

Д. С. Коржинский

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИЗА
ПАРАГЕНЕЗИСОВ
МИНЕРАЛОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Д. С. Коржинский

552.16:549

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИЗА
ПАРАГЕНЕЗИСОВ
МИНЕРАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1973

593

Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во «Наука», 1973 г.

Книга представляет значительно дополненное и переработанное издание предыдущей книги автора «Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов» (1957 г.), которая была издана также на английском, французском и японском языках. Глава I посвящена термодинамическим основам анализа парагенезисов минералов, в особенности введенным автором понятиям открытых систем с вполне подвижными компонентами. Она дополнена данными об активности, фугитивности, кислотно-основном взаимодействии компонентов, термодинамических потенциалах систем с извне заданной кислотностью и окислительном потенциале. Глава II излагает графические методы изображения составов и их проективные преобразования. В главе III исследуется связь между минеральным и химическим составом при постоянных внешних условиях на основе правила фаз Гиббса. В главе IV рассматривается зависимость минерального состава от внешних условий, излагаются методы построения многоочковых диаграмм минеральных равновесий в зависимости от интенсивных параметров, особенно от химических потенциалов двух вполне подвижных компонентов. В главе V излагается развитая автором теория экстремальных состояний минеральных систем (не затрагивавшаяся в предыдущем издании). В главе VI рассмотрено значение анализа парагенезиса минералов для решения петрологических проблем. Книга рассчитана на исследователей, интересующихся вопросами физико-химической петрологии и минералогии. Библ. 137 назв. Илл. 111.



К 0292-0083
042(02)-73 566-73

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- $a, b, \dots, e, f, \dots, k$, — компоненты, большей частью a, \dots, e — инертные компоненты, f, \dots, k — вполне подвижные.
- c_i — концентрация компонента i .
- D — определитель (детерминант).
- d — дифференциал.
- E — окислительный потенциал.
- e^- — электрон.
- F — изотермо-изохорный термодинамический потенциал;
- \bar{F} — число Фарадея.
- f — фугитивность.
- f_{ex}, f_{in} — число экстенсивных и интенсивных факторов равновесия.
- G — изотермо-изобарный термодинамический потенциал (потенциал Гиббса).
- H — изобарно-изоэнтропический термодинамический потенциал (Этталяпия).
- K — константа равновесия реакции.
- k, k_i, k_m — число компонентов, число инертных, число вполне подвижных компонентов.
- L — проективная координата (в гл. V).
- l — жидкое состояние.
- \ln, \lg — натуральный и десятичный логарифмы.
- m — масса.
- U_m, F_m, H_m, G_m — термодинамические потенциалы систем с вполне подвижными компонентами.
- N_i — мольное количество компонента.
- n — число степеней свобод.
- p — давление.
- pH — показатель кислотности раствора.
- q — число линейно-связанных экстенсивных параметров (гл. V).
- r — число фаз (в правиле фаз); ранг определителя или матрицы (в гл. V).
- S, \bar{S}_i — энтропия; парциальная энтропия компонента i .
- s — кристаллическое состояние.
- T — абсолютная температура; температура.
- t_1, \dots, t_{k+2} — обобщенные интенсивные факторы равновесия системы ряда $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$.

- U — внутренняя энергия системы.
 V, \bar{V}_i — объем системы; парциальный объем компонента i .
 x_1, \dots, x_{k+2} — обобщенные экстенсивные факторы состояния системы ряда S, V, N_i, \dots, N_k ; X^0 — для системы в целом; X^r — для фазы r .
 x_i — мольная доля компонента i .
 W — обобщенный термодинамический потенциал.
 α_i — активность компонента i .
 β — степень диссоциации (ионизации) электролита в растворе.
 γ — коэффициент активности; числовой коэффициент.
 γ^s — валовой коэффициент активности.
 δ — степень восстановления; миноры определителя (в гл. V).
 ∂/∂ — частная производная.
 μ — химический потенциал.
 $[i]$ — активность компонента i .

Данная книга возникла в результате переработки и существенного дополнения книги автора: «Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов» (1957).

Парагенезис минералов понимается как закономерное, повторяющееся в определенных геологических условиях сонахождение минералов в тесном соприкосновении друг с другом. Таков, например, парагенезис одновременно образующихся минералов, представляющих продукт одной и той же стадии минералообразования. Под парагенезисом, в широком смысле слова, понимают также сонахождение минералов с продуктами их последующего разложения. В этой книге парагенезис минералов будет применяться в более узком значении — равновесный парагенезис, т. е. как ассоциация сосуществующих взаимно равновесных минералов. В такую ассоциацию могут включаться не только одновременно возникшие минералы, но и те из ранее образованных минералов, которые сосуществуют в равновесии с данными. Для краткости в этой книге такой равновесный парагенезис мы будем обозначать просто как парагенезис.

Задачей анализа парагенезисов минералов («парагенетического анализа»), или, точнее, физико-химического анализа парагенетических соотношений минералов, является изучение природных парагенезисов минералов с выявлением зависимости минерального состава горных пород и руд от различных физико-химических условий их формирования: химического состава исходной породы или магмы, температуры, давления, концентрации подвижных компонентов в воздействующих растворах и пр. Естественно, что для решения задач такого рода необходимо систематическое изучение большого каменного материала при хорошей геологической основе.

