в предположении, что активность Са-чермакита равна 0,79 [Wood, 1978]. Реакция Са-Чер + Кв = Ан завышена по давлению по сравнению с экспериментом, но отклонение незначительно и укладывается в 5—10%-ную корректировку на трение аппаратов поршень — цилиндр.

Оптимальные термодинамические характеристики Са-чермакита приведены в табл. 12. Оптимальная стандартная энтропия сог-

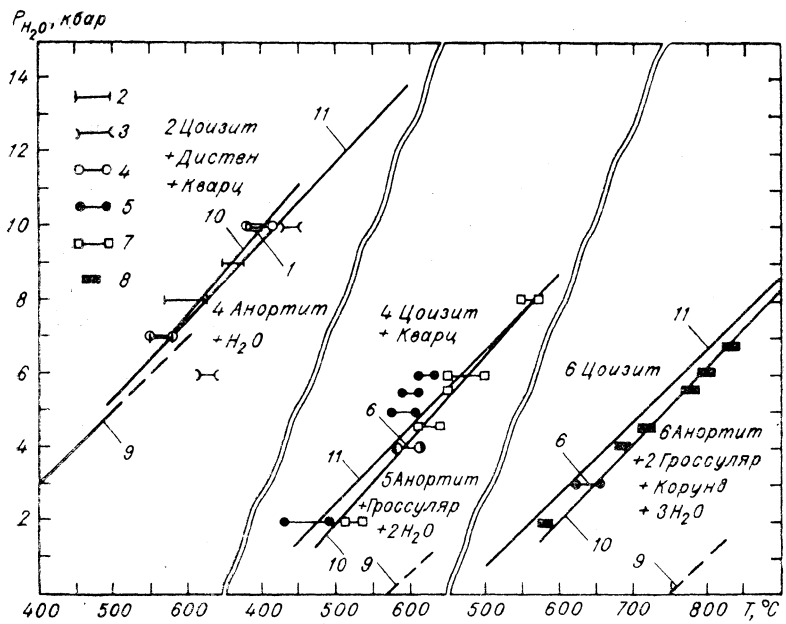


Рис. 21. Условия равновесия реакций с участием цоизита по экспериментальным и термодинамическим данным.

Экспериментальные данные: *1* — [Goldsmith, 1978]; *2* — [Goldsmith, 1981]; *3* — [Best, Graham, 1978]; *4* — [Johannes, 1980]; *5* — [Ackermand, Karl, 1972]; *6* — [Boettcher, 1970]; *7* — [Newton, 1966]; *8* — [Newton, 1965].

Термодинамические данные: *9* — расчет по данным И. Л. Ходаковского и соавт. [1978] в приближении $\Delta V^0_{r,298} = \text{const}$; *10* — то же по данным [Helgeson e. a., 1978]; *11* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$.

Таблица 12

Стандартные термодинамические характеристики Ca-чермакита по данным разных авторов

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Источник
—77,73	—75,57	144,89	Hays, 1967
—3293,74±2,76	—3117,62±2,97	144,77±3,35	Robie, Waldbaum, 1968
—3280,2±2,76	—3108,29±2,97	156±4	Robie, Hemingway, Fisher, 1978
—58,711±2,04	—66,287±2,08	156±4	Там же
—3280,31	—3105,73	146,44	Helgeson e. a., 1978
—3294,35*	—3119,74*	146,44	Там же
—76,27±1,63 **	—	—	Charlu e. a., 1978
—73,85	—	—	Там же
—74,67	—	—	Там же, c_p^0 по [Thompson e. a., 1978]
—73,70	—	—	Там же, c_p^0 по [Haselton, Newton, 1980]
—74,91	—	—	Там же, c_p^0 по [Haselton e. a., 1982]
—3287,27	—3112,81	144,77	Карпов и др., 1971
—	—3108,88	149,66	Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976
—	—3130,51	141,42	Карпов и др., 1977
—3298,94±1,91	—3122,77±1,47	141,61±2,17	Haas e. a., 1979
—3298,956±1,912	—3122,865±1,468	141,611±2,173	Haas e. a., 1980, 1981
—3297,647±1,5	—3122,150±1,5	143,6±0,72	Настоящая работа
—76,157±1,5	—80,069±1,5	143,6±0,72	Там же

* Пересчитано с использованием принятых значений $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ корунда.

** При T = 970 К.

ласуется с результатами Дж. Хааса и соавторов [Haas e. a., 1979, 1981] и несколько ниже по сравнению с другими современными рекомендациями [Helgeson e. a., 1978; Haselton, Westrum, 1980]. Р. Роби с соавторами [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] просуммировали оценку Дж. Хейса [Hays, 1967] с возможным конфигурационным вкладом в энтропию Ca-чермакита и получили значение S°_{298} выше нашего на 12,4 Дж/(моль·К). Полученное нами значение $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ Ca-чермакита с учетом неидеальной стехиометрии вполне удовлетворительно согласуется с термохимическими определениями Т. Чарлю и соавторов [Charlu e. a., 1978]. Результаты Дж. Хааса и соавторов [Haas e. a., 1979, 1981] практически сов-

Таблица 13

Стандартные термодинамические характеристики цоизита по данным разных авторов

$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Источник
—310,45	—	261,5	Sommerfeld, 1967
—6961,5	—6562,93	—	Thompson, 1974; Sommerfeld, 1967
—6894,94±7,5	—6496,33±5,9	284,1±16,3	Zen, 1972
—	—6468,05±16,7	292,9±8,4	Киселева, Топор, 1973
—	—6535,4	—	Storre, 1970
—6933,83	—6535,78	287,44	Chatterjee, 1976
—6924,94±5	—6523,96±6,3	277,8±11,7	Термические константы..., 1979
—6852,9	—6464,05	318,6	Карпов и др., 1971
—	—6469,74	315,7	Карпов, Киселев, Дорогокупец, 1976
—	—6485,91	307,3	Карпов и др., 1977
—6879,044	—6483,606	295,98	Helgeson e. a., 1978
—6900,1 *	—6504,62 *	295,98	Там же
—	—6497,3	283,63	Перчук, Аранович, 1979
—6889,88±2,08	—6494,1±2,02	296,02±0,72	Haas e. a., 1979
—6891,117±0,877	—6495,524±0,745	295,885±0,662	Haas e. a., 1980, 1981
—6894,232±1,7	—6498,63±1,7	295,85±0,84	Настоящая работа
—235,487±1,7	—230,692±1,7	295,85±0,84	Там же

* Пересчитано с использованием принятых значений $\Delta H^\circ_{f,298}$ и $\Delta G^\circ_{f,298}$ корунда.

падают с нашими. Р. Роби с соавторами рассчитали $\Delta H^\circ_{f,298}$ и $\Delta G^\circ_{f,298}$ Са-чермакита из данных Дж. Хейса с использованием некорректированных термохимических данных, поэтому в системе этого справочника термодинамические свойства Са-чермакита не согласованы с другими минералами.

Ц о и з и т. Оптимальные значения стандартной энтальпии и энергии Гиббса цоизита приведены в табл. 13. Наиболее близки к этим величинам данные Зен Е-ана [Zen, 1972], корректированные величины Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978], а также наши более ранние данные, пересчитанные с учетом энтропии цоизита по Д. Перкинсу и др. [Perkins e. a., 1980]. Оценка И. А. Киселевой и Н. Д. Топора [1973] сильно завышена, а значения, рекомендуемые А. Томпсоном [Thompson, 1974], Н. Чаттерджи [Chatterjee, 1976] и справочником [Термические константы..., 1979], наоборот, существенно занижены из-за использования в расче-

тах корректированных термодинамических свойств анортита.

На рис. 21 показаны линии равновесия реакций с участием цоизита, построенные по оптимальным термодинамическим данным. Реакции (3.11)—(3.15) вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом. Более тщательный анализ результатов согласования (см. табл. 7) показывает, что линии равновесия с синтетическими фазами имеют заметное систематическое отклонение от оптимальных (см. рис. 21). Это свидетельствует о том, что синтетический цоизит более положительный по сравнению с природным аналогом и различие достигает по крайней мере 2 кДж/моль. Если этот вывод верен, тогда линии равновесия реакций, построенные с использованием откорректированной энергии Гиббса цоизита, должны сместиться примерно на 20 К ниже по сравнению с оптимальными линиями на рис. 21. Такое смещение согласуется с экспериментальными данными по реакциям (4.12), (4.13) и (4.15), но для реакций (3.14) требуется дополнительное экспериментальное подтверждение. Альтернативное решение — в реакциях эффекты смещения по всем фазам не меньше 2—4 кДж/моль.

§ 4. ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И ДРУГИЕ СИСТЕМЫ СОГЛАСОВАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН — СОПОСТАВЛЕНИЕ С ПЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Сейчас рассмотрим только некоторые графические примеры, отражающие ту степень надежности расчета линий моновариантного равновесия реакций минералообразования, которая обеспечивается оптимальным согласованием термодинамических свойств минералов. Этими же примерами иллюстрируется степень соответствия эксперимента и расчета по термодинамическим данным, рекомендуемым другими авторами.

На рис. 22 сравниваются данные экспериментальных исследований и термодинамических расчетов условий равновесия реакции декарбонатизации магнезита: $MgCO_3 = MgO + CO_2$. Предельные температурные колебания в результатах экспериментального изучения реакции значительны и достигают $\sim$150°С при $P_{CO_2} =$ $= 1$ кбар [Goldsmith, Heard, 1961], но по мере повышения давления пределы неопределенности уменьшаются до 20—40°С. Промежуточное положение между результатами Ю. Голдсмита и Х. Хэда с закрытой и открытой ампулами занимают данные Р. Харкера и О. Таттла [Harker, Tuttle, 1955], подтвержденные позднее В. Джоханнесом и П. Метцом [Johannes, Metz, 1968]. Недавно А. Ирвинг и П. Вилли [Irving, Wyllie, 1975] провели определение линии равновесия реакции в области 20—26 кбар (эти величины не корректированы на анвильный эффект) и установили координаты нонвариантной точки с магнезитом, периклазом, расплавом и углекислым газом: $P_{CO_2} = 23$ кбар (корректи-

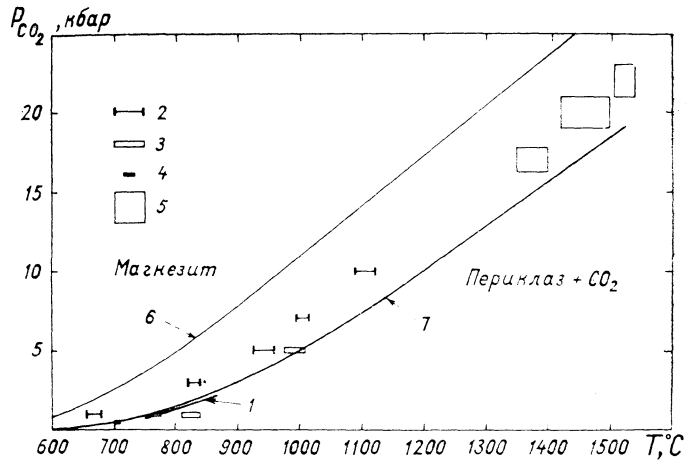


Рис. 22. Декарбонатизация магнезита.

Экспериментальные данные: *1* — [Harker, Tuttle, 1955]; *2* — [Goldsmith, Heard, 1961] в закрытой ампуле; *3* — [Goldsmith, Heard, 1961] в открытой к CO_2 ампуле; *4* — [Johannes, Metz, 1968]; *5* — [Irwing, Wyllie, 1975] с корректировкой давления на анвильный эффект (—3 кбар) согласно [Huang, Wyllie, 1975b].
Термодинамические данные: *6* — построено по данным справочника [Термодинамические свойства..., 1978, 1981]; *7* — построено по принятым термодинамическим данным, а также по [Robie, Hemingway, Fisher, 1978; Helgeson e. a., 1978].

ровано) и $T = 1550$°C. Рассмотрим теперь положение линий равновесия по термодинамическим данным. Авторы справочников [Термические константы..., 1979; Термодинамические свойства..., 1981] вслед за В. Паркером и др. [Parker e. a., 1971] в выборе энтальпии образования магнезита руководствовались анализом Д. Лэнгмюра [Langmuir, 1965], который без достаточных оснований отбраковал высокотемпературные экспериментальные определения [Christ, Hostetler, 1970]. Поэтому линия равновесия реакции Мгз = Пер + CO_2 занижена по сравнению с экспериментом на 100—150°C во всем интервале экспериментальных исследований. Отметим недостаточную корректность анализа Д. Лэнгмюра, проведенного не на том уровне, который требуется при обработке данных по растворимости. Согласование термодинамических характеристик минералов по таким данным необходимо проводить методом решения обратных задач с использованием программных комплексов типа «Селектор» [Карпов, 1981].

Альтернативное значение энтальпии образования магнезита рекомендовано Р. Роби и Дж. Стаутом [Robie, Stout, 1963; Robie, 1965] по данным Р. Марка и А. Симека [Marc, Simek, 1913] и Р. Харкера и О. Таттла [Harker, Tuttle, 1955], которое на 17,3 кДж/моль более отрицательно по сравнению с рекомендациями вышеупомянутых справочников. Близкое значение получено нами из данных В. Джоханнеса и П. Метца [Johannes, Metz, 1968]. Рассчитанная по этим данным линия моновариантного равновесия хорошо согласуется с экспериментом (линия 7 на рис. 22). Расчет проведен в приближении $\Delta V^{\circ}_{s,298} = \text{const}$ с использованием данных

И. Боттинга и П. Ричета [Bottinga, Richet, 1981] по термодинамическим свойствам углекислого газа при очень высоких параметрах.

Необходимо указать на то, что теплоемкость магнезита из справочных данных действительна в интервале 298—750 К [Kelley, 1960]. Выше 750 К нами проведена экстраполяция по уравнению Майера — Келли, что приводит к завышенному на ~10% значению теплоемкости по сравнению с другими оценками, например по Г. Джакобсу и др. [Jacobs e. a., 1981]. С учетом этих замечаний линия равновесия на рис. 22 имеет неопределенность при T = 1400—1500°С порядка первых килобар в сторону занижения равновесного давления. Сделаем еще одно замечание относительно термодинамических характеристик магнезита. Они могут быть рассчитаны из реакций Та + 5Мгз = 4Фо + H_2O + 5CO_2 и Та + + 3CO_2 = 4Кв + 3Мгз + H_2O [Johannes, 1969]. Можно легко показать, что $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ магнезита из этих данных с учетом предельных колебаний энергии Гиббса форстерита не может превысить значения —1027 кДж/моль по сравнению с величиной —1012,25 кДж/моль [Термические константы..., 1979; Термодинамические свойства..., 1981; Parker e. a., 1971]. Этот вывод подтверждается и реакцией Мгз + Эн = Фо + CO_2, неоднократно исследованной разными авторами [Johannes, 1969; Newton, Sharp, 1975; Haselton e. a.,1978; Eggler e. a., 1979], и многими другими реакциями в подсистемах SiO_2—MgO—CO_2—H_2O и SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—H_2O—CO_2.

На рис. 23 сравниваются некоторые реакции в системе SiO_2—Al_2O_3—Na_2O—H_2O. Современные экспериментальные исследования, число которых не ограничивается списком под рис. 23, определяют надежное положение линий равновесия. Расчетные линии Г. Хелгесона и др. [Helgeson e. a., 1978; Delany, Helgeson, 1978] в целом удовлетворительно согласуются с экспериментом, особенно с учетом термодинамических свойств альбита и высокого альбита, тем не менее реакция Пар = Жд + Дис + H_2O занижена на 2—3 кбар по сравнению с определениями Т. Холланда [Holland, 1979]. Расчет равновесий по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978] показывает, что линии равновесия реакций Пр = = Жд + Дис + H_2O и Жд + Кв = Аб занижены на 1—2 кбар, хотя другие реакции, в частности реакции дегидратации парагонита, удовлетворительно согласуются с экспериментом. Отметим удовлетворительное согласование реакции Пар = Жд + Дис + + H_2O по нашим более ранним данным [Карпов и др., 1977; Дорогокупец, Карпов, 1979], которое можно считать прогнозным в данной системе. На рис. 23 приведены также линии равновесия, рассчитанные по оптимальным термодинамическим данным (табл. 2) с учетом зависимости $\Delta V = f(T, P)$.

На рис. 24—28 рассматриваются некоторые реакции карбонатизации в системе SiO_2—CaO—H_2O—CO_2 с участием форстерита, диопсида, кальцита, доломита, кварца, талька и тремолита. Их выбор среди множества реакций в этой системе обусловлен прежде

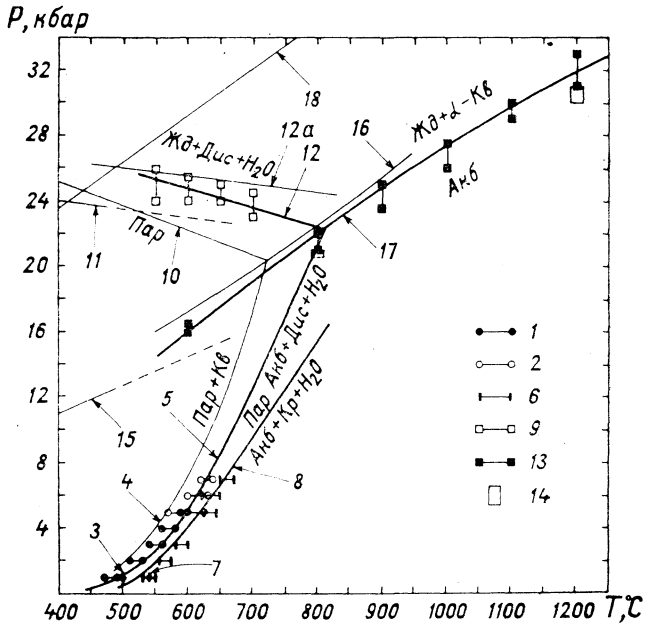


Рис. 23. Некоторые реакции в системе SiO_2—Al_2O_3—Na_2O—H_2O по экспериментальным и термодинамическим данным.