Начало анализу парагенезисов минералов было положено В. М. Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1911), который показал, что минеральные ассоциации в контактовых роговиках района Осло подчиняются правилу фаз В. Гиббса (законом химического равновесия). П. Эскола в период 1915—1921 гг. разработал метод «минеральных фаций» (Eskola, 1924), т. е. метод упрощенного анализа природных минеральных парагенезисов, на основе диа-

грамм связи между химическим и минеральным составом. Метод минеральных фаций П. Эскола получил всеобщее признание и широкое распространение. Минеральные равновесия метаморфических горных пород рассматриваются П. Эскола как равновесия в закрытых системах, и только для воды сделано исключение. Основываясь на наблюдаемых закономерностях минеральных парагенезисов метаморфических горных пород, П. Эскола утверждает, что при метаморфизме «вода находится в избытке» как особая водная фаза (поровый раствор), т. е. воду он рассматривает как избыточный компонент, подобный кремнезему в кварцсодержащих породах. В зарубежной литературе о метаморфизме вплоть до последних сводок Ф. Тернера (Turner, 1968), Г. Рамберга (Ramberg, 1952), Т. Барта (Barth, 1952), Г. Винклера (1969) авторы по существу ограничиваются методом минеральных фаций П. Эскола с небольшими уточнениями.

Введение понятия о системах с вполне подвижными компонентами (Коржинский, 1936, 1) дало возможность значительно расширить метод анализа парагенезисов и распространить его на метасоматические и магматические образования, возникшие в условиях открытых систем. Это расширение метода первоначально было встречено с недоверием вследствие ранее широко распространенного среди геологов ошибочного убеждения, что правило фаз Гиббса и вообще учение о химическом равновесии применимо только к закрытым, но не к открытым системам.

Следует отметить, что в СССР развитие анализа парагенезисов было подготовлено работами Е. С. Федорова (о проекциях состава и о методах графического изображения связи между химическим составом минералов и их свойствами см., например, Е. С. Федоров, 1948), а также Н. С. Курнакова по физико-химическому анализу систем компонентов. Под влиянием этих работ развивалась в СССР физико-химическая петрология и, в частности, анализ парагенезисов.

Из ранних исследований по анализу парагенезисов минералов, кроме ряда работ автора этой книги, следует упомянуть работы М. Н. Годлевского (1938) и особенно В. С. Соболева (1949). Начиная с 50-х годов анализ парагенезисов получил в советской литературе широкое распространение. В настоящее время особое значение приобрели работы В. А. Жарикова (1968), А. А. Маракушева (1965, 1968) и Л. Л. Перчука (1970). В зарубежной литературе ведущее значение имели статьи Дж. Томпсона (Thompson, 1955, 1957) и его учеников.

Для установления количественного значения температуры, давления, концентраций подвижных компонентов в растворах, свойственных определенным минеральным фациям, необходимы сопоставление природных парагенезисов с экспериментально изученными системами, термодинамический расчет реакций, изучение флюидных включений в минералах и другие методы. Однако прежде всего должны быть установлены закономерности природных

парагенезисов минералов в их качественной зависимости от геологических условий. Методами решения этой первой задачи мы и ограничимся в этой книге.

Анализом парагенезисов минералов устанавливается зависимость минерального состава от активностей или химических потенциалов подвижных компонентов в воздействующих растворах. В некоторых случаях активность компонентов, в свою очередь, зависит от кислотности и окислительного потенциала раствора, что связано с явлениями ионизации компонентов в растворе. Соответствующие диаграммы минералообразования в зависимости от pH и Eh имеют большое значение в применении к процессам выветривания, седиментации, диагенеза, особенно благодаря прекрасному руководству Р. М. Гаррелса и С. Л. Крайста (Garrels, Christ, 1965). В применении к более высокотемпературным процессам использование таких диаграмм затруднено ненадежностью сведений о характере и степени ионизации компонентов в растворе. В этой книге мы ограничиваемся лишь вводными сведениями по этой интересной проблеме, требующей дальнейших исследований.

В основе анализа парагенезисов лежит представление о химическом равновесии. Поэтому мы прежде всего должны остановиться на основных положениях химической термодинамики, тем более, что в приложении к природным процессам особое значение имеют термодинамические соотношения в открытых системах, недостаточно освещаемые в большинстве руководств по термодинамике. Изучение природных открытых систем привело автора к некоторым необычным формулировкам и представлениям, как представление о системах с вполне подвижными компонентами и их термодинамических потенциалах.

При изложении методов графического изображения химических составов использованы понятия проективной геометрии, что придает различным методам изображения значительную общность.

Дальнейшее изложение методов анализа парагенезисов в существенной степени основано на собственных исследованиях автора, которые, начиная с 1932 г., в значительной мере были посвящены физико-химическому анализу процессов минералообразования. В данное издание включена новая глава об экстремальных составах минералов.

Выражаю большую благодарность проф. В. А. Жарикову и проф. И. А. Островскому, которые прочли книгу в рукописи и помогли мне в ее редактировании.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА
ПАРАГЕНЕЗИСОВ МИНЕРАЛОВ

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Анализ парагенезисов основан на применении к минеральным образованиям учения о термодинамическом равновесии. Поэтому необходимо остановиться на основных понятиях термодинамики и на выводе главных формул. В основу этого изложения положен метод Дж. В. Гиббса (1950), отличающийся исключительной логической стройностью. Одна из трудностей этого метода для геологов заключается в широком применении понятия химического потенциала компонента, которое не обладает такой наглядностью, как, например, понятие о концентрации компонента в растворе. Тем не менее при общем обсуждении вопросов химической термодинамики обойтись без понятия о химических потенциалах невозможно.

Вместе с тем наше изложение будет отличаться от обычного рядом особенностей, так как исследования в области физико-химического анализа процессов минералообразования приводят к расширению некоторых укоренившихся понятий термодинамики или к несколько необычной их трактовке.

При изучении метасоматических месторождений и попытках физико-химического моделирования процессов их образования у автора возникло представление о термодинамических системах с вполне подвижными компонентами и об особенностях применения к ним правила фаз с учетом дифференциальной подвижности компонентов (Коржинский, 1936₁). Эти представления легли в основу всех последующих петрологических исследований автора. Позднее мною были выведены термодинамические потенциалы этих систем с вполне подвижными компонентами (Коржинский, 1949₂).

Хотя эти представления находятся в полном соответствии с методом термодинамики Гиббса, они вызвали со стороны некоторых авторов горячие возражения, и по ним велись длительные дискуссии.

В первоначальных устных дискуссиях как геологами, так и физико-химиками выдвигалось возражение, что правило фаз применимо лишь к закрытым системам, в которых только и возмож-

но равновесие, а потому развиваемый мною метод анализа парагенезисов минералов природных открытых систем на основе правила фаз ошибочен. Так, классик физико-химической петрологии П. Ниггли писал: «Чтобы подчеркнуть, что данная смесь фаз должна быть чем-то замкнутой, на что не воздействуют никакие другие факторы, кроме тех, которые мы особо оговариваем, мы называем ее „системой“ (в физико-химическом смысле). Так как ни привнос вещества, ни вынос не может быть совмещен с замкнутостью (последняя здесь особо подчеркивается), каждая система характеризуется определенным валовым химическим составом» (Niggli, 1948, стр. 282). Однако правило фаз не учитывает ограниченность системы экстенсивными параметрами и потому в полном виде применимо как раз только к открытым системам: в закрытых системах число степеней свобод не может быть больше двух («теорема Дюгема»). Для обсуждения этих вопросов была организована публичная дискуссия с участием видных физико-химиков, которые поддержали меня в вопросе о применении правила фаз к открытым системам (Коржинский, 1960). В физико-химической литературе утверждение о том, что правило фаз применимо именно к открытым системам с возможностью компонентов, для которых независимым параметром является химический потенциал, а не их масса, высказано Л. С. Палатником и А. И. Ландау (1955). В иностранной литературе интересное обсуждение термодинамических моделей метаморфических реакций с участием подвижных летучих компонентов было дано Дж. Томпсоном (Thompson, 1955, 1959).

Другой особенностью нашего изложения будет широкое применение понятия об экстенсивных факторах равновесия. Дело в том, что в изложении Дж. Гиббса экстенсивным параметрам систем уделено недостаточное внимание. Например, количества (массы) фаз в качестве термодинамических параметров Дж. Гиббсом не рассматриваются. «При изучении различных гомогенных тел, могущих быть образованными из одной группы составных частей, удобно иметь термин, который относится только к составу и термодинамическому состоянию такого тела и для которого не имеет значения его величина или его форма. Мы можем назвать такие тела, поскольку они отличаются по состоянию и составу, „фазами рассматриваемого вещества“» (Гиббс, 1950, стр. 143). Эта традиция оказала влияние на последующих термодинамистов. При применении правила фаз имеются в виду только степени свободы в отношении интенсивных параметров при полном пренебрежении экстенсивными. Между тем вывод общего числа независимых параметров системы, интенсивных и экстенсивных, и использование его совместно с правилом фаз Гиббса (Коржинский, 1949_{1,2}) облегчают изучение и формулировку свойств термодинамических систем. Эта особенность изложения, насколько я могу судить, оригинальна и дает новые возможности. На этой основе нами выделены типы систем по набору факторов равновесия, что

имеет большое значение при анализе природных систем, обладающих различными условиями изменения.

Горячие дискуссии вызвало выделение мною систем с вполне подвижными компонентами, в число факторов равновесия которых входят химические потенциалы наиболее подвижных компонентов. В серии критических статей В. А. Николаева и А. В. Сторонкина главное возражение заключалось в том, что подвижность компонента означает лишь переменность его массы, и поэтому для любых систем независимыми параметрами являются массы всех компонентов. Рассматривая «подвижные» компоненты как компоненты с независимо изменяющейся массой в противоположность «инертным» компонентам с постоянной массой, они отрицают какие-либо различия между открытыми и закрытыми системами в отношении применения к ним правила фаз или выражения их термодинамических потенциалов. Представление же о системах с «вполне подвижными» компонентами, химические потенциалы (или другие интенсивные параметры) которых являются факторами равновесия системы, они считают лишенным физического смысла (Николаев, 1954, 1955_{1,2}, 1956_{1,2}; Сторонкин, 1956, 1960). В то время как А. В. Сторонкин не отрицает формальной правильности моего вывода термодинамических потенциалов систем с вполне подвижными компонентами, В. А. Николаев даже самые выражения предложенных мною потенциалов систем с вполне подвижными компонентами находит абсурдными, но это связано с очевидными ошибками в выкладках В. А. Николаева. В печати высказывалось даже такое крайнее мнение, что вообще факторами равновесия систем могут быть только интенсивные параметры (Александров, 1958; Коржинский, 1958₁).

К рассмотрению нашего спора была привлечена Комиссия по термодинамике Отделения химических наук АН СССР. Комиссия опубликовала свой вывод, в котором указывается, что предложенные мною функции действительно являются термодинамическими потенциалами систем, поставленных в указанные условия (Герасимов, 1959; Коржинский, 1960₂).

В критических статьях Д. Ф. Уэйла и В. С. Файфа утверждается, что предложенные мною новые термодинамические потенциалы систем излишни, так как термодинамические свойства открытых систем, например систем с мембранным равновесием, вполне анализируются традиционными методами термодинамики (Weil, Fyfe, 1964, 1967; Коржинский, 1965; Korzhinskii, 1966 — 1967). Но главная их критика направлена на трактовку правила фаз Гиббса в работах моих и Дж. Томпсона, на чем мы остановимся в дальнейшем.

В настоящее время в многочисленных исследованиях многих авторов по физико-химической петрологии представление о системах с вполне подвижными компонентами получило самое широкое применение.