Пар + Кв = Анб + Al_2SiO_5 + H_2O: *1* — [Chatterjee, 1972] с андалузитом; *2* — [Chatterjee, 1972] с дистеном; *3* — [Иванов, Гусынин, 1970] с андалузитом; *4* — [Helgeson e. a., 1978; Delany, Helgeson, 1978] с альбитом, андалузитом и дистеном; *5* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом зависимости $V_T = f(T, P)$.

Пар = Анб + Кр + H_2O: *6* — [Chatterjee, 1970]; *7* — [Иванов, Гусынин, 1970]; *8* — расчет по оптимальным термодинамическим данным.

Пар = Жд + Дис + H_2O: *9* — [Holland, 1979]; *10* — [Helgeson e. a., 1978; Delany, Helgeson, 1978]; *11* — расчет по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *12* — расчет по оптимальным термодинамическим данным; *12a* — расчет по данным И. К. Карпова и др. [1977] в приближении $\Delta V^0_{r,298} = \text{const}$.

Жд + α-Кв = Анб: *13* — [Holland, 1980]; *14* — [Essene e. a., 1972]; *15* — расчет по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *16* — [Helgeson e. a., 1978]; *17* — расчет по оптимальным термодинамическим данным; *18* — расчет по данным справочника [Термические константы..., 1970, 1981] с использованием $c^0_p = f(T)$ по [Robie, Hemingway, Fisher, 1978].

всего наличием надежных экспериментальных данных по условиям равновесия, позволяющим однозначно оценить имеющиеся термодинамические величины путем их сопоставления с экспериментом. В целях упрощения рисунков большинство линий равновесия реакций по термодинамическим данным, за исключением особо оговоренных случаев, рассчитывались в приближении идеальной смесимости H_2O и CO_2. Активность твердых фаз принималась равной единице, но активность кальцитового компонента в магнезиальном кальците учтена во всех расчетах с использованием уравнения $\ln a_{Ka} = 157{,}45/T - 0{,}2533$ [Gordon, Greenwood, 1970]. Сравнение экспериментальных и термодинамических данных на рис. 24—28 показывает, что только оптимальные термодинамические данные находятся в хорошем соответствии с

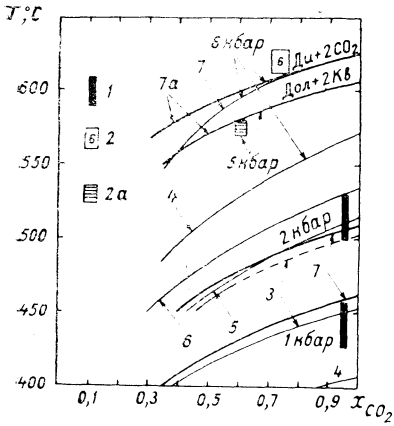


Рис. 24. Равновесие реакции Дол + + 2Кв = Ди + $2CO_2$.

Экспериментальные данные: *1* — [Slaughter e. a., 1975]; *2* — [Eggert, Kerrick, 1981]; *2а* — [Jacobs, Kerrick, 1981b].

Термодинамические данные: *3* — расчет по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *4* — расчет по данным справочника [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]; *5* — расчет по данным [Helgeson e. a., 1978] с использованием неупорядоченного доломита; *6* — то же, с доломитом; *7* — расчет по оптимальным термодинамическим данным; *7а* — то же, с учетом активности CO_2 в смеси H_2O + CO_2.

экспериментом. Данные Р. Роби с сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] и И. Л. Ходаковского с соавторами [1978] не могут быть использованы для термодинамического анализа равновесий в данной системе. Применяя данные Г. Хелгесона и сотр. [Helgeson e. a., 1978], следует иметь в виду, что с экспериментом согласуются только те линии, в расчетах которых использовались термодинамические свойства разупорядоченного доломита.

На рис. 29 рассматривается одна из принципиальных реакций в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2, характеризующая пределы стабильности цоизита в смеси H_2O и CO_2. Первые экспериментальные определения условий равновесия реакции 2Цо + + CO_2 = 3Ан + Ка + H_2O опубликованы Б. Сторре и К.-Х.Нитшем [Storre, Nitsch, 1972] и подтверждаются недавними исследованиями других авторов [Johannes, Ziegenbein, 1980; Allen, Fawcett, 1980, 1981, 1982]. Линия 5, рассчитанная по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978], с которой совпадает линия равновесия по справочнику

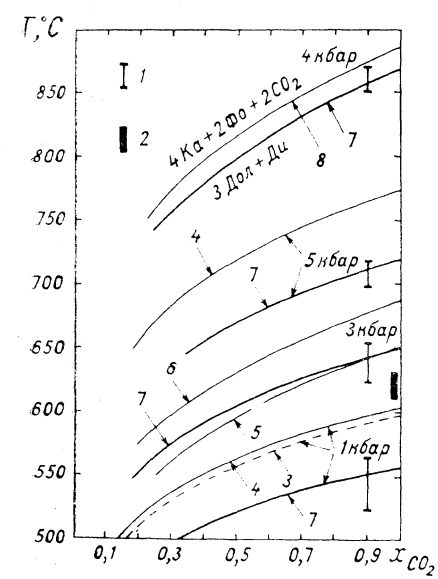


Рис. 25. Равновесие реакции 3Дол + Ди = 4Ка + 2Фо + + $2CO_2$.

Экспериментальные данные: *1* — [Käse, Metz, 1980]; *2* — Г. Джакобс, цит. по [Eggert, Kerrick, 1981].

Термодинамические данные: *3* — экстраполяция по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *4* — расчет по данным [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]; *5* — расчет по данным [Helgeson e. a., 1978] с использованием неупорядоченного доломита; *6* — то же с доломитом; *7* — расчет по оптимальным термодинамическим данным; *8* —то же, в приближении a_{Ka} = 1.

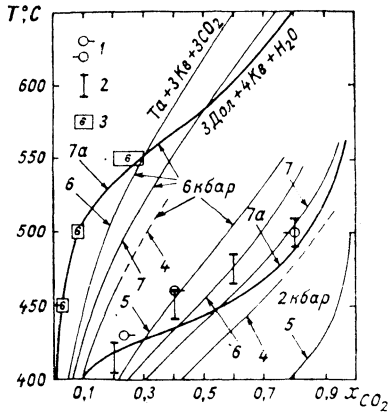


Рис. 26. Реакция 3Дол + 4Кв + + H_2O = Та + 3Ка + $3CO_2$.

Экспериментальные данные: *1* — [Metz, Puhan, 1970], $P_f = 2$ кбар; *2* — [Gordon, Greenwood, 1970], $P_f = 2$ кбар; *3* — [Eggert, Kerrick. 1981], $P_f = 6$ кбар. Термодинамические данные: *4* — расчет по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *5* — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]; *6* — расчет по данным [Helgeson e. a., 1978] с доломитом; *7* — расчет по оптимальным термодинамическим данным; *7а* — то же, с учетом активности H_2O и CO_2 в смеси по [Kerrick, Jacobs, 1981].

[Термические константы..., 1979], находится в противоречии с экспериментом. Расхождение достигает 200°С! Такое отклонение не удивительно, поскольку вызвано ошибочными термодинамическими характеристиками анортита, рекомендованными этими авторами. Детально эти вопросы рассматриваются в предыдущем параграфе, а сейчас заметим только, что кривая равновесия по оптимальным термодинамическим данным и очень близкая к ней линия по данным Г. Хелгесона и др. [Helgeson e. a., 1978] с учетом неидеальности смеси воды и углекислоты [Kerrick, Jacobs, 1981] хорошо согласуются с экспериментом.

Ошеломляюще различные результаты, по яркому выражению Р. Вернона [1980], характеризуют экспериментальные определения условий равновесия андалузита, силлиманита и дистена. Не менее удивительные расхождения, несмотря на удовлетворительную сходимость термохимических определений, возникают и в расчете линий равновесия полиморфных модификаций Al_2SiO_5 по

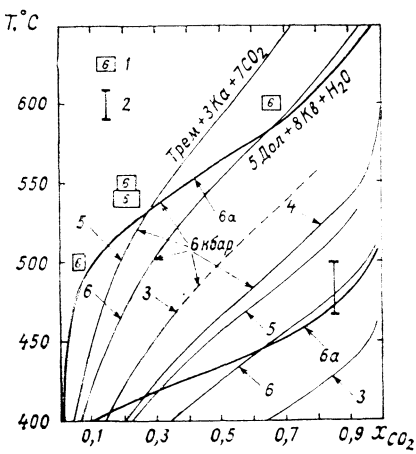


Рис. 27. Реакция Трем + 3Ка + + $7CO_2$ = 5Дол + 8Кв + H_2O.

Экспериментальные данные: *1* — [Eggert, Kerrick, 1981], $P_f = 6$ кбар; *2* — [Slaughter e. a., 1975], $P_f = 2$ кбар.

Термодинамические данные: *3* — расчет и экстраполяция по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *4* — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]; *5* — расчет по данным [Helgeson e. a., 1978] с доломитом; *6* — расчет по оптимальным термодинамическим данным; *6а* — то же, с учетом активности H_2O и CO_2 в смеси по [Kerrick, Jacobs, 1981].

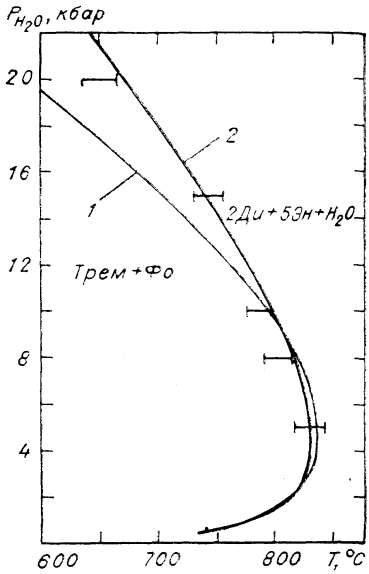


Рис. 28. Дегидратация тремолита с форстеритом по экспериментальным [Jenkins, 1981] и термодинамическим данным.

1 — [Helgeson e. a., 1978; Delany, Helgeson, 1978]; *2* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$.

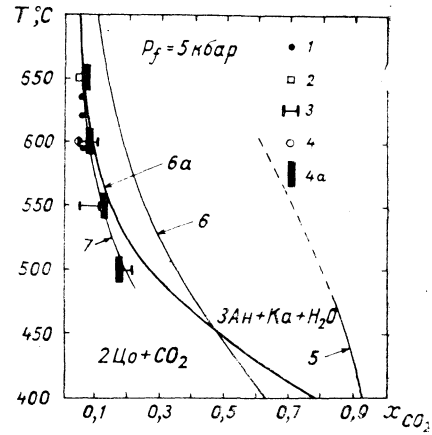


Рис. 29. Стабильность цоизита в смеси $H_2O + CO_2$ (P_f = 5 кбар).

Экспериментальные данные: *1* — [Storre, Nitsch, 1972]; *2* — [Johannes, Ziegenbein, 1980]; *3* — [Allen, Fawcett, 1980]; *4* — [Allen, Fawcett, 1981]; *4а* — [Allen, Fawcett, 1982].

Термодинамические данные: *5* — расчет по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *6* — расчет по оптимальным термодинамическим данным; *6а* — то же, с учетом активности H_2O и CO_2 в смеси по [Kerrick, Jacobs, 1981].

разным термодинамическим данным. Некоторые из них показаны на рис. 30, а детальный анализ системы приведен в работе [Дорогокупец, Карпов, 1982]. По справочнику Р. Роби и Д. Вальдбаума [Robie, Waldbaum, 1968], в котором рекомендуются термохимические определения Дж. Холма и О. Клеппа [Holm, Kleppa, 1966] и используются результаты термодинамического анализа Д. Вальдбаума [Waldbaum, 1965], P — T-диаграмма системы Al_2SiO_5 близка к ранним экспериментальным определениям, не подтвержденным более поздними работами. В переиздании этого справочника [Robie, Hemingway, Fisher, 1978] термодинамические свойства полиморфов Al_2SiO_5 откорректированы, в результате тройная точка сместилась более чем на 200°С и 5 кбар в сторону низких температур и давлений и не имеет достаточно близких экспериментальных аналогов. Неудовлетворительны с точки зрения согласования с экспериментом данные И. Л. Ходаковского и др. [1978], по которым тройная точка находится в области отрицательных давлений, несмотря на то, что линии равновесия реакций Дис=Сил и Дис=Анд близки к некоторым экспериментальным определениям. В то же время рекомендуемые нами термодинамические свойства андалузита, силлиманита и дистена, а также данные Г. Хелгесона и Дж. Хааса с сотр. [Helgeson e. a., 1978;

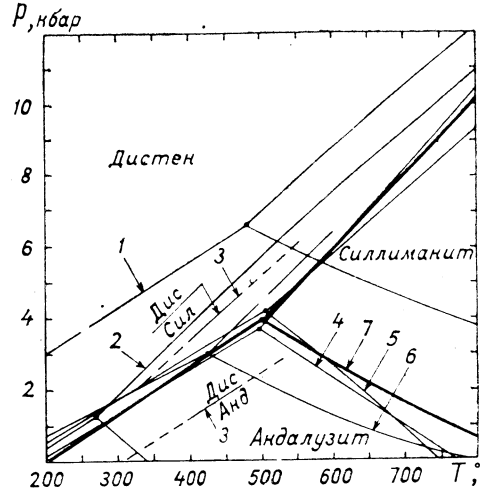


Рис. 30. Система Al_2SiO_5 по термодинамическим данным.

1 — [Robie, Waldbaum, 1968]; *2* — [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]; *3* — расчет и экстраполяция по данным И. Л. Ходаковского и др. [1978]; *4* — [Holdaway, 1971; Helgeson e. a., 1 78]; *5* — [Haas e. a., 1980, 1981]; *6* — [Salje, Werneke, 1982]; *7* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$.

Haas e. a., 1980, 1981] соответствуют экспериментальным определениям М. Холдуэя [Holdaway, 1971], которые можно считать наиболее обоснованными, и не противоречат термохимическим определениям.

На рис. 31 приведены P—T-условия дегидратации мусковита по реакции Мс = Сн + Кр + H_2O, которой мы завершаем далеко не полное сопоставление эксперимента и термодинамического расчета. Эта реакция, а также реакция дегидратации мусковита с кварцем — один из наиболее ярких примеров резкого противоречия калориметрических исследований и петрологического эксперимента. На рисунке горизонтальные отрезки в прямоугольниках соответствуют экспериментальным данным Н. Чаттерджи и В. Джоханнеса [Chatterjee, Johannes, 1974], определивших условия равновесия реакции дегидратации мусковита. Здесь же приведены результаты В. А. Жарикова и др. [1972], которые хорошо согласуются с определениями Н. Чаттерджи и В. Джоханнеса. Результаты других экспериментальных исследований [Yoder, Eugster, 1955; Crowley, Roy, 1964; Velde, 1966; Evans, 1965] менее предпочтительны, и поэтому, чтобы не перегружать рисунок, мы не стали сопоставлять их с термодинамическим расчетом. Линия 4 в левой части рисунка, смещенная более чем на 400 К от экспериментальной, рассчитана по термодинамическим данным некоторых распространенных термодинамических справочников [Robie, Waldbaum, 1968; Наумов и др., 1971; Булах, Булах, 1978; Рябин и др., 1977]. В этих справочниках рекомендуется энтальпия образования мусковита по данным кислотной калориметрии Р. Бэрэни [Barany, 1964], которая, как показано в ряде работ, имеет недопустимую систематическую ошибку. Возможные причины ее детально обсуждались в литературе [Sommerfeld, 1967; Карпов и др., 1971; Zen, 1972, 1977; Chatterjee, Johannes, 1974; Thompson, 1974; Ulbrich, Merino, 1974; Hemingway, Robie, 1977a; Krupka, Robie e. a., 1979; Helgeson e. a., 1978].

Корректированное значение энтальпии образования мусковита оказалось близким к рассчитанному из экспериментальных рав-

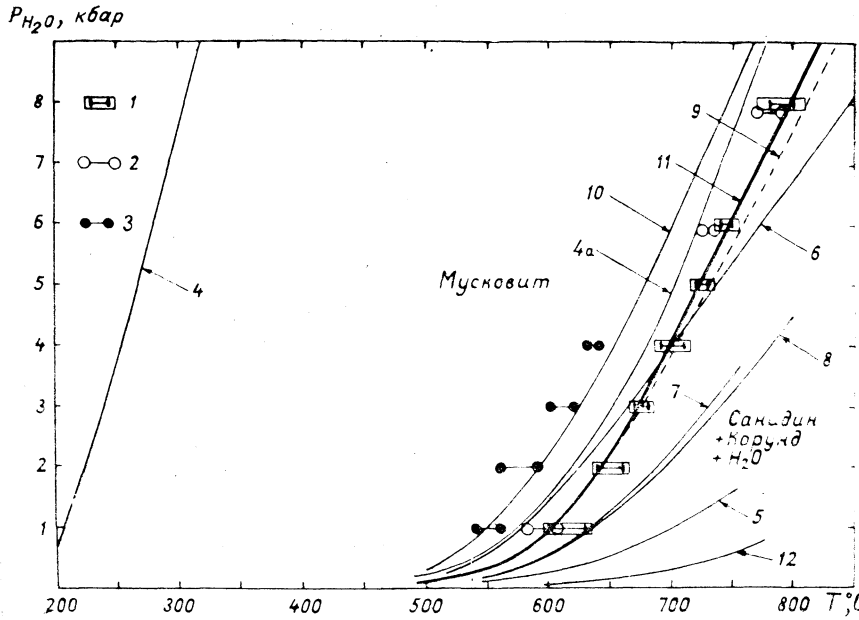


Рис. 31. Дегидратация мусковита.