Под системой в химической термодинамике понимается совокупность взаимодействующих между собой веществ, по тем или другим признакам однозначно выделенных из окружающей среды. В основном мы будем рассматривать простые системы, т. е. такие, состояние которых определяется тепловыми, механическими и химическими процессами, тогда как силы поверхностного натяжения, электрические, магнитные, гравитационные могут не приниматься во внимание. По соотношению с внешней средой различаются изолированные системы, которые при рассматриваемых процессах не могут изменять объем или обмениваться с внешней средой теплом или веществом; закрытые системы, в которых содержание составляющих их веществ постоянно; и открытые системы, в которых содержания некоторых веществ могут изменяться при соблюдении определенных условий.

Фазами системы называются ее однородные части, характеризующиеся для каждой фазы особой взаимосвязью свойств, т. е. особым уравнением состояния. Между разными фазами одной системы существуют поверхности раздела, благодаря чему в принципе они могут быть разделены механическими методами. Каждый из минералов, а также однородный расплав, газ или поровый раствор представляют особую фазу минеральной системы.

Размерные величины, при помощи которых может быть описано состояние системы в отдельно взятый момент, называются ее параметрами. Экстенсивными называются параметры, величины которых возрастают пропорционально с увеличением массы системы или фазы. Таковы масса, объем, энтропия, энтальпия (теплосодержание) системы или фазы. Интенсивными называются параметры, величины которых не зависят от размеров фаз, если только можно пренебречь поверхностными силами. Таковы температура, давление, концентрация и пр. К параметрам состояния не относятся теплота и работа, так как они характеризуют не состояние, а процессы изменения состояния.

Энтропия S — экстенсивная функция состояния системы. Она равна сумме приведенных количеств тепла, которое необходимо сообщить системе для приведения ее в данное состояние из кристаллического состояния при абсолютном нуле. Под приведенным количеством тепла подразумевается количество тепла Q , деленное на ту абсолютную температуру, при которой данное количество тепла было сообщено системе. Таким образом:

$$\Delta S = \sum \frac{Q}{T}. \quad (1)$$

Энтропия может возрастать также и без поглощения тепла извне, за счет уменьшения других (не тепловых) видов энергии системы при необратимых процессах (при реакциях между компонентами системы, растворении, диффузии и пр.).

Согласно первому принципу термодинамики, существует функция состояния системы, называемая внутренней энергией U , которая для простой изолированной системы постоянна. В простой закрытой системе приращение внутренней энергии равно сумме количеств теплоты, поглощенной системой, и механической работы W , произведенной внешними силами над системой:

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV,$$

где $W = -pdV$ — элементарная работа, p — давление, V — объем системы. Энергия системы зависит также от (мольных) количеств N_a, \dots, N_k компонентов в ней, так что полный дифференциал внутренней энергии в открытой системе равен:

$$dU = TdS - pdV + \mu_a dN_a + \dots + \mu_k dN_k, \quad (2)$$

причем согласно свойствам полного дифференциала:

$$T = \partial U / \partial S; \quad p = -\partial U / \partial V; \quad \mu_a = \partial U / \partial N_a; \dots; \mu_k = \partial U / \partial N_k, \quad (3)$$

где μ_a, \dots, μ_k — химические потенциалы компонентов a, \dots, k , которые, следовательно, представляют парциальные энергии компонентов.

ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

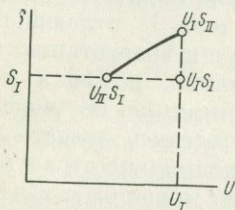
Согласно второму принципу термодинамики, природные процессы имеют направленность. Такие процессы, как превращение механической или химической энергии в теплоту или переход теплоты от более горячего к более холодному, могут совершаться самопроизвольно, т. е. являются естественными. Противоположные процессы, единственным результатом которых было бы полное превращение теплоты в работу или химическую энергию или переход теплоты от более холодного к более теплему телу, в природе не совершаются, так как они противоестественны. Если в системе протекли все возможные для нее естественные процессы, то никакие самопроизвольные макроскопические процессы в такой системе невозможны. Такое состояние системы является равновесным. В равновесных системах как предельный случай возможны лишь обратимые процессы, по отношению к которым система находится в состоянии безразличного равновесия. Обратимые процессы занимают промежуточное положение между естественными и противоестественными. Они не могут идти самопроизвольно, но при бесконечно малом изменении внешних условий они могут бесконечно медленно протекать в прямом или обратном направлении, давая при этом конечные результаты. Примером обратимых процессов будут процессы теплообмена между телами равной температуры или изменения объема при равенстве давлений.

В изолированной системе любой естественный процесс сопровождается возрастанием энтропии. Действительно, при всяком переходе механической или химической энергии в тепловую энергию возрастание энтропии, как суммы приведенных количеств теплоты, очевидно. При передаче данного количества тепла Q от тела с более высокой абсолютной температурой T_I к телу с более низкой температурой T_{II} общее изменение энтропии ΔS будет положительным ($\Delta S = Q/T_{II} - Q/T_I > 0$), так как увеличение энтропии более холодного тела II будет больше, чем понижение энтропии более горячего тела I, отдающего тепло. Поэтому все естественные процессы ведут к возрастанию энтропии изолированной системы, и, следовательно, *условием равновесия изолированной системы является достижение ею максимальной энтропии, возможной при данной внутренней энергии системы.*