Экспериментальные данные: *1* — [Chatterjee, Johannes, 1974]; *2* — [Жариков и др., 1972]; *3* — [Иванов и др., 1973].
Термодинамические данные: *4* — расчет по справочникам [Robie, Waldbaum, 1968; Наумов и др., 1971; Булах, Булах, 1978; Рябин и др., 1977]; *4а* — расчет по данным И. К. Карпова и С. А. Кашика [1966]; *5* — расчет по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978]; *6* — расчет по данным [Krupka, Robie e. a., 1979]; *7* — то же (см. текст); *8* — расчет по справочнику [Термические константы..., 1981]; *9* — расчет по оптимальным термодинамическим данным в приближении $\Delta V^0_{r,298} = \text{const}$; *10* — то же ($a_{H_2O} = 0{,}5$); *11* — расчет по оптимальным термодинамическим данным с учетом $V_T = f(T, P)$; *12* — расчет по [Wagman, Ewans, 1981].

новесных данных [Chatterjee, Johannes, 1974; Thompson, 1974; Zen, 1977; Hemingway, Robie, 1977a; Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. Но обратимся к справочнику Р. Роби и сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], который является системой согласованных (в термохимическом смысле) термодинамических величин. Построив линию равновесия реакции Мс = Сн + Кр + H_2O (линия 5 на рис. 31) — это относится и к другим реакциям дегидратации, — увидим, что, хотя расчетная линия сблизилась с экспериментальной, расхождение с петрологическим экспериментом значительно и намного превышает ошибки экспериментального определения. В одной из недавних статей К. Крупка и др. [Krupka, Robie e. a., 1979] сделали попытку совместить калориметрию в растворах кислот с «калориметрией фазовых равновесий» — определение Зен Е-ана [Zen, 1977]. К. Крупка с коллегами, используя методы III закона термодинамики, рассчитали стандартную энтальпию реакции. Восстановленная по этим данным и значению $\Delta H^\circ_{r,298}$ = −90520±840 Дж/моль линия равновесия реакции де-

гидратации мусковита соответствует кривой 6 на рис. 31. Бросается в глаза ее явное несоответствие экспериментальным определениям, особенно в области давлений 6—8 кбар. Путь расчета Зен Е-ана [Zen, 1977] отличается от метода К. Крупка и др., но конечные результаты совпадают. Затем К. Крупка с коллегами усредняют рассчитанное значение энтальпии образования мусковита с калориметрическим [Barany, 1964; Hemingway, Robie, 1977a] и рекомендуют полученную величину в качестве наилучшего значения энтальпии образования $2M_1$-мусковита. Следствием этого является линия 7, которая расположена между линиями 5 и 6 и попадает только в один экспериментальный прямоугольник неопределенности. Такой же характер имеет кривая 8, построенная по данным справочника [Термические константы..., 1981] с использованием уравнений теплоемкости санидина и мусковита по справочнику [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], хотя энтальпия и энергия Гиббса этих фаз сильно отличается от рекомендаций Р. Роби и сотрудников. Во всех этих работах предполагается, что конфигурационная энтропия $2M_1$-мусковита, обусловленная полностью неупорядоченным распределением атомов Al и Si в кремнекислородном тетраэдре, соответствует максимальной величине и равна 18,7 Дж/(моль·К), хотя очевидна некоторая несогласованность этого значения с прецизионными экспериментальными определениями Н. Чаттерджи и В. Джоханнеса [Chatterjee, Johannes, 1974].

Важнейшее свойство оптимальных термодинамических параметров мусковита из табл. 2 состоит в том, что они согласуются в пределах погрешности с калориметрическими определениями и экспериментальными равновесными данными. Б. Хэмингуэй и др. [Hemingway, Robie, 1977a; Robie, Hemingway, Fisher, 1978] рекомендуют $\Delta H^{\circ}_{f,298}$(Мс) = —5 976 740±3235 Дж/моль, тогда как нами получено значение —5 977 935±310 Дж/моль при S°_{298} = = 297,24±0,54 Дж/(моль·К) и $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ = —5 599 370±310 Дж/моль. Как и в других случаях, в расчете погрешностей ключевые и базисные вещества приняты как точные величины и их погрешности в расчет не включались. Отсюда конфигурационная энтропия мусковита: S°_{O} = 9,54 Дж/(моль·К), что в 2 раза меньше максимального значения, но заметим здесь же, что Н. Чаттерджи и В. Джоханнесом не доказано присутствие $2M_1$-мусковита после опыта, хотя ими синтезирован именно этот политип. Полученная нами стандартная энтропия мусковита определяется принятой стандартной энтропией санидина [Robie, Hemingway, Fisher, 1978], причем только в этом случае, т. е. с конфигурационной энтропией санидина, равной 18,7 Дж/(моль·К), достигается удовлетворительное согласование экспериментальных определений и термодинамического расчета по реакциям с участием санидина, кальсилита и лейцита. Уравнение теплоемкости мусковита получено усреднением данных Л. Панкратца [Pankratz, 1964] и Р. Роби с сотр. [Robie, Hemingway, Fisher, 1978; Krupka, Robie e. a.,

1979]. Отметим, что уравнение Л. Панкратца приводит к энтропии мусковита 300,65 Дж/(моль·К), а уравнение Р. Роби и сотрудников — к величине 293,8 Дж/(моль·К), несмотря на небольшое (до 2,5% в интервале 600—800 К) различие в уравнениях теплоемкости мусковита. Полученным термодинамическим свойствам мусковита соответствуют линии 9, 10 и 11 на рис. 31. Линии 9 и 10 построены в приближении $\Delta V^{\circ}_{s,298} = \text{const}$, причем кривая 10 при давлении воды меньше общего ($x_{H_2O} = x_{CO_2} = 0{,}5$). Активность H_2O в смеси принята по данным Д. Керрика и Г. Джакобса [Kerrick, Jacobs, 1981]. В расчете линии 11, а также при обработке входных данных учтена зависимость мольного объема твердых фаз от температуры и давления. Необходимо отметить довольно значительное влияние мольного объема и его функции на положение кривых равновесия. Несмотря на сравнительно невысокие P—T-параметры, расхождение в положении кривых 9 и 11 достигает 0,5 кбар при 800°С или 25—30 К по температуре, что превышает погрешность современного эксперимента, а также сказывается на величине энтропии мусковита по II закону, в нашем случае —до 4 Дж/(моль·К) в сторону занижения.

Здесь необходимо сделать отступление относительно термодинамических свойств щелочных полевых шпатов, поскольку в последнее время наметилась тенденция их ревизии на базе простых ионных равновесий и реакций гидролиза [Helgeson e. a., 1978]. Так, Г. Хелгесон с сотрудниками рассчитали $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ и $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ парагонита, мусковита, микроклина и альбита с использованием следующих реакций:

Пф + Аб = Пар + $4SiO_{2aq}$; 2Мс + 6Кв + $2H^+$ = 3Пф + $2K^+$;

Аб + K^+ = КПШ + Na^+; Мс + Кв = КПШ + Анд + H_2O.

В результате энтальпии образования этих минералов оказались следующими: —5928,57, —5972,28, —3971,4 и —3931,62 кДж/моль [Helgeson e. a., 1978, табл. 8] или —5949,63, —5993,33, —3978,42 и —3938,64 кДж (откорректированы по корунду). По такому же пути пошли авторы справочника [Термические константы..., 1981], где рекомендуются следующие величины: —5932,5±6,3, —5982,7±4,2, —3978,15±3,35 и —3938,86±2,72 кДж/моль для парагонита, мусковита, микроклина и альбита. Эти величины существенно отличаются от современных корректированных калориметрических величин [Hemingway, Robie, 1977a; Robie, Hemingway, Fisher, 1978]: —5976,74±3,235 (мусковит), —3967,69±±3,37 (микроклин) и —3935,115±3,415 кДж/моль (низкий альбит). Подчеркнем несомненную перспективность пути расчета Г. Хелгесона и сотрудников, но только при наличии надежных данных по термодинамическим свойствам ионов и комплексов в растворах и в случае обязательного применения программных комплексов типа «Селектор». Отдавая должное системе термодинамических данных Г. Хелгесона и сотрудников, которая построена на минимуме термохимических определений и поэтому удовлетворительно согласуется с большинством реакций гидролиза, отме-

тим все же ориентировочный характер этих величин. Можно предположить следующие причины погрешностей: 1) расчеты по отдельным реакциям гидролиза недостаточно корректны, 2) функции g°_{T} ионов в области высоких температур (300—500°С) имеют значительную погрешность порядка 5 кДж/моль, 3) нельзя проводить аналогию между термодинамическими свойствами $2M_1$-мусковита и мелкочешуйчатого мусковита (серицита), образующегося в относительно низкотемпературных гидротермальных экспериментах, состав и структура которого в продуктах эксперимента не изучались. Эти и некоторые другие соображения не позволяют нам принять полностью подход Г. Хелгесона и сотрудников. Поэтому в качестве базисных величин примем пока термодинамические свойства микроклина и санидина из работ Р. Роби и сотр. [Hemingway, Robie, 1977a; Robie, Hemingway, Fisher, 1978]. Можно полагать, что и эти величины не окончательны: это видно хотя бы при сравнении энтальпии растворения санидина из работ Р. Роби, Д. Вальдбаума и Г. Ховиса [Waldbaum, Robie, 1971; Hovis, 1974]. Получение надежных термодинамических свойств микроклина и санидина должно быть связано со специальной программой исследований, включающей организацию термохимического цикла по определению $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ микроклина и санидина, аналогичного процессу нахождения энтальпии образования низкого альбита [Hemingway, Robie, 1977a], термохимическими измерениями в окисных расплавах при высоких температурах, как в работе А. Навротской и соавторов [Navrotsky e. a., 1980], и совместной обработкой этих величин методами оптимального согласования с экспериментальными равновесными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Какова точность физико-химического моделирования процессов минералообразования, опирающегося на оптимальные термодинамические свойства минералов? Однозначный ответ на этот прямой вопрос дать невозможно. Точность физико-химического моделирования определяется не только формальной точностью термодинамических свойств минералов, но и особенностями конкретных задач. Кроме того, успешное практическое использование термодинамической информации требует известного уровня физико-химической, геохимической и петрологической подготовки. Должны учитываться те допущения, которые являются, с одной стороны, следствием ограниченности наших знаний о природных процессах, с другой — приближенностью исходной термодинамической информации. Ясное представление о действительных размерах неопределенности результатов физико-химического моделирования — лучшее средство избежать необоснованности выводов и заключений и правильно оценить общую тенденцию явления, если нельзя дать более определенного решения. Порядок точности изученной модели будет неравнозначным в каждом отдельном случае и требует индивидуальных оценок, исходя из конкретных входных условий и ограничений.

В одних случаях, как было продемонстрировано выше, точность расчета будет сопоставима с точностью наиболее корректных экспериментальных определений. Наибольшая точность и надежность достигается лишь с помощью оптимальных термодинамических свойств минералов, полученных по предложенной модели согласования с наложением двухсторонних ограничений на все элементы входной информации. В других случаях, когда используются менее надежные термодинамические данные, результаты расчета на ЭВМ будут менее определенными. Такие расчеты можно сопоставить с точностью обычных экспериментальных определений. В наиболее неопределенной ситуации практическое значение будут иметь порядок полученных цифр или качественные выводы.

Недоступные ранее возможности в повышении точности и надежности физико-химического моделирования на ЭВМ открывает исследование методом статистических испытаний того влияния, которое оказывает на структуру решения неопределенность входной информации. Хотя такой подход на один-два порядка увеличивает объем вычислительных операций, его применение вполне оправданно в эталонных расчетах и для анализа неопределенности решений в особо ответственных задачах физико-химического моделирования. В дальнейшем новое поколение ЭВМ с быстродей-

ствием 10^7—10^8 операций в секунду позволит включить метод статистических испытаний в практику обычных массовых расчетов.

Независимо от уровня точности физико-химического моделирования важнейшим и принципиальным выводом настоящей работы является признание того факта, что в физико-химическом моделировании на ЭВМ обязательно должны использоваться только те термодинамические свойства минералов, которые согласованы с данными экспериментальной петрологии. В таком случае гарантируется получение в физико-химических моделях наименьшей ошибки по сравнению со всеми другими вариантами использования термодинамической информации. Очевидно, что использование табличных значений термодинамических характеристик минералов из существующих справочников может привести к недопустимо большим погрешностям. Кроме того, только с помощью термодинамических свойств минералов, оптимально согласованных с данными экспериментальной петрологии, можно рассчитывать равновесие в сложных гетерогенных мультисистемах без риска получить в вычислительном процессе противоречивые результаты, которые препятствуют сходимости алгоритмов к единственному решению.

Постоянный дефицит и приближенность количественной термодинамической информации ограничивают возможности построения физико-химических моделей природных процессов минералообразования, но в то же время стимулируют проведение новых экспериментальных исследований по определению равновесий реакций минералообразования, что непрерывно расширяет возможности физико-химического моделирования. Основной задачей экспериментальных исследований в петрологии является переход на более высокий уровень идентификации условий равновесия реакций минералообразования и их стехиометрических уравнений. Точность оптимального согласования может быть значительно повышена, если в экспериментальных определениях будут в полной мере использоваться те преимущества, которые открывает стандартизация методики, аппаратуры и исходных веществ. Повышение точности экспериментальных определений должно сопровождаться специальной программой исследований по измерению термохимических констант минералов методами калориметрии в кислотах и расплавленных солях, а также определениями теплоемкостей при высоких температурах.

Предложенные математическая модель и методика оптимального согласования открыты для дальнейшего расширения области их приложения, например для согласования компонентов водного раствора по экспериментальным данным о растворимости, и в них математическая модель согласования должна быть связана с решением обратных физико-химических задач. Нет сомнений в том, что систематическое и целенаправленное накопление экспериментальных данных и их термодинамическая обработка будут увеличивать значение, надежность и точность физико-химического моделирования на ЭВМ процессов минералообразования в геохимических и петрологических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

Аранович Л. Я., Подлесский К. К., Щепочкина Н. И. Экспериментальное определение растворимости CO_2 в кордиерите.— Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 728—730.

Асадуллин Р. М., Спивак С. И. О критериях определения констант фазовых равновесий.— ЖФХ, 1980, т. 54, № 4, с. 890—893.

Белов Б. И., Беляев Л. С., Логачев В. Н., Сандимиров В. П. Отбор заданного числа точек, равномерно расположенных в n-мерном кубе.— В кн.: Учет неопределенности исходной информации. Вып. 1. Иркутск: изд. СЭИ СО АН СССР, 1973, с. 78—83.

Беляев Л. С., Макаров А. А. Общий путь решения задач в условиях неопределенности.— В кн.: Учет неопределенности исходной информации. Вып. 1. Иркутск: изд. СЭИ СО АН СССР, 1973, с. 25—35.

Берч Ф. Сжимаемость: упругие константы.— В кн.: Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969, с. 99—164.

Блинова Г. К., Киселева И. А. Калориметрическое изучение структурных превращений плагиоклазов.— Геохимия, 1982, № 5, с. 713—719.

Булах А. Г., Булах К. Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.

Вернон Р. Х. Метаморфические процессы. М.: Недра, 1980. 227 с.

Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 1981. 184 с.

Гамм А. З. Статистические методы оценивания состояния электроэнергетических систем. М.: Наука, 1976. 220 с.

Гаррелс Р. М. Некоторые значения свободной энергии, найденные на основании геологических соотношений.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М.: ИЛ, 1960, с. 122—136.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Говоров И. Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогения гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 240 с.

Гуревич В. М., Хлюстов В. Г. Калориметр для определения низкотемпературной теплоемкости минералов. Теплоемкость кварца в интервале 9—300 К.— Геохимия, 1979, № 6, с. 829—839.

Гурвич Л. В. ИВТАНТЕРМО—автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ.-Вест. АН СССР, 1983, № 3, с. 54—65.

Гусынин В. Ф. Термодинамические свойства парагонита.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. 3. М.: Наука, 1973, с. 43—45.

Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 4. М.: Мир, 1966. 482 с.

Дорогокупец П. И. Оптимальные термодинамические характеристики минералов в системе SiO_2—Al_2O_3—H_2O.— В кн.: Тезисы докладов к VIII конференции молодых научных сотрудников по геологии и геофизике Восточной Сибири. Иркутск: изд. ИЗК СО АН СССР, 1978, с. 32—33.

Дорогокупец П. И. К вопросу об относительных изобарно-изотермических потенциалах воды.— Зап. ВМО, 1979, вып. 3, с. 384—388.

Дорогокупец П. И., Карпов И. К. Термодинамические свойства некоторых породообразующих минералов.— В кн.: Физико-химия эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1979, с. 77—128.

Дорогокупец П. И., Карпов И. К. Термодинамические модификации Al_2SiO_5.— Зап. ВМО, 1982, вып. 3, с. 291—303.

Дорогокупец П. И., Карпов И. К., Халиуллина О. А. Термодинамические свойства некоторых минералов в системе $MgO—SiO_2—H_2O$, согласованные с экспериментальными и термохимическими данными.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск: изд. Ин-та геохимии СО АН СССР, 1979, с. 110—115.

Дорошев А. М., Малиновский И. Ю., Калинин А. А., Сурков Н. В. Топологический анализ системы $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ на базе экспериментальных данных.— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск: изд. ИГиГ СО АН СССР, 1976, с. 39—45.

Жариков В. А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.

Жариков В. А., Иванов И. П., Литвин Ю. А., Ишбулатов Р. А. Экспериментальные исследования плавления изверженных пород щелочно-земельной серии при давлении 35 кбар.— Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 2, с. 443—446.

Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. Минеральные равновесия в системе $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$. М.: Наука, 1972. 160 с.

Закс Ш. Теория статистических выводов. М.: Мир, 1975. 776 с.

Зуховицкий С. И., Авдеева Л. И. Линейное и выпуклое программирование. М.: Наука, 1967. 460 с.

Иванов И. П., Безмен Н. И., Ступакова Г. Д. Расчет и построение на ЭВМ диаграмм состояния сложных минеральных систем.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М.: Наука, 1978, с. 48—75.

Иванов И. П., Гусынин В. Ф. Устойчивость парагонита в системе $SiO_2—NaAlSi_3O_8—Al_2O_3—H_2O$.— Геохимия, 1970, № 7, с. 801—811.

Иванов И. П., Потехин В. Ю., Дмитриенко Л. Г., Белобородов С. М. Экспериментальное изучение $P—T$-равновесия реакции мусковит = КПШ + корунд + H_2O при $P_{H_2O} < P_{общ}$.— Геохимия, 1973, № 9, с. 1300—1311.

Ишбулатов Р. А. Экспериментальные исследования плавления пород щелочно-земельной серии при давлениях 25—45 кбар.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI. М.: Наука, 1977, с. 97—168.

Казьмин Л. А., Халиуллина О. А. Универсальная программа многошагового регрессионного анализа.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск: изд. Ин-та геохимии СО АН СССР, 1979, с. 116—122.

Казьмин Л. А., Халиуллина О. А., Карпов И. К. Расчет химических равновесий поликомпонентных гетерогенных систем, когда число фаз превышает число независимых компонентов в исходных условиях методом минимизации свободной энергии (Программа «Селектор»).— В кн: Алгоритмы и программы. Информ. бюл. № 3. М.: Всесоюз. научно-техн. информ. центр, 1975, с. 18—19.

Калинин Д. В., Шаповалова М. А., Шурупов Ю. В. К вопросу определения предела стабильности пирофиллита методом «моновариантных смесей».— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1972—1973 г.). Новосибирск: изд. ИГиГ СО АН СССР, 1974, с. 36—39.

Карпинская Т. Б., Островский И. А. Сжимаемость брусита и реакция его образования из окислов. (К вопросу о возможности существования гидротермальных флюидов в мантии Земли).— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 12, с. 143—146.

Карпов И. К. Расчет химических равновесий в открытых системах путем численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского.— Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 5, с. 1221—1224.

Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.

Карпов И. К., Дорогокупец П. И. Основные проблемы согласования термодинамических свойств минералов на ЭВМ.— В кн.: II Всесоюзная школа «Применение математических методов при описании и изучении физико-химических равновесий». Тезисы докладов. Уфа, 1978, с. 20—25.

Карпов И. К., Дорогокупец П. И. Математическая модель оптимального согласования термодинамических свойств минералов.— В кн.: Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982, с. 192—213.

Карпов И. К., Дорогокупец П. И., Лашкевич В. В. Оптимальные по критерию минимакса ошибки термодинамические характеристики породообразующих минералов.— В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск: изд. Ин-та геохимии СО АН СССР, 1977, с. 196—202.

Карпов И. К., Кашик С. А. Термодинамический расчет равновесной кривой дегидратации мусковита.— Геохимия, 1966, № 11, с. 1384—1388.

Карпов И. К., Кашик С. А., Казьмин Л. А. О возможных ошибках при расчете термодинамических величин по данным растворимости.— Геохимия, 1974, № 10, с. 1557—1562.

Карпов И. К., Кашик С. А., Лашкевич Г. И. Обратные физико-химические задачи расчета равновесий в открытых системах.— Зап. ВМО, 1981, т. 110, вып. 4, с. 421—428.

Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.

Карпов И. К., Киселев А. И. Принцип построения системы термодинамических свойств минералов, согласованных с данными экспериментальной петрологии.— Геохимия, 1974, № 2, с. 297—304.

Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Согласование на ЭВМ термодинамических свойств минералов по чебышевскому критерию минимакса ошибки.— В кн.: Современные исследования земной коры. (Научная информация в результатах работ Ин-та земной коры в 1974 г.). Иркутск: изд. ИЗК СО АН СССР, 1975, с. 60—62.

Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976. 132 с.

Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск: изд. Ин-та геохимии и Ин-та земной коры СО АН СССР, 1971. 385 с.

Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 255 с.

Карпов И. К., Пампура В. Д. Расчет термодинамических свойств мусковита и калиевого полевого шпата на основе экспериментальных данных.— Докл. АН СССР, 1965, т. 162, № 5, с. 1156—1158.

Кашик С. А., Карпов И. К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.

Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: Мир, 1966. 278 с.

Керрик Д. М., Гент Е. Д. P—T—X_{CO_2} равновесные отношения в системе CaO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2—H_2O.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979, с. 32—52.

Киселева И. А. Термодинамические свойства природного упорядоченного и синтетического неупорядоченного сапфиринов.— Геохимия, 1976а, № 2, с. 189—201.

Киселева И. А. Термодинамические свойства и устойчивость пиропа.— Геохимия, 1976б, № 6, с. 845—855.

Киселева И. А. Энергия образования Гиббса кальциевых гранатов.— Геохимия, 1977, № 5, с. 705—715.

Киселева И. А., Топор Н. Д. О термодинамических свойствах цоизита.— Геохимия, 1973, № 10, с. 1547—1556.

Киселева И. А., Топор Н. Д. Высокотемпературная теплоемкость сапфирина.— Геохимия, 1975, № 2, с. 312—315.

Киселева И. А., Топор Н. Д., Мельчакова Л. В. Экспериментальное определение теплосодержаний и теплоемкостей гроссуляра, андрадита и пиропа.— Геохимия, 1972, № 11, с. 1372—1380.

Киселева И. А., Топор Н. Д., Андреенко Э. Д. Термодинамические свойства минералов группы эпидота.— Геохимия, 1974, № 4, с. 543—553.

Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д. О фазовом переходе волластонит — псевдоволластонит.— Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 5, с. 1277—1279.

Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д., Чигарева О. Г. Термохимическое исследование системы $CaO—MgO—SiO_2$.— Геохимия, 1979, № 12, с. 1811—1825.

Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д., Чигарева О. Г. Экспериментальное определение теплот образования форстерита и клиноэнстатита.— Вестн. МГУ. Геол., 1981, № 1, с. 29—37.

Киселева И. А., Огородова Л. П., Ходаковский И. Л. Термодинамические свойства шеелита $CaWO_4$ и вольфрамат-иона.— Геохимия, 1980, № 8, с. 1123—1129.

Коковин Г. А., Титов В. А., Спивак С. И. Некоторые методологические вопросы математической обработки экспериментальных данных по исследованию равновесий.— В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 50—58.

Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

Колесник Ю. Н., Ногтева В. В., Архипенко Д. К. и др. Теплоемкость гроссуляра в интервале температур 13—300 К и термодинамика твердого раствора пироп — гроссуляр.— Геохимия, 1979, № 5, с. 713—721.

Колесник Ю. Н., Ногтева В. В., Макухин Н. В. и др. Теплоемкость алюминиевого ортопироксена в интервале температур 13—800 К и термодинамика твердого раствора алюминиевого ортопироксена.— Геохимия, 1981, № 9, с. 1329—1341.

Корнилов А. Н. Особенности аппроксимации зависимости $\Delta G = \Delta H — T\Delta S$.— В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 91—94.

Куковский Е. Г., Мовчан Н. П., Ячменев В. Е., Колесникова Е. А. Анализ термодинамических характеристик каолинитов по экспериментальным данным.— В кн.: X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов. Киев: Наукова думка, 1978, с. 63.

Кусков О. Л. Некоторые вопросы термохимии каолинита.— Геохимия, 1973а, № 3, с. 348—359.

Кусков О. Л. Термодинамические константы пирофиллита и аномальные теплоемкости метапирофиллита и метакаолина. — Геохимия, 1973б, № 4, с. 537—544.

Кусков О. Л., Хитаров Н. И. Определение некоторых термодинамических констант каолинита и кинетических параметров реакции его дегидратации.— Геохимия, 1969, № 12, с. 1501—1506.

Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. 222 с.

Ланкастер К. Математическая экономика. М.: Сов. радио, 1972. 464 с.

Лашкевич Г. И. Численные методы решения обратных физико-химических задач как задач математического программирования. Канд. дис. Иркутск, 1982. 167 с.

Летников Ф. А., Карпов И. К., Киселев А. И., Шкандрий Б. О. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977. 214 с.

Лихойдов Г. Г., Иванов И. П., Шмулович К. И. Стабильность анальцима и активность H_2O в системе $NaAlSi_2O_6—H_2O—CO_2$.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 8, с. 46—58.

Лихойдов Г. Г., Сидоров Ю. И., Гуревич В. И. и др. Термодинамические

свойства глаукофана $Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$ и некоторые петрологические следствия.— Геохимия, 1982, № 7, с. 1002—1013.
Макаров А. А., Мелентьев Л. А. Методы исследования и оптимизации энергетического хозяйства. Новосибирск: Наука, 1973. 274 с.
Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968. 200 с.
Медведев В. А. Справочные издания АН СССР по термодинамическим свойствам веществ, цикл экспериментальных исследований термохимических величин. Автореф. докт. дис. М., 1982. 40 с.
Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. (Справочник). Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
Мельник Ю. П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенеза. Киев: Наукова думка, 1978. 152 с.
Мельник Ю. П., Радчук В. В. Устойчивость грюнерита $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$.— Геохимия, 1977а, № 5, с. 693—704.
Мельник Ю. П., Радчук В. В. Термодинамическая модель метаморфизма сидеритовых железистых кварцитов.— Геол. рудных месторождений, 1977б, № 5, с. 74—85.
Мельник Ю. П., Радчук В. В. Построение диаграмм минеральных равновесий с учетом новых данных о фугитивности H_2O и CO_2 при температурах до 1500 К и давлениях до 15 кбар.— Геол. журнал, 1978, т. 38, № 2, с. 1—15.
Мельчакова Л. В., Топор Н. Д. Высокотемпературные теплосодержания и теплоемкости минералов группы слюд — мусковита, флогопита и биотита.— Вестн. МГУ. Геол., 1973, № 1, с. 102—108.
Налимов В. В., Голикова Т. И. Логические основания планирования эксперимента. М.: Металлургия, 1976. 128 с.
Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин для геологов. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы процессов магматизма и метаморфизма. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 338 с.
Никольский Н. С. Термодинамика автометасоматического минералообразования в щелочных базитах острова Сахалин.— В кн.: Магматические породы Дальнего Востока. Владивосток: изд. ДВНЦ АН СССР, 1973, с. 83—117.
Никольский Н. С. Термодинамика минеральных равновесий базитов. М.: Наука, 1978. 178 с.
Ногтева В. В., Колесник Ю. Н., Пауков И. Е. Теплоемкость при низких температурах и термодинамические функции сапфирина.— Геохимия, 1974, № 6, с. 820—831.
Островский И. А. Расчет высокотемпературных равновесий плотных модификаций кремнекислоты и выводы для геологии и сейсмологии.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 10, с. 12—16.
Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 392 с.
Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 318 с.
Перчук Л. Л., Аранович Л. Я. Режим метаморфизма «погребения».— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 11, с. 57—70.
Перчук Л. Л., Карпов И. К. Термодинамические свойства углекислого газа при $100 \leqslant P \leqslant 10\,000$ бар и $100 \leqslant t \leqslant 1000$°С.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. М.: Наука, 1975, с. 221—235.
Перчук Л. Л., Подлесский К. К., Аранович Л. Я. Расчет термодинамических свойств природных минералов на основе принципа фазового соответствия.— Минералог. журнал, 1980, т. 2, № 3, с. 3—17.
Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 287 с.
Пинка У. А., Авотс А. А. Аппроксимация температурной зависимости удельной теплоемкости химических соединений в интервале 298—1000 К.— Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 3, с. 299—304.
Пугин В. А. Равновесие кварц — коэсит.— Геохимия, 1982, № 6, с. 822—829.

Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.

Рамберг Г. Термодинамика и кинетика петрогенеза.— В кн.: Земная кора. М.: ИЛ, 1957, с. 447—466.

Рао С. Р. Линейные статистические методы и их применение. М.: Наука, 1968. 548 с.

Резников А. П. Обработка накопленной информации в затрудненных условиях. М.: Наука, 1976. 244 с.

Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 389 с.

Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М.: Мир, 1975. 206 с.

Скиннер Б. Дж. Тепловое расширение.— В кн.: Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969, с. 79—98.

Слинько М. Г., Спивак С. И., Тимошенко В. И. О критериях определения параметров кинетических моделей.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 6, с. 1570—1578.

Сорокин В. И., Капустин Н. В., Фонарев В. И. Гидротермальная установка с параметрами $P = 8000$ кг/см^2 и $T = 700$°С. Дегидратация пирофиллита при $P = 6000$ кг/см^2.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. М.: Наука, 1975, с. 245—249.

Спивак С. И., Слинько М. Г., Тимошенко В. И. Оценка значимости влияния измерений на кинетическую модель химической реакции.— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. II. Новосибирск: изд. ИНХ СО АН СССР, 1973, с. 3—9.

Сталл Д. Р., Веструм Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.

Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 360 с.

Сумиёси Йосихира, Нода Токити. Коэффициент теплового расширения кристаллов синтетической слюды.— Когё кагаку дзасси, 1966, т. 69, № 11, с. 2095—2098.

Темкин М. И., Шварцман Л. А. Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике.— Успехи химии, 1948, т. 17, № 2, с. 259—262.

Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко и др. М.: ВИНИТИ. Вып. V. (B, Al, Ga, In, Tl). 1971. 530 с.; Вып. IX. (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). 1979. 574 с.; Вып. X. (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). 1981. Ч. 1, 299 с., ч. 2, 441 с., ч. 3, 633 с.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. В 4-х т./ Гуревич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др./3-е изд. М.: Наука. Т. I. Кн. 1. 1978. 496 с.; Т. I. Кн. 2. 1978. 328 с.; Т. II. Кн. 1. 1979. 440 с.; Т. II. Кн. 2. 1979. 344 с.; Т. III. Кн. 1. 1981. 472 с.; Т. III. Кн. 2. 1981. 440 с.

Титов В. А., Коковин Г. А. О выборе целевой функции при обработке данных по давлению насыщенного пара.— В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 98—105.

Томпсон Дж. Б. Термодинамические основы теории минеральных фаций.— В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М.: ИЛ, 1963, с. 171—222.

Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В. Определение теплот образования минералов растворением в окисных расплавах методом высокотемпературной микрокалориметрии из малых навесок.— Вестн. МГУ. Геол., 1976, № 1, с. 63—70.

Топор Н. Д., Киселева И. А., Огородова Л. П. К методике измерения теплот растворения твердых тел в окисных расплавах при высокой температуре.— Вестн. МГУ. Химия, 1979, т. 20, № 2, с. 171—175.

Файф У. С. Метод петрологии.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969, с. 29—40.

Файф У. С., Тернер Ф. И., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М.: ИЛ, 1962. 414 с.

Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1971. 312 с.
Фонарев В. И. Термодинамические константы пирофиллита.— Геохимия, 1967, № 12. с. 1505—1508.
Фонарев В. И., Иванов И. П. Равновесия реакций дегидратации пирофиллита и мусковита при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000—8000$ кг/см^2.— Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 3, с. 704—706.
Ходаковский И. Л. Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях.— В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975, с. 124—150.
Ходаковский И. Л., Волков В. П., Сидоров Ю. И., Борисов М. В. Минералогический состав пород, процессы гидратации и окисления внешней оболочки планеты Венера (предварительный прогноз).— Геохимия, 1978, № 12, с. 1821—1835.
Ходаковский И. Л., Волков В. П., Сидоров Ю. И. и др. Геохимическая модель тропосферы и коры планеты Венера по новым данным.— Геохимия, 1979, № 12, с. 1747—1758.
Ходаковский И. Л., Каторча Л. В., Куюнко И. С. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системе $Al_2O_3—H_2O$ и их равновесные соотношения в интервале температур 25—300°С.— Геохимия, 1980, № 11, с. 1606—1624.
Шваров Ю. В. О минимизации термодинамического потенциала открытой химической системы.— Геохимия, 1978, № 12, с. 1892—1895.
Шваров Ю. В. Критерий минимальности свободной энергии химической системы.— Докл. АН СССР, 1981а, т. 257, № 5, с. 1221—1225.
Шваров Ю. В. Общий критерий равновесия в изобарно-изотермической модели химической системы.— Геохимия, 1981б, № 7, с. 981—988.
Шведенков Г. Ю. Устойчивость плагиоклаза под давлением воды и двуокиси углерода при 1000 атм.— Тр. Зап.-Спб. отд. ВМО, 1980, № 8, с. 22—29.
Шимулис В. И., Джунтини Б., Жерносек В. М. Оценивание параметров нелинейных моделей на основе упрощенных критериев оптимизации.— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. II. Новосибирск: изд. ИНХ СО АН СССР, 1975, с. 18—24.
Шмонов В. М., Шмулович К. И. Мольные объемы и уравнение состояния CO_2 в интервале 100—1000°С и 2000—10000 бар.— Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 4, с. 935—939.
Шмулович К. И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $CaO—MgO—SiO_2—CO_2$ и некоторые ее приложения к проблемам контактового метаморфизма.— В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973, с. 19—35.
Шмулович К. И. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2$.— Геохимия, 1974, № 8, с. 1272—1277.
Шмулович К. И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2$.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. М.: Наука, 1975, с. 258—266.
Шмулович К. И. Экспериментальное исследование границ устойчивости гроссуляра и волластонита в системе $H_2O—CO_2$ до 6 кбар.— Геохимия, 1977, № 12, с. 1806—1817.
Шмулович К. И. Активность и концентрация двуокиси углерода в метаморфическом флюиде.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. II. М.: Наука, 1979, с. 87—97.
Шмулович К. И., Мазур В. А., Калиничев А. Г., Ходоревская Л. И. Соотношения $P—V—T$ и активность — концентрация в системах типа H_2O — неполярный газ.— Геохимия, 1980, № 11, с. 1625—1639.
Шмулович К. И., Шмонов В. М. Таблица термодинамических свойств газов и жидкостей. Вып. 3. Двуокись углерода. М.: Изд-во стандартов, 1978. 167с.