Как показал Гиббс, это условие максимальности энтропии при данной энергии как критерий равновесия может быть заменено равнозначным условием минимальности энергии при данной величине энтропии, причем объем системы и массы компонентов в ней считаются постоянными, т. е. условие $S_{U,V} = \max$ равносильно условию $U_{S,V} = \min$, и каждое из этих условий может служить критерием достижения равновесного состояния. Следует иметь в виду, что критерий $U_{S,V} = \min$ относится не к изолированной, а к закрытой изохоро-изоэнтропической системе, для которой возможны процессы изменения энергии при условии постоянства объема и энтропии. Равнозначность двух критериев означает, что закрытая изохорическая система в равновесном состоянии обладает не только наибольшей энтропией сравнительно со всеми возможными при данной энергии неравновесными состояниями, но одновременно и наименьшей энергией сравнительно со всеми неравновесными состояниями, обладающими той же энтропией. Действительно, естественные процессы в изолированной системе сопровождаются возрастанием энтропии. Но в изоэнтропической системе естественные процессы должны сопровождаться одновременной отдачей тепла во внешнюю среду, чтобы энтропия системы оставалась постоянной, в то время как энергия системы вследствие отдачи тепла должна понижаться. Поэтому естественные процессы в изохоро-изоэнтропической системе должны сопровождаться понижением внутренней энергии, и равновесие будет достигаться при минимальной энергии, соответствующей данной энтропии. Данное Дж. Гиббсом доказательство этой теоремы (Гиббс, 1950, стр. 96—97) мы дополнительно поясним диаграммой энергии U — энтропия S (фиг. 1). Пусть система достигла состояния равновесия при энергии U_I и энтропии S_I (точка $U_I S_I$ на фиг. 1). Предположим, что для этой системы при тех же объеме и энтропии возможно состояние с меньшей энергией (точка $U_{II} S_I$ на фиг. 1). Если мы сообщим такой системе $U_{II} S_I$ тепло, чтобы повысить ее энергию до прежнего уровня U_I , то одновременно обязательно повысится и ее энтропия до некоторого уровня $S_{II} > S_I$, т. е.

если возможно состояние $U_{II}S_I$ с $U_{II} < U_I$ (см. фиг. 1), то обязательно возможно и состояние $U_I S_{II}$ с $S_{II} > S_I$. Но в равновесном состоянии $S_{U,V} = \max$, и, значит, состояние $U_I S_{II}$ с $S_{II} > S_I$ невозможно. Следовательно, невозможно и состояние $U_{II} S_I$ с $U_{II} < U_I$, т. е. для равновесного состояния нашей системы $U_{S,V} = \min$.

Рассмотрим равновесное состояние изохоро-изоэнтروпической системы. Разделим эту систему на такие части, чтобы в пределах



Фиг. 1. К доказательству теоремы Гиббса: если $U_S = \min$, то $S_U = \max$

каждой части температуру, давление и химические потенциалы компонентов можно было считать от точки к точке одинаковыми. Число частей r при этом может быть неограниченно большим. Полный дифференциал внутренней энергии dU в каждой части будет выражаться через параметры этой части уравнением (2), а полный дифференциал общей внутренней энергии U^0 всей системы получится суммированием дифференциалов энергии всех r ее частей:

$$\partial U^0 = \sum_r T dS - \sum_r p dV + \sum_r \mu_a dN_a + \dots + \sum_r \mu_k dN_k. \quad (4)$$

Согласно определению закрытой изохоро-изоэнтропической системы:

$$\sum_r dS = 0; \quad \sum_r dV = 0; \quad \sum_r dN_a = 0; \dots; \quad \sum_r dN_k = 0,$$

т. е. общая энтропия и объем системы и массы (молекулярные количества) компонентов в ней постоянны. Условием равновесия является

$$U_{S,V,N_i}^0 = \min \quad \text{или} \quad dU_{S,V,N_i}^0 \geq 0$$

для всех изменений состояния системы. Но это возможно только в том случае, если система подчиняется системе уравнений:

$$\left. \begin{aligned} T^1 &= T^2 = \dots = T^r \\ p^1 &= p^2 = \dots = p^r \\ \mu_a^1 &= \mu_a^2 = \dots = \mu_a^r \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \\ \mu_k^1 &= \mu_k^2 = \dots = \mu_k^r \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

т. е. если соответствующие интенсивные параметры равны во всех частях системы. Действительно, предположим, что один из интенсивных параметров, например химический потенциал μ_i компонента i , в двух частях системы различен: $\mu_i^I > \mu_i^{II}$. В таком случае переход компонента i в количестве dN_i из первой части во вторую вызовет изменение общей внутренней энергии системы на величину $dU^0 = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dN_i < 0$, т. е. понижение общей внутренней энергии. Точно так же увеличение объема части I системы с более высоким давлением p^I за счет части II с меньшим давлением p^{II} вызовет уменьшение общей внутренней энергии системы: $dU^0 = dU^I + dU^{II} = -(p^I - p^{II}) dV < 0$. При различии температур частей системы будет совершаться передача тепла dQ из частей с более высокой температурой T^I в части с более низкой температурой T^{II} . Если система изолирована, то это приведет к возрастанию энтропии системы ($dS = (-1/T^I + 1/T^{II}) dQ = \frac{T^I - T^{II}}{T^I T^{II}} dQ >$

> 0). В условиях же изоэнтропичности (когда тепло, генерируемое при необратимом процессе внутри системы, рассеивается во внешней среде) такая передача тепла понижает внутреннюю энергию системы: $dU^0 = (T^{II} - T^I) dS < 0$. Минимальная энергия системы (при постоянных $S^0 = \sum_r S$; $V^0 = \sum_r V$; $N_i^0 = \sum_r N_i$)

достигается только при удовлетворении условий (5), когда бесконечно малые изменения энтропии, объема и состава отдельных частей системы не смогут понизить ее общую внутреннюю энергию.

Вместе с тем (5) является не только необходимым, но и достаточным условием равновесия, так как при удовлетворении его уравнение (4) переходит в уравнение (2')

$$dU^0 = TdS^0 - pdV^0 + \mu_a dN_a^0 + \dots + \mu_k dN_k^0, \quad (2')$$

которое при постоянстве $S^0, V^0, N_a^0, \dots, N_k^0$ дает, очевидно, $dU^0 = 0$.