Шмулович К. И., Шмонов В. М., Мазур В. А., Калиничев А. Г. Соотношения $P—V—T$ и активность — концентрация в системе $H_2O—CO_2$ (гомогенные растворы).— Геохимия, 1980, № 12, с. 1807—1824.

Щербакова Э. С. Сравнение критериев определения физико-химических параметров комплексных соединений.— В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 113—119.

Щипакин Ю. А. О возможности получения согласованных оценок термодинамических свойств веществ на основе регрессионного анализа и байесовского подхода.— В кн.: Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979, с. 33—35.

Юдин Д. Б. Математические методы управления в условиях неполной информации. М.: Сов. радио, 1974. 399 с.

Юдин Д. Б., Гольштейн Е. Г. Задачи и методы линейного программирования. М.: Сов. радио, 1964. 491 с.

Ackermand D., Karl F. Experimental studies on the formation of inclusions in plagioclases from metatonalites Hohe Tauern, Austria (lower temperature stability limit of the paragenesis anorthite plus potash feldspar).— Contrib. Miner. Petrol., 1972, v. 35, N 1, p. 11—21.

Ackermand D., Seifert F., Schreyer W. Instability of sapphirine at high pressures.— Contrib. Miner. Petrol., 1975, v. 50, N 1, p. 79—92.

Akella J. Quartz-coesite transition and the comparative friction measurement in piston-cylinder apparatus using talc-alsimag-glas (TAG) and NaCl high-pressure cells.— N. Jb. Miner. Mh., 1979, N 5, p. 217—224.

Akella J. Quartz-coesite transition and the comparative friction measurement in piston-cylinder apparatus using talc-alsimag-glas (TAG) and NaCl high-pressure cells. A reply.— N. Jb. Miner. Mh., 1980, N 10, p. 478—480.

Allen J. M., Fawcett J. J. The stability of zoisite in $H_2O—CO_2$ fluids at 5000 bars.— Geol. Soc. Amer., Abst. Progr., 1980, v. 12, N 7, p. 378.

Allen J. M., Fawcett J. J. An sem study of the model reaction 2 zoisite + CO_2 = 3 anorthite + calcite + H_2O.— EOS, 1981, v. 62, N 17, p. 413.

Allen J. M., Fawcett J. J. Zoisite-anorthite-calcite stability relations in $H_2O—CO_2$ fluids at 5000 bars: an experimental and SEM study.— J. Petrol., 1982, v. 23, N 2, p. 215—239.

Althaus E. Das System $Al_2O_3—SiO_2—H_2O$. Experimentelle Untersuchungen und Folgerungen für die Petrogenese der metamorphen Gesteine.— N. Jb. Miner. Abh., 1969, v. 111, N 1—2, p. 74—161.

Althaus E., Koestel C., Tödheide K. Kompressibilitätsmessungen an Mineralen.— Fortschr. Miner., 1978, v. 56, N 1, p. 1—2.

Anderson C. T. The heat capacities at low temperatures of alkaline earth carbonates.— J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, N 2, p. 340—342.

Anderson G. M. Some thermodynamics of dehydration equilibria.— Amer. J. Sci., 1970, v. 269, N 4, p. 392—401.

Anderson G. M. Error propagation by the Monte Carlo method in geochemical calculations.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, N 12, p. 1533—1538.

Anderson G. M. The accuracy and precision of calculated mineral dehydration equilibria.— In: Thermodynamics in Geology. Dordrecht — Boston: D. Reidel Pub. Co., 1977, p. 115—136.

Anderson G. M. Uncertainties in calculations involving thermodynamic data.— In: Application of thermodynamic to petrology and ore deposits. Mineral. Assoc. Can.: Evergreen Press Ltd, 1978, p. 199—213.

Anderson P. A., Kleppa O. J. The thermochemistry of the kyanite — sillimanite equilibria.— Amer. J. Sci., 1969, v. 267, N 3, p. 285—290.

Barany R. Heats and free energy of formation of some hydrated and anhydrous sodium — and calcium-aluminum silicates.— U. S. Bur. Mines, Rept. Inv., 1962, N 6143. 11 p.

Barany R. Heats of formation of gehlenite and talc.— U. S. Bur. Mines, Rept. Inv., 1963, N 6251. 9 p.

Barany R. Heat and free energy of formation of muscovite.— U. S. Bur. Mines, Rept. Inv., 1964, N 6356. 6 p.

Barany R., Kelley K. K. Heat and free energy of formation of gibbsite, kaolinite, halloysite and dickite.— U. S. Bur. Mines, Rept. Inv., 1961, N 5825. 13 p.

Barin J., Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer-Verlag, 1973. 921 p.

Bassett W. A., Barnett J. D. Isothermal compression of stishovite and coesite up to 85 kilobars at room temperatures by X-ray diffraction.— Phys. Earth. Planet. Int., 1970, v. 3, p. 54—60.

Bell P. M., Simmons G., Hays J. F. Shearing squeezer experiments with quartz and coesite.— In: Carnegie Inst. Wash. Year Book 64, Washington, D. C., 1965, p. 141—144.

Best N. F., Graham C. M. Redetermination of the reaction 2 zoisite + quartz + kyanite = 4 anorthite + H_2O.— Natur. Environ. Res. Coun. Publs. Ser. D, 1978, N 11, p. 153—154.

Bird C. W., Anderson G. M. The free energy of formation of magnesian cordierite and phlogopite.— Amer. J. Sci., 1973, v. 273, N 1, p. 84—92.

Boettcher A. L. System $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ at high pressures and temperatures.— J. Petrol., 1970, v. 11, N 2, p. 337—381.

Boettcher A. L., Wyllie P. J. Revision of the calcite-aragonite transition, with the location of a triple point between calcite I, calcite II and aragonite.— Nature, 1967, v. 213, N 578, p. 792—793.

Boettcher A. L., Wyllie P. J. The calcite-aragonite transition measured in the system $CaO—CO_2—H_2O$.— J. Geol., 1968a, v. 76, N 3, p. 314—330.

Boettcher A. L., Wyllie P. J. The quartz-coesite transition measured in the presence of a silicate liquid and calibration of piston-cylinder apparatus.— Contrib. Miner. Petrol., 1968b, v. 17, N 3, p. 224—232.

Bottinga Y., Richet P. High pressure and temperature equation of state and calculation of the thermodynamic properties of gaseous carbon dioxide.— Amer. J. Sci., 1981, v. 281, N 5, p. 615—660.

Boyd F. R. Geological aspects of high-pressure research.— Science, 1964, v. 145, N 1, p. 13—20.

Boyd F. R., Bell P. M., England J. L., Gilbert M. C. Pressure measurements in single-stade apparatus.— In: Carnegie Inst. Wash. Year Book 65. Washington, D. C., 1967, p. 410—414.

Boyd F. R., England J. L. Mantle minerals.— In: Carnegie Inst. Wash. Year Book 61. Washington, D. C., 1961, p. 107—112.

Brace W. F., Scholz C. H., La Mori P. N. Isothermal compressibility of kyanite, andalusite and sillimanite from synthetic aggregates.— J. Geophys. Res., 1969, v. 74, N 8, p. 2089—2099.

Bridgeman P. W. The high pressure behavior of miscellaneous minerals.— Amer. J. Sci., 1939, v. 37, N 1, p. 7—18.

Brinkley S. R., Jr. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituets.— J. Chem. Phys., 1947, v. 15, N 2, p. 107—110.

Bronevoy V. A., Корецкин V. A. Temperature: one of the factors of lateritic bouxite formation.— In: Characterization and processing of bouxite. Budapest, 1979, p. 13—36.

Brown G. C., Fyfe W. S. Kyanite-andalusite equilibrium.— Contrib. Miner. Petrol., 1971, v. 33, N 3, p. 227—232.

Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10 000 bars.— Geol. Soc. Amer. Spec. Papers, 1969, v. 132. 96 p.

Cameron M., Sueno S., Prewitt C. T., Papike J. J. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyite.— Amer. Miner., 1973, v. 58, N 7—8, p. 594—618.

Carman J. H., Gilbert M. C. On the stability relations of glaucofane.— EOS, 1982, v. 63, N 18, p. 464.

Carr R. M., Fyfe W. S. Synthesis fields of some aluminum silicates.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1960, v. 21, N 1/2, p. 101—111.

Caruso L. J., Chernosky J. V., Jr. The stability of lisardite.— Can. Miner., 1979, v. 17, N 4, p. 757—769.

Charlu T. V., Newton R. C., Kleppa O. J. Enthalpies of formation at 970 K of compounds in the system $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ from high temperature solution calorimetry.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1975, v. 39, N 11, p. 1487—1497.

Charlu T. V., Newton R. C., Kleppa O. J. Enthalpy of formation of some lime silicates by high-temperature solution calorimetry, with discussion of high pressure phase equilibria.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, N 4, p. 367—375.

Charlu T. V., Newton R. C., Kleppa O. J. Thermochemistry of synthetic $Ca_2Al_2SiO_7$ (gehlenite) — $Ca_2MgSi_2O_7$ (akermanite) melilites.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, N 9, p. 1609—1617.

Chatterjee N. D. Synthesis and upper stability of paragonite.— Contrib. Miner. Petrol., 1970, v. 27, N 3, p. 244—257.

Chatterjee N. D. The upper stability limit of the assemblage paragonite + + quartz and its natural occurences.— Contrib. Miner. Petrol., 1972, v. 34, N 4, p. 288—303.

Chatterjee N. D. Synthesis and upper thermal stability limit of 2M-margarite, $CaAl_2Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$.— Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., 1974, v. 54, N 2/3, p. 753—767.

Chatterjee N. D. Calculation of phase diagrams using thermochemical data derived from experimental studies of phase equilibria.— Fortschr. Miner., 1975, v. 52, p. 47—60.

Chatterjee N. D. Margarite stability and compatibility relations in the system $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ as a pressure — temperature indicator.— Amer. Miner., 1976, v. 61, N 7—8, p. 699—710.

Chatterjee N. D. Thermodynamics of dehydration equilibria.— In: Thermodynamic in Geology. Dordrecht — Boston: D. Reidel Pub. Co., 1977, p. 137—159.

Chatterjee N. D., Johannes W. Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic $2M_1$-muscovite, $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$.— Contrib. Miner. Petrol., 1974, v. 48, N 2, p. 89—114.

Chernosky J. V., Jr. The upper stability of clinochlore at low pressure and the free energy of formation of Mg-cordierite.— Amer. Miner., 1974, v. 59, N 5—6, p. 596—607.

Chernosky J. V., Jr. The stability of clinochlore + quartz at low pressures.— Amer. Miner., 1978, v. 63, N 1—2, p. 73—82.

Chernosky J. V., Jr., Autio L. K. The stability of anthophyllite in the presence of quartz.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 3—4, p. 294—303.

Chou I-Ming, Williams R. J. Activity of H_2O in $CO_2—H_2O$ at 600° C and pressure to 8 kilobars.— Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr., 1977, v. 9, N 7, p. 928.

Chou I-Ming, Williams R. J. The activity of H_2O in supercritical fluids: $H_2O—CO_2$ at 600°C and 700°C at elevated pressures.—Lunar and Planetary Sci. Conf. X, 1979a, p. 201—203.

Chou I-Ming, Williams R. J. Activity of H_2O in supercritical $CO_2—H_2O$ fluids.— Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr., 1979b, v. 11, N 7, p. 401.

Christ C. L., Hostetler P. B. Studies in the system $MgO—SiO_2—CO_2—H_2O$. (II). The activity-product constant of magnesite.— Amer. J. Sci., 1970, v. 268, N 5, p. 439—453.

CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977.— J. Chem. Thermodynamics, 1978, v. 10, N 10, p. 903—907.

Cohen L. H., Klement W., Adams H. G. Yet more observations on the high-low quartz inversion: thermal analysis studies to 7 kbar with single crystals.— Amer. Miner., 1974, v. 59, N 9—10, p. 1099—1104.

Coughlin J. P. Heats of formation and hydration of anhydrous aluminum chloride.— J. Phys. Chem., 1958, v. 62, N 4, p. 419—421.

Crawford W. A., Fyfe W. S. Lawsonite equilibria.— Amer. J. Sci., 1965, v. 263, N 3, p. 262—272.

Crowley M. S., Roy R. Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups.— Amer. Miner., 1964, v. 49, N 3—4, p. 348—362.

Day H. W. A working model of some equilibria in the system alumina-silica-water.— Amer. J. Sci., 1976, v. 276, N 10, p. 1254—1284.

Day H. W., Halbach H. The stability field of anthophyllite: the effect of experimental uncertainty on permissible phase diagram topologies.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 7—8, p. 809—823.

Day H. W., Kumin H. Internally consistent thermodynamic data.— EOS, 1977, v. 58, N 6, p. 530.

Day H. W., Kumin H. Thermodynamic analysis of the aluminum silicate triple point.— Amer. J. Sci., 1980, v. 280, N 3, p. 265—287.

Delany J. M., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic consequences of dehydration in subducting oceanic crust to 100 kbar and >800° C.— Amer. J. Sci., 1978, v. 278, N 5, p. 638—686.

Demarest H. H., Jr., Haselton H. T., Jr. Error analysis for bracketed phase equilibrium data.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, N 2, p. 217—224.

Eggert R. G., Kerrick D. M. Metamorphic equilibria in the siliceous dolomite system: 6 kbar experimental data and geologic implications.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, N 7, p. 1039—1049.

Eggler D. H., Kushiro I., Holloway J. R. Free energies of decarbonation reactions at mantle pressures: I. Stability of the assemblage forsterite — enstatite-magnesite in the system $MgO—SiO_2—CO_2—H_2O$ to 60 kbar.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 3—4, p. 288—293.

Ernst W. G. Stability relations of glaucophane.— Amer. J. Sci., 1961, v. 259, N 10, p. 735—765.

Ervin G., Jr., Osborn E. F. The system $Al_2O_3—H_2O$.— J. Geol., 1951, v. 59, N 4, p. 381—394.

Essene E. High-pressure transformations in $CaSiO_3$.— Contrib. Miner. Petrol., 1974, v. 45, N 3, p. 247—250.

Essene E., Boettcher A. L., Furst G. A. Inderect measurements of ΔG for quartz + corundum = kyanite.— EOS, 1972, v. 53, N 4, p. 554.

Evans B. W. Application of a reaction-rate method to the breackdown equilibria of muscovite plus quartz.— Amer. J. Sci., 1965, v. 263, N 8, p. 647—667.

Evans B. W., Johannes W., Oterdoom H., Trommsdorf V. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem.— Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., 1976, v. 56, N 1, p. 79—93.

Ferrier A. Etude experimentale de l'enthalpie de l'anorthite synthetique entre 298 et 1950 K.— Compt. Rend. Acad. Sci., 1969, v. 269-C, N 17, p. 951—954.

Filipovska N. J., Bell H. B. The free energy of formation of gehlenite ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$).—Bull. Soc. Chim. Beograd, 1975, v. 40, N 9—10, p. 499—504.

Finger L. W., Hazen R. M. Crystal structures of diopside at combined high-temperature and high-pressure.— EOS, 1981, v. 62, N 17, p. 417.

Fisher J. R., Zen E-an. Thermodynamic calculations from hydrothermal phase equilibrium data and the free energy of H_2O.— Amer. J. Sci., 1971, v. 270, N 4, p. 297—314.

Flowers G. C. Correction of Holloway's (1977) adaptation of the modified Redlich — Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in supercritical fluids of geologic interest.— Contrib. Miner. Petrol., 1979, v. 69, N 3, p. 315—318.

Folkman J., Shapiro N. Approximating one convex function by another.— SIAM J. Appl. Math., 1968, v. 16, N 5, p. 993—997.

Fournier R. O., Truesdell A. H. An empirical Na—K—Ca geothermometer for natural waters.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1973, v. 37, N 5, p. 1255—1275.

Fyfe W. S. Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region.— J. Geol., 1960, v. 68, N 5, p. 553—566.

Fyfe W. S., Hollander M. A. Equilibrium dehydration of diaspore at low temperatures.— Amer. J. Sci., 1964, v. 262, N 6, p. 709—712.

Ganguly J., Ghose S. Aluminous orthopyroxene: order — disorder, thermodynamic properties and petrologic implications.— Contrib. Miner. Petrol., 1979, v. 69, N 4, p. 375—385.

Garvin D., Parker V., Wagman D., Evans W. H. A combined least sums and least squares approach to the solution of thermodynamic data networks.— In: Proc. 5th Bien. Int. CODATA Conf., Boulder, Colo., 1976. Oxford e. a.: Pergamon press, 1977, p. 567—575.

Gasparik T. Mixing properties of the binary Jd — CaTs.— EOS, 1981, v. 62, N 17, p. 412.

Ghiorso M. S., Carmichael I. S. E., Moret L. K. Inverted high-temperature quartz.— Contrib. Miner. Petrol., 1979, v. 68, N 3, p. 307—323.

Goldsmith J. R. Experimental plagioclase-zoisite phase relations.— EOS, 1978, v. 59, N 4, p. 402.

Goldsmith J. R. Melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures.— EOS, 1979, v. 60, N 18, p. 420.

Goldsmith J. R. The melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures.— Amer. Miner., 1980, v. 65, N 3—4, p. 272—284.

Goldsmith J. R. The join $CaAl_2Si_2O_8$—H_2O (anorthite-water) at elevated pressures and temperatures.— Amer. Miner., 1981, v. 66, N 11—12, p. 1183—1188.

Goldsmith J. R., Heard H. C. Subsolidus phase relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$ — J. Geol., 1961, v. 69, N 1, p. 45—74.

Gordon T. M. Determination of internally consistent thermodynamic data from phase equilibrium experiment.— J. Geol., 1973, v. 81, N 2, p. 199—209.

Gordon T. M. Derivation of internally consistent thermochemical data from phase equilibrium experiments using linear programming.— In: Application of thermodynamic to petrology and ore deposits. Mineral. Assoc. Can.: Evergreen Press Ltd, 1978, p. 185—198.

Gordon T. M., Greenwood H. J. The reaction: dolomite + quartz + water = = talc + calcite + carbon dioxide.— Amer. J. Sci., 1970, v. 268, N 3, p. 225—242.

Gordon T. M., Greenwood H. J. The stability of grossularite in H_2O—CO_2 mixtures.— Amer. Miner., 1971, v. 56, N 9—10, p. 1674—1688.

Greenwood H. J. The synthesis and stability of anthophyllite.— J. Petrol., 1963, v. 4, N 3, p. 317—351.

Greenwood H. J. Wollastonite: stability in H_2O—CO_2 mixtures and occurence in a contact-metamorphic aureole near Saleme, British Columbia, Canada.— Amer. Miner., 1967, v. 52, N 9—10, p. 1669—1680.

Gross Ph., Christie J., Hayman C. Heat of formation of light element compounds.— U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD-704139, 1970, 14 p.

Guest M. F., Pedley J. B., Horn M. Analysis by computer of thermochemical data on boron compounds.— J. Chem. Thermodynamics, 1969, v. 1, N 4, p. 345—352.

Gupta A. K., Chatterjee N. D. Synthesis, composition, thermal stability and thermodynamic properties of bicchulite, $Ca_2Al_2SiO_6(OH)_2$.— Amer. Miner., 1978, v. 63, N 1—2, p. 58—65.

Gustafson W. I. The stability of andradite, hedenbergite and related minerals in the system Ca — Fe — Si — O — H.— J. Petrol., 1974, v. 15, N 3, p. 455—496.

Haas H. Diaspore-corundum equilibrium determined by epitaxis of diaspore on corundum.— Amer. Miner., 1972, v. 57, N 9—10, p. 1375—1385.

Haas H., Holdaway M. J. Equilibria in the system Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O involving the stability limits of pyrophyllite and thermodynamic data of pyrophyllite.— Amer. J. Sci., 1973, v. 273, N 6, p. 449—464.

Haas H., Holdaway M. J. Equilibria in the system Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O involving the stability limits of pyrophyllite and thermodynamic data of pyrophyllite: Additional data.— Amer. J. Sci., 1974, v. 274, N 7, p. 825—828.

Haas J. L. PHAS 20, a programm for simultaneous multiple regression of a mathematical model to thermochemical data.— U. S. Dept. Commerce, Natl. Tech. Inf. Service, AD-780301, 1973. 162 p.

Haas J. L., Fisher J. R. Simultaneous evaluation and correlation of thermochemical data.— Amer. J. Sci., 1976, v. 276, N 4, p. 525—545.
Haas J. L., Robinson G. R., Hemingway B. S. Thermodynamic data for CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O system.— EOS, 1979, v. 60, N 46, p. 968.
Haas J. L., Robinson G. R., Hemingway B. S. Thermodynamic tabulations for selected phases in the system CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O.— U. S. Dept. Interior, Open-file Report 80—908, 1980. 135 p.
Haas J. L., Robinson G. R., Hemingway B. S. Thermodynamic tabulations for selected phases in the system CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O at 101. 325 kPa (1 atm) between 273.15 and 1800 K.— J. Phys. Chem. Ref. Data, 1981, v. 10, N 3, p. 575—669.
Halbach H., Chatterjee N. D. Über die Anwendung von Optimierungsmethoden zur Bestimmung thermodynamischer Daten von Mineralen.— Fortschr. Miner., 1978, v. 56, N 1, p. 34—35.
Halbach H., Chatterjee N. D. Sensitivitätsanalysen bei der Bestimmung thermodynamischer Daten.— Fortschr. Miner., 1979, v. 57, N 1, p. 34—35.
Halbach H., Chatterjee N. D. An empirical Redlich—Kwong-type equation of state for water to 1000°C and 200 kbar.— Contrib. Miner. Petrol., 1982, v. 79, N 3, p. 337—345.
Hariya Y., Kennedy G. C. Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature.— Amer. J. Sci., 1968, v. 266, N 3, p. 193—204.
Harker R. J., Tuttle O. F. Studies in the system CaO—MgO—CO_2. Pt. 1. The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite.— Amer. J. Sci., 1955, v. 253, N 4, p. 209—224.
Harker R. J., Tuttle O. F. Experimental data on the P_{CO_2} — T curve for the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide.— Amer. J. Sci., 1956, v. 254, N 4, p. 239—256.
Haselton H. T., Hemingway B. S., Robie R. A. Low-temperature heat-capacity measurements on synthetic $CaAl_2SiO_6$ pyroxene.—EOS, 1982, v. 63, N 18, p. 467.
Haselton H. T., Newton R. C. Thermodynamics of pyrope-grossullar garnets and their stabilities at high temperatures and pressures.— J. Geophys. Res., 1980, v. 85, N B 12, p. 6973—6982.
Haselton H. T., Sharp W. E., Newton R. C. CO_2 fugacity at high temperatures and pressures from experimental decarbonation reactions.— Geophys. Res. Lett., 1978, v. 5, N 9, p. 753—756.
Haselton H. T., Westrum E. F. Low-temperature heat capacities of synthetic pyrope, grossular and $pyrope_{60}$ — $grossular_{40}$.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, N 5, p. 701—709.
Hays J. F. Lime — alumina — silica.— In: Carnegie Inst. Wash. Year Book 65. Washington, D. C., 1967, p. 234—239.
Hazen R. M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite.— Amer. Miner., 1976, v. 61, N 11—12, p. 1280—1293.
Hazen R. M., Finger L. W. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. II. Phlogopite and chlorite.— Amer. Miner., 1978a, v. 63, N 3—4, p. 293—296.
Hazen R. M., Finger L. W. Crystal structures and compressibilities of pyrope and grossular to 60 kbar.— Amer. Miner., 1978b, v. 63, N 3—4, p. 297—303.
Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1969, v. 267, N 7, p. 729—804.
Helgeson H. C. Prediction of the thermodynamic properties of electrolytes at high pressures and temperatures.— In: Chemistry and geochemistry of solution at high temperatures and pressures. Oxford: Pergamon press, 1982, p. 133—177.
Helgeson H. C., Delany J. M., Nesbitt H. W., Bird D. K. Symmary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals.— Amer. J. Sci., 1978, v. 278-A, p. 1—229.
Helgeson H. C., Kirkham D. H., Flowers G. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and tempe-

ratures. IV. Calculation of activity and osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kbar.— Amer. J. Sci., 1981, v. 281, N 10, p. 1249—1516.

Hemingway B. S., Krupka K. M., Robie R. A. Heat capacities of the alkali feldspars between 350 and 1000 K from differential scanning calorimetry, the thermodynamic function of the alkali feldspars from 298.15 to 1400 K, and the reaction quartz + jadeite = analbite.— Amer. Miner., 1981, v. 66, N 11—12, p. 1202—1215.

Hemingway B. S., Robie R. A. Enthalpies of formation of low albite, analbite, $NaAlSi_3O_8$ glass, gibbsite ($Al(OH)_3$), and $NaAlO_2$: revised values for $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ and $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ of some aluminosilicate minerals.—J. Res. U. S. Geol. Surv., 1977a, v. 5, N 4, p 413—429.

Hemingway B. S., Robie R. A. The entropy and Gibbs free energy of formation of the aluminum ion.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977b, v. 41, N 9, p. 1402—1404.

Hemingway B. S., Robie R. A., Fisher J. R., Wilson W. H. Heat capacities of gibbsite, $Al(OH)_3$, between 13 and 480 K and magnesite, $MgCO_3$, between 13 and 380 K and their standard entropies at 298.15 K, and heat capacities of calorimetry conference benzoic acid between 12 and 316 K.— J. Res. U. S. Geol. Surv., 1977, v. 5, N 6, p. 797—806.

Hemingway B. S., Robie R. A., Kittrick J. A. Revised values vor the Gibbs free energy of formation of $\left[Al(OH)^-_{4\,aq}\right]$, diaspore, boehmite and bayerite at 298.15 K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heat of solution of several gibbsite samples.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, N 10, p. 1533—1543.

Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in the system K_2O — Al_2O_3—SiO_2—H_2O.— Amer. J. Sci., 1959, v. 257, N 4, p. 241—270.

Hemley J. J. Stability relations of pyrophyllite, andalusite and quartz at elevated pressures, and temperatures.— EOS, 1967, v. 48, N 1, p. 224.

Hemley J. J., Montoya J. W., Christ C. L., Hostetler P. B. Mineral equilibria in the MgO—SiO_2—H_2O system. I. Talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations.— Amer. J. Sci., 1977a, v. 277, N 3, p. 322—351.

Hemley J. J., Montoya J. W., Shaw D. R., Luce R. W. Mineral equilibria in the MgO—SiO_2—H_2O system. II. Talc-antigorite-forsterite-anthophyllite-enstatite stability relations and some geologic implications in the system.— Amer. J. Sci., 1977b, v. 277, N 4, p. 353—383.

Hemley J. J., Montoya J. W., Marinenko J. W., Luce R. W. Equilibria in system Al_2O_3—SiO_2—H_2O and some general implications for alteration/mineralization processes.— Econ. Geol., 1980, v. 75, N 2, p. 210—228.

Henderson C. M. B. An elevated temperature X-ray study of synthetic disordered Na—K alkali feldspars.— Contrib. Miner. Petrol., 1979, v. 70, N 1, p. 71—79.

Henmi C., Kusachi I., Henmi K. a. o. A new mineral bicchulite, the natural analogue of gehlenite hydrate, from Fuka, Okayama prefecture, Japan and Carneal, country Autrim, Northern Ireland.— Miner. J., 1973, v. 7, N 3, p. 243—251.

Hewitt D. A. Stability of assemblage muscovite — calcite — quartz.— Amer. Miner., 1973, v. 58, N 7—8, p. 785—791.

Hijikata K., Yagi K. Phase relations of Ca-tschermak's molecule at high pressures and temperatures.— J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., 1967, ser. IV, v. 13, N 4, p. 407—417.

Hochella M. F., Brown G. E., Ross F. K., Gibbs G. V. High-temperature crystal chemistry of hydrous Mg- and Fe-cordierites.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 3—4, p. 337—351.

Holdaway M. J. Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram.— Amer. J. Sci., 1971, v. 271, N 2, p. 97—131.

Holland T. J. B. Experimental determination of the reaction paragonitet= = jadeite + kyanite + H_2O and internally consistent thermodynamic data for part of the system Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O, with applications to eclogites and blueschists.— Contrib. Miner. Petrol., 1979, v. 68, N 3, p. 293—301.

Holland T. J. B. The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600—1200°C.— Amer. Miner., 1980, v. 65, N 1—2, p. 129—134.

Holland T. J. B. Thermodynamic analysis simple mineral systems.— In: Thermodynamics of minerals and melts. New York e. a.: Springer-Verlag, 1981, p. 19—34.

Holland T. J. B., Navrotsky A., Newton R. C. Thermodynamic parameters of $CaMgSi_2O_6$—$Mg_2Si_2O_6$ pyroxenes based on regular solution and cooperative disordering models.— Contrib. Miner. Petrol., 1979, v. 69, N 4, p. 337—344.

Holloway J. R. Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids.— In: Thermodynamic in Geology. Dordrecht — Boston: D. Reidel Publ. Co., 1977, p. 161—181.

Holm J. L., Kleppa O. J. The thermodynamic properties of the aluminum silicates.— Amer. Miner., 1966, v. 51, N 11—12, p. 1608—1623.

Holm J. L., Kleppa O. J. Thermodynamics of the disordering process in albite.— Amer. Miner., 1968, v. 53, N 1—2, p. 123—133.

Holm J. L., Kleppa O. J., Westrum E. F. Thermodynamics of polymorphic transformations in silica. Thermal properties from 5 to 1070 K and pressure — temperature stability fields for coesite and stishovite.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, N 12, p. 2289—2307.

Hoschek G. Gehlenite stability in the system $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O—CO_2$.— Contrib. Miner. Petrol., 1974, v. 47, N 4, p. 245—254.

Hoschek G. Zur Stabilität von Clintonit im System $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O—CO_2$.— Fortschr. Miner., 1976, v. 54, N 1, p. 39—40.

Hovis G. L. A solution calorimetrie and X-ray investigation of Al—Si distribution in monoclinic potassium feldspars.— In: The feldspars. New York: Crane, Russak and Co., 1974, p. 114—144.

Huang W. H., Keller W. D. Gibbs free energy of formation calculated from dissolution data using specific mineral analysis. III. Clay minerals.— Amer. Miner., 1973, v. 58, N 11—12, p. 1023—1028.

Huang W.-L., Wyllie P. J. Melting and subsolidus phase relationships for $CaSiO_3$ to 35 kilobars pressure.— Amer. Miner., 1975a, v. 60, N 3—4, p. 213—217.

Huang W.-L., Wyllie P. J. Melting reactions in the system $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8—SiO_2$ to 35 kilobars, dry and with excess water.—J. Geol., 1975b, v. 83, N 6, p. 737—748.

Huckenholz H. G. Gehlenite stability relations in the join $Ca_2Al_2SiO_7—H_2O$ up to 10 kbar.— N. Jb. Miner. Abh., 1977, v. 130, N 3, p. 169—186.

Huckenholz H. G., Hölzl E., Lindhuber W. Grossularite, its solidus and liquidus relations in the $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ system up to 10 kbar.— N. Jb. Miner. Abh., 1975, v. 124, N 1, p. 1—46.

Irving A. J., Huang W.-L., Wyllie P. J. Phase relations of portlandite, $Ca(OH)_2$ and brucite, $Mg(OH)_2$ to 33 kilobars.— Amer. J. Sci., 1977, v. 277, N 3, p. 313—321.

Irving A. J., Wyllie P. J. Melting relationship in $CaO—CO_2$ and $MgO—CO_2$ to 36 kilobars with comments on CO_2 in the mantle.— Earth Planet. Sci. Lett., 1973, v. 20, N 2, p. 220—225.

Irving A. J., Wyllie P. J. Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite on the join $CaCO_3—MgCO_3$ to 36 kb.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1975, v. 39, N 1, p. 35—53.

Jacobs G. K., Kerrick D. M. Experimental and thermodynamic analysis of decarbonation equilibria and the high-temperature heat capacity of calcite.— EOS, 1979a, v. 60, N 18, p. 406.

Jacobs G. K., Kerrick D. M. Experimental study of decarbonation equilibria in $H_2O—CO_2$ mixtures: an evaluation of the mixing properties of H_2O—$—CO_2$ fluids.— GSAAP, 1979b, v. 11, N 7, p. 450.

Jacobs G. K., Kerrick D. M. Methane: an equation of state with application to the ternary system $H_2O—CO_2—CH_4$.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1981a, v. 45, N 5, p. 607—614.

Jacobs G. K., Kerrick D. M. Devolatilization equilibria in $H_2O—CO_2$ and $H_2O—CO_2—NaCl$ fluids: an experimental and thermodynamic evaluation at elevated pressures and temperatures.— Amer. Miner., 1981b, v. 66, N 11—12, p. 1135—1153.

Jacobs G. K., Kerrick D. M., Krupka K. M. The high-temperature heat capacity of natural calcite ($CaCO_3$).— Phys. Chem. Miner., 1981, v. 7, N 1, p. 55—59.

Jacobson R. L., Usdowski H. E. Geothermometrie mit Spurenelementen: Ein Versuch zur Vorhersage von geeigneten Mineralpaaren.— Fortschr. Miner., 1976, v. 54, N 1, p. 40—41.

Jenkins D. M. Dehydration boundary of synthetic tremolite in the presence of forsterite.— Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr., 1981, v. 13, N 7, p. 480.

Johannes W. An experimental investigation of the system $MgO—SiO_2—H_2O—CO_2$.— Amer. J. Sci., 1969, v. 267, N 9, p. 1083—1104.

Johannes W. Melting and subsolidus reactions in the system $K_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$.— Contrib. Miner. Petrol., 1980, v. 74, N 1, p. 29—34.

Johannes W., Metz P. Experimentalle Bestimmungen von Gleichgewichtsbeziehungen im System $MgO—CO_2—H_2O$.— N. Jb. Miner. Mh., 1968, N 1—2, p. 15—26.

Johannes W., Puhan D. The calcite-aragonite transition, reinvestigated.— Contrib. Miner. Petrol., 1971, v. 31, N 1, p. 28—38.

Johannes W., Ziegenbein D. Stabilität von Zoisit in $H_2O—CO_2$—Gasphasen.— Fortschr. Miner., 1980, v. 58, N 1, p. 61—63.

Juan V. C., Lo H. J. Stability field of stilbite.— Proc. Geol. Soc. China, 1973, N 16, p. 37—50.

Juza J., Šifner O., Hoffer V. Equation of state for ordinary water between 350 and 1000°C from 0 to 10 GPa, and from 100 to 350°C between 200 mPa and melting curve.— Acta techn. CSAV, 1979, v. 24, N 3, p. 251—315.