Условия равновесия (5) выведены здесь для изолированных и изохоро-изоэнтропических систем, но они могут быть распространены и на любые другие виды простых систем, включая и открытые, что было специально отмечено Дж. В. Гиббсом (1950, стр. 103). Это видно из того, что если в любой открытой системе установилось равновесие и, следовательно, все процессы в ней прекратились, то изоляция любой части такой открытой системы не может изменить ее состояния. Поэтому при равновесии открытых систем в них должны быть соблюдены те же условия (5), что и в изолированных.

Таким образом, необходимым и достаточным условием равновесия в любых простых системах является равенство соответствующих интенсивных параметров — температуры, давления и химических потенциалов компонентов во всех частях системы.

Равновесие является полным в том случае, если не только соблюдены условия (5), но и принципиально исключена возможность образования каких-либо новых фаз с более низкими величинами химических потенциалов компонентов или с более высоким давлением, а также исключена возможность заторможенных (затрудненных) процессов образования одних компонентов за счет других. Если же возможность таких процессов не исключена, но условия (5) равенства соответствующих интенсивных параметров всех частей системы соблюдены, то состояние называется метастабильным. Система в метастабильном состоянии в некоторых случаях обладает минимальной энергией сравнительно со всеми близкими состояниями, и тогда самопроизвольный ее переход в более устойчивое состояние невозможен. Так, минералы арагонит, алмаз, марказит и вюртцит в обычных условиях земной коры представляют метастабильные формы кальцита, графита, пирита и сфалерита соответственно, но они сохраняются без признаков изменения в течение многих миллионов лет, пока на вмещающие их породы не наложатся метаморфические процессы. В других случаях в метастабильной системе возможно самопроизвольное образование зародышей новой, более устойчивой фазы. С появлением таких зародышей метастабильное состояние сменяется неустойчивым, поскольку условия равновесия (5) нарушаются.

ЧИСЛО НЕЗАВИСИМЫХ ПАРАМЕТРОВ И ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Полный дифференциал внутренней энергии однофазовой (гомогенной) системы, как было показано ранее [(2—3)], равен:

$$dU = TdS - pdV + \mu_a dN_a + \dots + \mu_k dN_k,$$

причем

$$T = \partial U / \partial S; \quad p = -\partial U / \partial V; \quad \mu_a = \partial U / \partial N_a; \dots; \mu_k = \partial U / \partial N_k.$$

Дифференциальное уравнение (2) легко интегрировать, если интенсивные параметры T , p , μ_1 остаются постоянными. Представим, например, что энтропия, объем и массы всех компонентов фазы возрастают пропорционально, вплоть до удвоения массы фазы. В процессе такого удвоения T , p , μ_1 , очевидно, остаются постоянными, так что для вновь образованной части фазы интегрированием получаем:

$$U = TS - pV + \mu_a N_a + \dots + \mu_k N_k. \quad (6)$$

В уравнение (6) входят $2k + 5$ параметров (где k — число независимых компонентов). Эти параметры связаны между собой не только уравнением (6) или (2), но и уравнениями (3), а всего $k + 3$ уравнениями. Число независимых параметров в однофазной

системе, равное общему числу параметров $(2k + 5)$ минус число уравнений $k + 3$, превышает, следовательно, на 2 число компонентов: $(2k + 5) - (k + 3) = k + 2$.

Из параметров, определяющих состояние фазы, по крайней мере один должен быть экстенсивным (например, общая масса фазы). Математически это выражается следующим образом: дифференцируют уравнение (6), вычитают из него уравнение (2), получают уравнение Гиббса — Дюгема:

$$SdT - Vdp + N_a d\mu_a + \dots + N_k d\mu_k = 0.$$

Для каждой конкретной фазы это уравнение связывает между собой изменения $k + 2$ интенсивных параметров, т. е. только $k + 1$ интенсивный параметр каждой фазы может изменяться независимо. Поскольку общее число независимых параметров фазы равно $k + 2$, очевидно, что хотя бы один из них должен быть экстенсивным параметром.

Следует отметить, что в равновесной системе любые другие параметры фаз, как, например, активности компонентов, энтальпия (теплосодержание) фазы, ее плотность и пр., так или иначе определяются через основные параметры, входящие в уравнение (6), так что ограничение числа независимых параметров фазы касается любого набора параметров (если только выбранные параметры не связаны между собой более простыми зависимостями, как, например, масса и молекулярное количество компонента). Так, температура и давление фазы теоретически могут быть определены измерением двух каких-либо ее других физических свойств.

В системе из r фаз, между собой не взаимодействующих, имеется $r(k + 2)$ независимых параметров. Но в равновесной системе параметры фаз должны быть связаны между собой системой уравнений (5), т. е. $(k + 2)(r - 1)$ уравнениями. Поэтому число независимых параметров в равновесной системе равно: $r(k + 2) - (r - 1) \times (k + 2) = k + 2$. Следовательно, *общее число независимых параметров, интенсивных (f_{in}) и экстенсивных (f_{ex}), в простой равновесной системе равно числу компонентов плюс 2 независимо от числа фаз:*

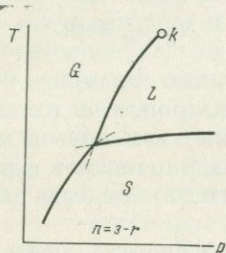
$$f_{in} + f_{ex} = k + 2. \quad (7)$$

Отсюда непосредственно следует, что в закрытой равновесной системе, в которой массы каждого из компонентов постоянны, независимое изменение возможно еще только для двух параметров. Это последнее положение известно как «теорема Дюгема» (Prigogine, Defay, 1950, стр. 193).