Käse H.-R., Metz P. Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. IV. Equilibrium data of the reaction: 1diopside + 3dolomite = 2forsterite + 4calcite + $2CO_2$.— Contrib. Miner. Petrol., 1980, v. 73, N 2, p. 151—159.

Kay D. A. R., Taylor J. Activities of silica in the lime + alumina + silica system.— Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, pt. 9, N 453, p. 1372—1386.

Kelley K. K. Contributions to the data on theoretical metallurgy. XIII. High-temperature heat-content, heat capacity and entropy data for the elements, and inorganic compounds.— U. S. Bur. Mines Bull., 1960, N 584, p. 1—232.

Kelley K. K. Heats and free energies of formation of anhydrous silicates.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1962, N 5091. 32 p.

Kennedy G. C. Phase relations in the system $Al_2O_3—H_2O$ at high temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1959, v. 257, N 8, p. 563—573.

Kerrick D. M. Experiments on the upper stability limit of pyrophyllite at 1.8 kilobars and 3.9 kilobars water pressure.— Amer. J. Sci., 1968, v. 266, N 3, p. 204—214.

Kerrick D. M., Jacobs G. K. Experimental and thermodynamic analysis of decarbonation equilibria in $P—T—X_{CO_2}$ space.— EOS, 1978, v. 59, N 4, p. 402.

Kerrick D. M., Jacobs G. K. A modified Redlich — Kwong equation for H_2O, CO_2, and $H_2O—CO_2$ mixtures at elevated pressures and temperatures.— Amer. J. Sci., 1981, v. 281, N 6, p. 735—767.

Kerrick D. M., Slaughter J. Comparison of method for calculating and extrapolating equilibria in $P—T—X_{CO_2}$ space.— Amer. J. Sci., 1976, v. 276, N 7, p. 883—918.

King E. G. Low temperature heat capacities and entropies at 298.15 K of some crystalline silicates containing calcium.— J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, N 20, p. 5437—5438.

King E. G., Barany R., Weller W. W., Pankratz L. B. Thermodynamic properties of forsterite and serpentine.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1967, N 6962. 18 p.

King E. G., Ferrante M. J., Pankratz L. B. Thermodynamic data for $Mg(OH)_2$ (brucite).— U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1975, N 8041. 13 p.
King E. G., Weller W. W. Low-temperature heat capacities and entropies at 298.15 K of diaspore, kaolinite, dickite, and halloysite.— U. S. Bur Mines Rept. Inv., 1961, N 5810. 8 p.
King E. G., Weller W. W. Low-temperature heat capacities and entropies at 298.15 K of goethite, and pyrophyllite.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1970, N 7369. 6 p.
Kitahara S., Kennedy G. C. The quartz-coesite transition.— J. Geophys. Res., 1964, v. 69, N 24, p. 5395—5400.
Kittrick J. A. Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements.— Amer. Miner., 1966, v. 51, N 9—10, p. 1457—1466.
Kittrick J. A. Precipitation of kaolinite at 25°C and 1 atmosphere.— Clays Clay Minerals, 1970, v. 18, N 5, p. 261—267.
Koishi Y., Gillies D. C. Lattice parameters of talc as measured by a back-reflection pseudo-Kossel technique.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 1—2, p. 211—214.
Koons P. O. An experimental investigation of the behavior of amphibole in the system $Na_2O—MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ at high pressures.— Contrib. Miner. Pertol., 1982, v. 79, N 3, p. 258—267.
Kracek F. C. Thermochemical properties of minerals.— In: Carnegie Inst. Wash. Year Book 52. Washington, D. C., 1953, p. 69—74.
Kracek F. C., Neuvonen K. J. Thermochemistry of plagioclase and alkali feldspars.— Amer. J. Sci., 1952, Bowen vol., pt. 1, p. 293—318.
Krupka K. M., Kerrick D. M., Robie R. A. Heat capacities of synthetic orthoenstatite and natural anthophyllite from 5 to 1000 K.— EOS, 1979, v. 60, N 18, p. 405.
Krupka K. M., Kerrick D. M., Robie R. A. Heat capacities from 5 to 1000K for natural diopside, wollastonite and orthoenstatite.— EOS, 1980, v. 61, N 17, p. 407.
Krupka K. M., Robie R. A., Hemingway B. S. The heat capacities of corundum, periclase, anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$ glass, muscovite, pyrophyllite, $KAlSi_3O_8$ glass, grossular and $NaAlSi_3O_8$ glass between 350 and 1000 K.— EOS, 1977, v. 58, p. 523.
Krupka K. M., Robie R. A., Hemingway B. S. High-temperature heat capacities of corundum, periclase, anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$ glass, muscovite, pyrophyllite, $KAlSi_3O_8$ glass, grossular and $NaAlSi_3O_8$ glass.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 1—2, p. 86—101.
Langmuir D. Stabilities carbonate in the system $MgO—CO_2—H_2O$.— J. Geol., 1965, v. 73, N 6, p. 730—754.
Leistner H., Chatterjee N. D. Wasserhaltige Minerale im System $CaSiO_3$—$Al_2O_3—H_2O$: Rosenhanit $Ca_3Si_3O_8(OH)_2$, Vuagnatit $CaAlSiO_4(OH)$ und Chantalit $CaAl_2SiO_4(OH)_4$.— Fortschr. Miner., 1978, v. 56, N 1, p. 79—80.
Leliwa-Kapystynski J., Bakum-Czubarow N. Influence of material parameters on solid—solid phase transitions: its implications for the minerals of the earth's mantle.— Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. terre, 1978 (1979), v. 26, N 3—4, p. 127—138.
Leung P. K., Quon D. The use of dual linear programming in formulating approximating by using the Chebyshev criterion.— A. I. Ch. E. Journal, 1966, v. 12, N 3, p. 596—598.
Levien L., Weidner D. J., Prewitt C. T. Elasticity of diopside.— Phys. Chem. Minerals, 1979, v. 4, N 2, p. 105—113.
Liou J. G. P—T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite, and related minerals in the system $CaAl_2Si_2O_8—SiO_2—H_2O$.— J. Petrol., 1971a, v. 12, N 2, p. 379—411.
Liou J. G. Synthesis and stability relations of prehnite, $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$.— Amer. Miner., 1971b, v. 56, N 3—4, p. 507—532.
Liou J. G. Analcime equilibria.— Lithos, 1971c, v. 4, N 4, p. 389—403.
Lo H. J. The stability of epistilbite and its bearing on the zeolite facies.— Proc. Geol. Soc. China, 1978, N 21, p. 25—33.

Ludington S. Thermodynamics of melting of anorthite deduced from phase equilibria studies.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 1—2, p. 77—85.
MacDonald G. J. F. Quartz-coesite stability relations at high temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1956, v. 254, N 12, p. 713—721.
Maier C. G., Kelley K. K. An equation for the representation of high temperature heat content data.— J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, N 8, p. 3243—3246.
Marc R., Simek A. Über die thermische Dissoziation des Magnesiumkarbonats.— Z. anorg. allg. Chem., 1913, v. 82, N 1, p. 17—49.
Martens R., Rosenhauer M., Gehlen K. Kompressibilitäten von Carbonaten: eine neue Meßmetode.— Fortschr. Miner., 1979, v. 57,N 1, p. 96—97.
Matsushima S., Kennedy G. C., Akella J., Haygarth J. A study of equilibrium relations in the system Al_2O_3—SiO_2—H_2O and Al_2O_3—H_2O.— Amer. J. Sci., 1967, v. 265, N 1, p. 28—44.
Metz P., Puhan D. Experimentalle Untersuchungen der Metamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten. I. Die Gleichgewichtsdaten der Reaction 3Dolomit + 4Quartz + $1H_2O$ = 1Talk + 3Calcit + $3CO_2$ für die Gesamtgasdrucke von 1000, 3000 and 5000 Bar.— Contrib. Miner. Petrol., 1970, v. 26, N 4, p. 302—314.
Mirwald P. W. A differential thermal analysis study of the high-temperature polymorphism of calcite at high pressure.— Contrib. Miner. Petrol., 1976, v. 59, N 1, p. 33—40.
Mirwald P. W. Determination of a high-temperature transition of calcite at 800°C and one bare CO_2 pressure.— N. Jb. Miner. Mh., 1979, N 7, p. 309—315.
Mirwald P. W., Getting I. C., Kennedy G. C. Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus.— J. Geophys. Res., 1975, v. 80, N 11, p. 1519—1525.
Mirwald P. W., Maresch W. V., Schreyer W. Der Wassergehalt von Mg-Cordierit zwischen 500 und 800°C sowie 0,5 und 11 K bar.— Fortschr. Miner., 1979, v. 57, N 1, p. 101—102.
Mirwald P. W., Massonne H.-J. Quartz-coesite transition and the comparative friction measurements in piston-cylinder apparatus using talc-alsimag-glass (TAG) and NaCl high pressure cells: A discussion.— N. Jb. Miner. Mh., 1980a, N 10, p. 469—477.
Mirwald P. W., Massonne H.-J. The low-high quartz and quartz-coesite transition to the 40 kbar between 600 and 1600°C, and some reconnaissance data an the effect of $NaAlO_2$ component on the low-quartz-coesite transition.— J. Geophys. Res., 1980b, v. 85, N B 12, p. 6983—6990.
Mukaibo T., Takahashi Y., Yamada K. The heat capacity and the heat of dehydration of the hydrated aluminas.— In: Proceding of the First International Conference on Calorimetry and Thermodynamics. Warszawa: PWN, 1969, p. 375—380.
Navrotsky A. Progress and new directions in high temperature calorimetry.— Phys. Chem. Minerals, 1977, v. 2, N 1—2, p. 89—109.
Navrotsky A. Calorimetry: its application to petrology.— In: Annu. Rev. Earth and Planet. Sci. V. 7. Palo Alto, 1979, p. 93—115.
Navrotsky A., Coons W. E. Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, N 10, p. 1281—1288.
Navrotsky A., Hon R., Weill D. F., Henry D. J. Thermochemistry of glasses and liquids in the systems $CaMgSi_2O_6$—$CaAl_2Si_2O_8$—$NaAlSi_3O_8$, SiO_2—$CaAl_2Si_2O_8$—$NaAlSi_3O_8$ and SiO_2—Al_2O_3—CaO—Na_2O.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, N 10, p. 1409—1423.
Neuhaus A., Heide H. Hydrothermaluntersuchungen im System Al_2O_3—H_2O. (1). Zustandsgrenzen und Stabilitätsverhälthisse von Böhmit, Diaspor und Korund im Druckbereich >50 Bar.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1965, v. 42, N 5, p. 167—184.
Neuvonen K. J. Thermochemical investigation of the akermanite-gehlenite series.— Comm. Geol. Finlande Bull., 1952, N 158, p. 50.

Newton R. C. Thermal stability of zoisite.— J. Geol., 1965, v. 73, N 3, p. 431—441.

Newton R. C. Some calc-silicate equilibrium relations.— Amer. J. Sci., 1966, v. 264, N 3, p. 204—223.

Newton R. C., Charlu T. V., Kleppa O. J. A calorimetrie investigation of the stability of anhydrous magnesium cordierite with application to granulite facies metamorphism.— Contrib. Miner. Petrol., 1974, v. 44, N 4, p. 295—311.

Newton R. C., Charlu T. V., Kleppa O. J. Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, N 3, p. 369—377.

Newton R.C., Charlu T. V., Kleppa O. J. Thermochemistry of the high structural state plagioclase.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, N 7, p. 933—941.

Newton R. C., Kennedy G. C. Some equilibrium reactions in the join $CaAl_2Si_2O_8—H_2O$.— J. Geophys. Res., 1963, v. 68, N 10, p. 2967—2985.

Newton R. C., Sharp W. E. Stability of forsterite + CO_2 and its bearing on the role of CO_2 in the mantle.— Earth Planet. Sci. Lett., 1975, v. 26, N 2, p. 139—144.

Newton R. C., Thompson A. B., Krupka K. M. Heat capacity of synthetic $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ from 350 to 1000 K and the entropy of pyrope.— EOS, 1977, v. 58, p. 523.

Newton R. C., Wood B. J., Kleppa O. J. Thermochemistry of silicate solid solutions.— Bull. Miner., 1981, v. 104, N 2—3, p. 162—171.

Nicholls J., Carmichael I. S. E. The equilibration temperature and pressure of various lava types with spinel- and garnet-peridotite.— Amer. Miner., 1972, v. 57, N 5—6, p. 941—959.

Nitsch K.-H. Die Stabilität von Lawsonit.— Naturwissenschaften, 1968, v. 55, N 8, p. 388.

Nitsch K.-H. Neue Erkentnisse zur Stabilität von Lawsonit.— Fortschr. Miner., 1973, v. 51, N 1, p. 34—35.

Nitsch K.-H., Staufenberg H., Storre B. Zur Stabilität von Zoisit in $H_2O—CO_2$—Gasgemischen.— Fortschr. Miner., 1980, v. 58, N 1, p. 100—101.

Nitsch K.-H., Storre B. Zur Stabilität von Margarit in $H_2O—CO_2$— Gasgemischen.— Fortschr. Miner., 1972, v. 50, N 1, p. 71—73.

Okamura F. P., Ghose S., Ohashi H. Structure and crystal chemistry of calcium Tschermak's pyroxene $CaAlAlSiO_6$.— Amer. Miner., 1974, v. 59, N 5—6, p. 549—557.

Olesch M. Obere thermische Stabilität von Vesuvian (Idocras) bis 2 Kbar und Vesuvian + Quarz bis 5 Kbar im System $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$.—Fortschr. Miner., 1978, v. 56, N 1, p. 99.

Orville P. M., Greenwood H. J. Determination of the ΔH of reaction from experimental pressure-temperature curves.— Amer. J. Sci., 1965, v. 263, N 6, p. 678—683.

Osborn E. F., Schairer J. F. The ternary system pseudowollastonite-akermanite-gehlenite.— Amer. J. Sci., 1941, v. 239, p. 715—763.

Oterdoom W. H. Tremolite- and diopside-bearing serpentine assemblages in the $CaO—MgO—SiO_2—H_2O$ multisystem.— Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., 1978, v. 58, N 1/2, p. 127—138.

Pankratz L. B. High-temperature heat contents and entropies of muscovite and dehydrated muscovite.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1964, N 6371. 6 p.

Pankratz L. B. High—temperature heat contents and entropies of dehydrated analcime, kaliophillite and leucite.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1968, N 7073. 8 p.

Pankratz L. B., Kelley K. K. High-temperature heat contents and entropies of akermanite, cordierite, gehlenite, and merwinite.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1964, N 6555. 7 p.

Parker V. B., Wagman D. D., Evans W. H. Selected values of chemical thermodynamic properties.— U. S. NBS, Techn. Note, 1971, N 270—6. 119 p.

Parks G. A. Free energy of formation and aqueous solubilities of aluminum hydroxides, and oxide hydroxide at 25°C.— Amer. Miner., 1972, v. 57, N 7—8, p. 1163—1189.

Perkins D., III, Essene E. J., Westrum E. F., Jr. Application of new thermodynamic data to grossular phase relatins.— Contrib. Miner. Petrol., 1977, v. 64, N 2, p. 137—149.

Perkins D., III, Essene E. J., Westrum E. F., Jr., Wall V. J. New thermodynamic data for diaspore and their application to the system Al_2O_3—SiO_2—H_2O.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 9—10, p. 1080—1090.

Perkins D., III, Westrum E. F., Jr., Essene E. J. The thermodynamic properties and phase relations of some minerals in the system CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, N 1, p. 61—84.

Pigage L. C., Greenwood H. J. Internally consistent estimates of pressure and temperature: the staurolite problem.— Amer. J. Sci., 1982, v. 282, N 7, p. 943—969.

Pistorius C. W. F. T. Thermal decomposition of portlandite and xonotlite to high pressure and temperature.— Amer. J. Sci., 1963, v. 261, N 1, p. 79—87.

Pistorius C. W. F. T., Kennedy G. C. Stability relations grossularite and hydrogrossularite at high temperatures, and pressures.— Amer. J. Sci., 1960, v. 258, N 4, p. 247—257.

Polzer W. L., Hem J. D. The dissolution of kaolinite.— J. Geophys. Res., 1965, v. 70, N 24, p. 6233—6240.

Robie R. A., Bethke P. M., Beardsley K. M. Selected X-ray crystallographie data molar volumes and densities of minerals, and related substances.— Geol. Surv. Bull., 1967, N 1248. 87 p.

Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K, and 1 bar (10^5 Pascals) pressure, and at higher temperatures.— Geol. Surv. Bull., 1978, N 1452. 456 p.

Robie R. A., Hemingway B. S., Wilson W. H. The heat capacities of calorimetry conference copper and of muscovite $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$, pyrophyllite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, and illite $K_3(Al_7Mg)(Si_{14}Al_2)O_{40}(OH)_8$ between 15, and 375 K, and their standard entropies at 298.15 K.— J. Res. U. S. Geol. Surv., 1976, v. 4, N 6, p. 631—644.

Robie R. A., Hemingway B. S., Wilson W. H. Low-temperature heat capacities and entropies of feldspar glasses, and of anorthite.— Amer. Miner., 1978, v. 63, N 1—2, p. 109—123.

Robie R. A., Stout J. W. Heat capacity from 12 to 305 K and entropy of talc, and tremolite.— J. Phys. Chem., 1963, v. 67, N 11, p. 2252—2256.

Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K (25°C) at one atmosphere (1.013 bars) pressure and higher temperatures.— Geol. Surv. Bull., 1968, N 1259. 256 p.

Rothbauer V. R., Zigan F., O'Daniel H. Verfeinerung der Structur des Bayerites, $Al(OH)_3$, Einschlisslich eines Vorschlags für die H-Positionen.— Z. Kristallogr., 1967, N 125, p. 317—331.