Для определенности системы необходимо, чтобы была установлена масса каждой из ее фаз, т. е. в число независимых параметров должно войти по крайней мере r экстенсивных параметров, т. е. $f_{ex} \geq r$, следовательно, согласно (7): $f_{in} = k + 2 - f_{ex} \leq k + 2 - r$. Поэтому максимальное число независимых интенсивных параметров системы n , называемое числом степеней

с в о б о д, выражается следующим равенством: $n = k + 2 - r$. Последняя формула и представляет п р а в и л о ф а з Г и б б с а.

В качестве примера приложения правила фаз рассмотрим однокомпонентную систему. Общее число независимых параметров $k + 2$ здесь равно 3, из них один обязательно экстенсивен, например масса единственного компонента, а число независимых интенсивных параметров не может быть более двух. Изобразим состояние системы на диаграмме давление p — температура T (фиг. 2).



Фиг. 2. Схема фазовой диаграммы температура (T) — давление (p) для однокомпонентной системы

Согласно правилу фаз, для однокомпонентной системы $n = k + 2 - r = 3 - r$. При наличии одной только фазы $n = 3 - 1 = 2$, т. е. два интенсивных параметра, например температура и давление, могут изменяться независимо (дивариантная система), следовательно, однофазовым состояниям соответствуют некоторые поля диаграммы, в частности поле твердого состояния — S , поле жидкости — L и поле газообразного состояния — G (см. фиг. 2). При наличии двух фаз $n = 3 - 2 = 1$, т. е. двухфазовое состояние обладает одной степенью свободы (м о н о в а р и а н т н о). Изменение одного из интенсивных параметров может рассматриваться как независимое, но все остальные интенсивные параметры, пока существуют две фазы, должны изменяться в определенной зависимости от одного независимого параметра, что изображается на фиг. 2 кривыми, представляющими границы между однофазовыми полями. При наличии трех фаз $n = 3 - r = 0$, т. е. ни один из интенсивных параметров не может изменяться независимо (н о н в а р и а н т н а я с и с т е м а). Для определенности состояния такой системы должны быть заданы три экстенсивных параметра, например массы трех фаз или же энтропия, объем и масса системы. Независимое изменение одного из интенсивных параметров неизбежно должно привести к исчезновению одной из трех фаз системы, которые могут сосуществовать только при вполне определенной величине интенсивных параметров. Таким образом, *число степеней свобод в правиле фаз представляет наибольшее число интенсивных параметров, которые могут изменяться независимо друг от друга, не вызывая уменьшения числа сосуществующих фаз в системе.*

При применении правила фаз предполагается, что система не ограничена никакими экстенсивными параметрами. Так, в применении к гомогенной (однофазовой) системе из k компонентов пра-

вило фаз дает: $n = k + 1$. Это показывает, что для гомогенной системы возможно независимое изменение не только температуры и давления, но и $k - 1$ концентрации всех компонентов (по отношению к одному из компонентов). Это, конечно, возможно только в открытой системе.

Существуют затруднения при определении числа компонентов системы. Как видно из вывода общего числа независимых параметров системы и правила фаз, *под числом независимых компонентов понимается число таких химических составных частей, для которых при рассматриваемых или допускаемых превращениях возможно независимое изменение содержания как в системе в целом, так и в ее частях.* Таким образом, число компонентов зависит как от тех изменений общего состава системы, которые допускаются условиями ее существования, так и от тех реакций между фазами, которые возможны в рассматриваемом нами интервале условий существования системы. Для применения правила фаз удобно определение числа компонентов сформулировать следующим образом: *число независимых компонентов — это наименьшее число тех химических составных частей, комбинацией (сложением или вычитанием) которых могут быть получены составы всех возможных фаз системы, включая и фазы переменного состава.*

В данной книге мы рассматриваем только независимые компоненты, причем иногда для краткости будем их называть просто компонентами. Независимость компонентов исключает возможность реакций, при которых одни компоненты образуются за счет других, вследствие чего в закрытых системах количество каждого компонента постоянно. В работах Дж. В. Гиббса (1950, стр. 104—105) под компонентами понимаются именно такие независимые компоненты. Однако следует иметь в виду, что при изучении химических реакций некоторые авторы называют компонентом каждое из химических соединений определенного состава, участвующее в реакции, так что реакция заключается в превращении одних компонентов в другие. При таком обозначении содержание компонентов в закрытой системе, разумеется, не является постоянным.

В качестве простейшего примера рассмотрим систему состояний воды. Если допустить, что лед, жидкая вода и водяной пар имеют одинаковый состав (H_2O) и в системе в целом это соотношение водорода и кислорода сохраняется, то эта система однокомпонентная; диаграмма ее состояний в схеме представлена на фиг. 2, если пренебречь аномальными свойствами льда (температура плавления льда с возрастанием давления понижается, а не повышается, как в нормальном случае, изображенном на диаграмме). Но в действительности вода частично диссоциирована на водород и кислород, которые могут растворяться в двух соприкасающихся фазах в различном количестве. Различия состава соприкасающихся воды и пара или воды и льда ничтожно малы, в большинстве случаев ими можно пренебречь и рассматривать эту систему как однокомпонентную. Но если принять во внимание эти различия состава, то

следует рассматривать систему как двухкомпонентную, т. е. число компонентов в данном случае зависит от детальности изучения системы.