Roy R., Osborn E. F. The system Al_2O_3—SiO_2—H_2O.— Amer. Miner., 1954, v. 39, N 11—12, p. 853—886.

Sadiq M., Lindsay W. L. Selection of standard free energies of formation for use in soil chemistry.— Colorado State University, Techn. Bull., 1979, N 134, p. 1074.

Sadiq M., Lindsay W. L. Standard free energy fo formation fo some chemical species: discrepancies and selections.— Arabian J. Sci., 1981, v. 6, N 2, p. 95—104.

Salje E., Werneke Chr. The phase equilibrium between sillimanite and andalusite as determined from lattice vibrations.— Contrib. Miner. Petrol., 1982, v. 79, N 1, p. 56—67.

Sand L. B., Roy R., Osborn E. F. Stability relations fo some minerals in the Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O system.— Econ. Geol., 1957, v. 52, N 2, p. 169—180.

Schiffman P., Liou J. G. Synthesis and stability relations of Mg—Al pumpellyite, $Ca_4Al_5MgSi_6O_{21}(OH)_7$.— J. Petrol., 1980, v. 21, N 3, p. 441—474.

Schmid R., Gressey G., Wood B. J. Experimental determination of univariant equilibria using divariant solid-solution assemblages.— Amer. Miner., 1978, v. 63, N 5—6, p. 511—515.
Schmid R., Wood B. J. Phase relationships in granulitic metapelites from the Ivrea-Verbano zone (Northern Italy).— Contrib. Miner. Petrol., 1976, v. 54, N 4, p. 255—279.
Schreyer W., Yoder H. S. The system Mg-cordierite and related rocks.— N. Jb. Miner. Abh., 1964, v. 101, N 3, p. 221—342.
Seifert F. Low-temperature compatibility relations of cordierite in haplopelites of system K_2O—MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O.— J. Petrol., 1970, v. 11, N 1, p. 73—99.
Shearer J. A., Kleppa O. J. The enthalpies of formation of $MgAl_2O_4$, $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 and Al_2SiO_5 by oxide melt solution calorimetry.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, N 4, p. 1073—1078.
Shoji T. Phase relations in the system CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O.— J. Miner. Soc. Japan, 1974, v. 12, N 1, p. 1—15.
Shomate C. H. High-temperature heat contents of magnesium nitrate, calcium nitrate and barium nitrate.— J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, N 6, p. 928—929.
Shomate C. H., Cook O. A. Low-temperature heat capacities and high-temperature heat contents of $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ and $Al_2O_3 \cdot H_2O$.— J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, N 11, p. 2140—2142.
Simmons G., Bell W. F. Comparison of state and dynamic measurements of compressibility of rocks.— J. Geophys. Res., 1965, v. 70, N 22, p. 5649—5656.
Skippen G. B. Experimental data for reactions in siliceous marbles.— J. Geol., 1971, v. 79, N 4, p. 457—481.
Slaughter J., Kerrick D. M., Wall V. J. Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO—MgO—SiO_2—H_2O—CO_2.— Amer. J. Sci., 1975, v. 275, N 2, p. 143—163.
Sommerfeld R. A. A critical evaluation of the heats of formation of zoisite, muscovite, anorthite and orthoclase.— J. Geol., 1967, v. 75, N 4, p. 477—488.
Staudigel H., Schreyer W. The upper thermal stability of clinochlore, $Mg_5AlAlSi_3O_{10}(OH)_8$ at 10—35 kb P_{H_2O}.— Contrib. Miner. Petrol., 1977, v. 61, N 2, p. 187—198.
Stavely L. A. K., Linford R. G. The heat capacity and entropy of calcite, and aragonite, and their interpretation.— J. Chem. Thermodynamics, 1969, v. 1, N 1, p. 1—11.
Storre B. Stabilitätsbedingungen Grossular-führender Paragenesen im System CaO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2—H_2O.— Contrib. Miner. Petrol., 1970, v. 29, N 2, p. 145—162.
Storre B., Johannes W., Nitsch K.-H. The stability of zoisite in H_2O—CO_2 mixtures.— N. Jb. Miner. Mh., 1982, N 9, p. 395—406.
Storre B., Nitsch K.-H. Die Reaction 2Zoisit + $1CO_2$ = 3Anorthit + 1Calcit + $1H_2O$.— Contrib. Miner. Petrol., 1972, v. 35, N 1, p. 1—10.
Storre B., Nitsch K.-H. The upper stability of margarite in the presence of quartz.— Naturwissenschaften, 1973, v. 60, N 3, p. 152.
Storre B., Nitsch K.-H. Zur Stabilität von Margarit im System CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O.— Contrib. Miner. Petrol., 1974, v. 43, N 1, p. 1—24.
Stout J. W., Robie R. A. Heat capacity from 11 to 300 K, entropy and heat of formation of dolomite.— J. Phys. Chem., 1963, v. 67, N 11, p. 2248—2252.
Stull D. R., Prophet H. JANAF thermochemical tables. Second edition.— U. S. Dep. Commerce NBS, Nat. Stand. Ref. Data Ser., 1971, N 37. 1141 p.
Sueno S., Cameron M., Papike J. J., Prewitt C. T. The high temperature crystal chemistry of tremolite.— Amer. Miner., 1973, v. 58, N 7—8, p. 649—664.
Takahashi T. Factors influencing pressures in multianvil devices.— In: High-pressure Measurements. London: Butterworks, 1963, p. 240—245.
Takeda H., Morosin B. Comparison of observed and predicted structural para-

meters of mica at high temperature.— Acta Crystallogr., 1975, v. B31, N 10, p. 2444—2452.
Takeuchi Y., Mazzi F., Galli F. The crystal structure of wairakite.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 9—10, p. 993—1001.
Taylor D. The thermal expansion behavior of the framework silicates.— Mineral. Mag., 1972, v. 38, N 297, p. 593—604.
Taylor L. A., Bell P. M. Thermal expansion of pyrophyllite.— In: Carnegie Inst. Wash. Year Book 69—70, Washington, D. C., 1971, p. 193—194.
Taylor K., Wells I. S. Studies of heat of solution of calcium and magnesium oxides and hydroxides.— J. Res. Nat. Bur. Stand., 1938, v. 21, p. 133—149.
Thompson A. B. A note on the kaolinite-pyrophyllite equilibrium.— Amer. J. Sci., 1970, v. 268, N 5, p. 454—458.
Thompson A. B. Analcime: free energy from hydrothermal data. Implications for phase equilibria and thermodynamic quantities for phases in $NaAlO_2$—SiO_2—H_2O.— Amer. Miner., 1973, v. 58, N 3—4, p. 277—286.
Thompson A. B. Gibbs energy of aluminous minerals.— Contrib. Miner. Petrol., 1974, v. 48, N 2, p. 123—137.
Thompson A. B. Calcite — andalusite — anorthite — quartz equilibria in H_2O—CO_2 mixtures.— In: Progress in experimental petrology/Ed. G. M. Biggar. Nat. Environ. Res. Counc. Publ. Ser. D, 1976, N 6.
Thompson A. B., Perkins D., III, Sonderegger U., Newton R. C. Heat capacities of synthetic $CaAl_2SiO_6$—$CaMgSi_2O_6$—$Mg_2Si_2O_6$ pyroxenes.— EOS, 1978, v. 59, N 7, p. 395.
Torgeson D. R., Sahama T. G. A hydrofluoric acid solution calorimeter and the determination of the heat of formation of Mg_2SiO_4, $MgSiO_3$, and $CaSiO_3$.— J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, N 6, p. 2156—2160.
Tremaune P. R., Von Massow R., Shierman G. R. A calculation of Gibbs free energy for ferrous ions and the solubility of magnetite in H_2O and D_2O to 300°C.— Thermochimica Acta, 1977, v. 19, N 3, p. 287—300.
Ulbrich H. H., Merino E. An examination of standard enthalpies of selected minerals in the system SiO_2—Al_2O_3—Na_2O—K_2O—H_2O.— Amer. J. Sci., 1974, v. 274, N 5, p. 510—542.
Vaidya S. N., Bailey S., Pasternack I., Kennedy G. C. Compressibility of fifteen minerals to 45 kilobars.— J. Geophys. Res., 1973, v. 78, N 29, p. 6893—6898.
Velde B. Upper stability of muscovite.— Amer. Miner., 1966, v. 51, N 5—6, p. 924—929.
Velde B. The stability and natural occurence of margarite.— Miner. Mag., 1971, v. 38, N 9, p. 317—323.
Velde B., Kornprobst J. Stability des silicates d'alumina hydrates.— Contrib. Miner. Petrol., 1969, v. 21, N 1, p. 63—74.
Voigt R., Seifert K.-F., Neuhaus A. Ein Beitrag zum System Al_2O_3—H_2O unter hohen Drücken.— N. Jb. Miner. Mh., 1977, N 5, p. 238—240.
Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B. a. o. Selected values of chemical thermodynamic properties. U. S. Dep. Commerce NBS Techn. Note, 1981, N 270—8. 134 p.
Wagman D. D., Garvin D., Parker V. B. a. o. New development in the evaluation of thermochemical data.— U. S. Dep. Commerce Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1980, N 572, p. 53—55.
Wagman D. D., Garvin D., Parker V. B. a. o. Handling and evaluation of large networks of thermochemical data.— In: Proc. Int. CODATA Conf. 1981, 7th (Data Sci. Technol.), 1981, p. 361—368.
Wagman D. D., Schumm R. H., Parker V. B. A computer-assisted evaluation of the thermochemical data of the compounds of thorium.— U. S. NTIS, PB Rep, 1977, PB-273171. 94 p.
Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of mullite, andalusite, kyanite and sillimanite.— Amer. Miner., 1965, v. 50, N 1—2, p. 186—195.
Waldbaum D. R. The configurational entropies of $Ca_2MgSi_2O_7$—$Ca_2SiAl_2O_7$ melilites and related minerals.— Contrib. Miner. Petrol., 1973, v. 39, N 1, p. 33—54.

Waldbaum D. R., Robie R. A. Calorimetric investigation of Na—K mixing and polymorphism in the alkali feldspars.—Z. Kristallogr., 1971, v. 134, N 5/6, p. 381—420.

Waldbaum D. R., Thompson J. B. Mixing properties of sanidine crystalline solutions. II. Calculations based on volume data.— Amer. Miner., 1968, v. 53, N 11—12, p. 2000—2017.

Wall V. J., Essene E. Subsolidus equilibria in $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$.— GSAAP, 1972, v. 4, p. 700.

Walther J. V., Helgeson H. C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz, and its polymorphs at high pressures, and temperatures.— Amer. J. Sci., 1977, v. 277, N 5, p. 1315—1351.

Weaver J. S., Chipman D. W., Takahashi T. Comparison between thermochemical and phase stability data for the quartz-coesite-stishovite transformations.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 5—6, p. 606—614.

Weaver J. S., Takahashi T., Bassett W. A. Thermal expansion of stishovite.— EOS, 1973, v. 54, N 4, p. 475.

Weber J. N. Dehydration of diaspore at water pressures from 15 to 15000 psi.— Amer. Miner., 1966, v. 51, N 1—2, p. 235—238.

Weeks W. F. A thermochemical study of equilibrium relations during metamorphism of siliceous carbonate rocks.— J. Geol., 1956, v. 64, N 3, p. 245—270.

Weller W. W., Kelley K. K. Low-temperature heat capacities and entropies at 298.15 K of akermanite, cordierite, gehlenite, and merwinite.— U. S. Bur. Mines Rept. Inv., 1963, N 6343. 7 p.

Wells P. R. A. Late archean metamorphism in the Buksefjorden region, Southwest Greenland.— Contrib. Miner. Petrol., 1976, v. 56, N 5, p. 229—242.

Wendlandt R. F., Eggler D. H. Stability of sanidine + forsterite and its bearing on the genesis of potassic magmas, and the distribution of potassium on the upper mantle.— Earth Planet. Sci. Lett., 1980a, v. 51, N 1, p. 215—220.

Wendlandt R. F., Eggler D. H. The origins of potassic magmas. II. Stability of phlogopite in natural spinel lherzolite and in the system $KAlSiO_4$—$MgO—SiO_2—H_2O—CO_2$ at high pressures and high temperatures.— Amer. J. Sci., 1980b, v. 280, N 5, p. 421—458.

Westrich H. R., Holloway J. R. Experimental dehydration of pargasite and calculation of its entropy and Gibbs energy.— Amer. J. Sci., 1981, v. 281, N 7, p. 922—934.

Westrum E. F., Jr., Essene E., Perkins D., III. Thermophysical properties of the garnet, grossular: $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$.— J. Chem. Thermodynamics, 1979, v. 11, N 1, p. 57—66.

White W. B. Numerical determination of chemical equilibrium and the partitioning of free energy.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, N 11, p. 4171—4175.

White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B. Chemical equilibria in complex mixtures.— J. Chem. Phys., 1958, v. 28, N 5, p. 751—755.

White W. P. Silicate specific heats, second series.— Amer. J. Sci., 1919, v. 47, N 1, p. 1—43.

Windom K. E., Boettcher A. L. The effect of reduced activity of anorthite on the reaction grossular + quartz = anorthite + wollastonite: a model for plagioclase in the earth's lower crust and upper mantle.— Amer. Miner., 1976, v. 61, N 9—10, p. 889—896.

Winter J. K., Ghose S. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs.— Amer. Miner., 1979, v. 64, N 5—6, p. 573—586.

Wood B. J. The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet.— Contrib. Miner. Petrol., 1974, v. 46, N 1, p. 1—15.

Wood B. J. Reaction involving anorthite and $CaAl_2SiO_6$ pyroxenes at high pressures.— Amer. J. Sci., 1978, v. 278, N 4, p. 930—942.

Wood B. J., Holland T. J. B., Newton R. C., Kleppa O. J. Thermochemistry of jadeite-diopside pyroxenes.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, N 9, p. 1363—1371.

Wood B. J., Kleppa O. J. Thermochemistry of forsterite-fayalite olivine solutions.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, N 4, p. 529—534.

Yoder H. S., Jr. High-low quartz inversion up to 10 000 bars.—EOS, 1950, v. 31, N 6, p. 827—835.

Yoder H. S., Jr., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites.— Geochim. et Cosmochim. Acta., 1955, v. 8, N 5—6, p. 225—280.

Yoder H. S., Jr., Weir C. E. Change of free energy with pressure of the reaction nepheline + albite = 2jadeite.— Amer. J. Sci., 1951, v. 249, N 9, p. 683—694.

Zen E-an. Free energy of formation of pyrophyllite from hydrothermal data: values, discrepancies and implications.— Amer. Miner., 1969, v. 54, N 11—12, p. 1592—1606.

Zen E-an. Comments on the thermodynamic constants and hydrothermal stability relations of anthophyllite.— Amer. J. Sci., 1971, v. 270, N 2, p. 136—150.

Zen E-an. Gibbs free energy, enthalpy and entropy of ten rock-forming minerals: calculations, discrepancies, implications.— Amer. Miner., 1972, v. 57, N 3—4, p. 524—553.

Zen E-an. Thermodynamics parameters of minerals from oxygenbuffered hydrothermal equilibrium data: method and application to annite, and almandine.— Contrib. Miner. Petrol., 1973, v. 38, N 1, p. 65—80.

Zen E-an. The phase-equilibrium calorimeter, the petrogenetic grid and a tyanny of numbers.— Amer. Miner., 1977, v. 62, N 3—4, p. 189—205.

Zen E-an, Chernosky J. V., Jr. Correlated free energy values of anthophyllite, brucite, clinochrisotile, enstatite, forsterite, quartz and talc.— Amer. Miner., 1976, v. 61, N 11—12, p. 1156—1166.

Ziegenbein D., Johannes W. Wollastonitbildung aus Quarz und Calcit bei $P_f = 2$, 4 und 6 Kb.— Fortschr. Miner., 1974, v. 52, N 2, p. 77—79.

Zimmerman H. D. Equilibrium conditions of the calcite/aragonite reaction between 150°C and 350°C.— Nature Phys. Sci., 1971, v. 231, N 26, p. 203—204.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора 3
Предисловие 4

Глава 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ НА ЭВМ

§ 1. Условия равновесия в гетерогенных мультисистемах 6
§ 2. Выпуклость приведенного изобарно-изотермического потенциала с асимметричной шкалой отсчета термодинамических характеристик индивидуальных веществ 13
§ 3. О некоторых ошибках физико-химического моделирования на ЭВМ 16

Глава 2

МОДЕЛЬ ОПТИМАЛЬНОГО СОГЛАСОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

§ 1. Проблема входной термодинамической информации в физико-химическом моделировании на ЭВМ 26
2. Методы термодинамической обработки экспериментальных равновесных данных в геохимии и петрологии 31
§ 3. Системы согласованных термодинамических величин — принципы построения 35
§ 4. О выборе критерия согласования 46
§ 5. Математическая и термодинамическая постановка задачи согласования термодинамических свойств минералов 53
§ 6. Ошибки термодинамических свойств минералов в эволюционной системе согласования 66
§ 7. Общая стратегия процедуры согласования термодинамических свойств минералов по данным экспериментальной петрологии и термохимии 76

Глава 3

КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПТИМАЛЬНОЕ СОГЛАСОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_2O—K_2O—H_2O—CO_2

§ 1. Ключевые и базисные термодинамические величины 82
§ 2. Система SiO_2—Al_2O_3—H_2O. Оптимальные термодинамические свойства диаспора, пирофиллита и каолинита 105
§ 3. Система SiO_2—Al_2O_3—CaO—H_2O—CO_2. Оптимальные термодинамические свойства анортита, геленита, гроссуляра, волластонита, Са-чермакита и цоизита 118
§ 4. Оптимальные термодинамические данные и другие системы согласованных термодинамических величин — сопоставление с петрологическим экспериментом 148

Заключение 160
Литература 162