Если рассматривается закрытая система, в которой водород и кислород находятся в стехиометрическом отношении, соответствующем составу воды, то, как и в любой закрытой системе, состояние данной массы H_2O полностью определяется двумя параметрами, а потому всегда может быть однозначно представлено на диаграмме $T - p$ типа, представленной на фиг. 2. В этом случае переменность состава воды в отношении кислорода и водорода может проявиться только в двух- и трехфазовых состояниях системы, но не в однофазовых, когда состав фазы определяется общим составом системы. Двухкомпонентность состава воды в закрытой системе изменит диаграмму фиг. 2 только в том отношении, что между однофазовыми полями льда — жидкой воды — пара появятся вместо линий полосы двухфазовых состояний. В узких температурных пределах этих полосок возможно одновременное существование двух фаз, несколько различающихся по составу, причем при постоянном давлении изменение температуры будет приводить к определенному изменению как состава фаз, так и отношения их масс. Действительно, согласно правилу фаз, при двух компонентах и двух фазах число степеней свободы равно 2, т. е. двухфазовому состоянию должно отвечать некоторое поле на диаграмме $T - p$, причем любому данному T и p должны отвечать определенные концентрации компонентов в фазах, что при закрытости системы возможно лишь при определенном соотношении масс их фаз. Однофазовое состояние в двухкомпонентной системе обладает, согласно правилу фаз, тремя степенями свободы ($n = k + 2 - r = 2 + 2 - 1 = 3$). Но поскольку общее число независимых параметров в двухкомпонентной системе равно 4 ($f_{in} + f_{ex} = k + 2 = 4$), то в закрытой системе, в которой массы двух компонентов заданы, независимое изменение возможно только в отношении двух интенсивных параметров (T и p). Отсюда следует, что для систем, ограниченных экстенсивными параметрами, правило фаз должно применяться в сочетании с правилом общего числа независимых параметров.

Число степеней свободы равновесной системы получается вычитанием числа уравнений, связывающих величины интенсивных параметров системы (5), из общего числа параметров системы. Если часть уравнений (5) отпадает вследствие неполной равновесности системы, то соответственно возрастает и число степеней свободы системы. Так, например, ниже рассматривается случай, когда давление одной из фаз (порового раствора) может отличаться от давления в других фазах (минералах горной породы). Это означает, что одно из условий $p^I = p^{II}$ отпадает, и соответственно правило фаз получает вид: $n = k + 3 - r$, т. е. число степеней свободы возрастает на единицу. Число степеней свободы возрастает и в том случае, если приобретают значение поверхностные, электрические и прочие силы, которые в этой работе мы рассматривать не будем.

Состояние равновесия в системе достигается, когда в ней протекут все возможные естественные (самопроизвольные) процессы и в результате их установится равенство всех соответствующих интенсивных параметров (температуры, давления, химических потенциалов) для всех частей системы. Такое состояние при неизменности внешних условий могло бы сохраняться беспредельно долго. На этом основании равновесие нередко определяется как «такое термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса» («Терминология термодинамики», 1952, стр. 14).

Но состояние равновесия необязательно связывать с состоянием покоя, неподвижности, не свойственным природе. Состояние внутреннего равновесия или, вернее, сколь угодно близкое приближение к нему возможно и в системах, находящихся в процессе изменения. Для этого нужно лишь, чтобы изменение внешних условий существования системы происходило более медленно, чем выравнивание интенсивных параметров внутри системы, так, чтобы вслед за изменением внешних условий в системе успевало установиться состояние равновесия, соответствующее внешним условиям в данный момент. Конечно, это возможно только в пределе, т. е. представляет схематизацию природного явления в тех случаях, когда можно пренебречь скоростью установления равновесия. Такого рода медленные процессы называются равновесными, или «квазистатическими» (ср. Самойлович, 1955, стр. 20). При равновесии только ограниченное количество параметров, именно $k + 2$ в простой системе, может иметь независимую величину, а потому и в простой изменяющейся равновесной системе только $k + 2$ параметра могут изменяться независимо друг от друга, тогда как все остальные параметры находятся от них в функциональной зависимости. Поэтому *признаком равновесия является не покой, а определенная взаимосвязь термодинамических параметров системы, которая возможна и в изменяющихся системах.*

Особенно важным отличием равновесного состояния изменяющейся системы от неравновесного является то, что равновесное состояние не зависит от истории системы, т. е. от предшествующих состояний ее, а только от величины минимального количества ($k + 2$) независимых термодинамических параметров в данный момент времени, тогда как неравновесные состояния зависят также от предшествующих состояний и от времени.

От равновесных состояний отличаются стационарные состояния, которые не изменяются со временем (благодаря протеканию определенных внешних процессов), но неравновесны из-за наличия в системе градиентов интенсивных параметров (температуры, химических потенциалов и пр.), которые и обуславливают протекание стационарных процессов.

Реальные системы всегда подчинены определенным условиям существования, вследствие чего выделение зависимых и независимых их параметров не является произвольным, а зависит от характера процессов, допускаемых условиями существования системы. Реально независимые параметры системы мы назовем факторами ее равновесия или факторами состояния. Следовательно, факторы равновесия или состояния — такие термодинамические параметры реальной системы, которые могут изменяться независимо друг от друга и от процессов внутри системы и которыми определяются все остальные термодинамические параметры системы в равновесных ее состояниях (Коржинский, 1949₂). При изучении природных систем установление факторов их равновесия является важной задачей. Так, например, при обычном метаморфизме температура и давление определяются внешними условиями и могут изменяться независимо от состава отдельных слоев метаморфизируемых горных пород и отдельных идущих в них реакций. Поэтому температура и давление являются факторами равновесия при метаморфизме.

Под названием внешних условий мы будем объединять те интенсивные параметры системы (T , p , μ_1 и пр.), которые входят в число факторов ее равновесия. Так, например, в изотермо-изобарных системах T и p , как правило, представляют температуру и давление внешней среды, т. е. внешние условия существования системы. С другой стороны, экстенсивные факторы состояния (объем системы, теплосодержание, массы компонентов) обычно определяются начальным состоянием системы или сохраняют зависимость от него.

Мы будем выделять типы систем прежде всего по набору их факторов равновесия. Дальнейшее разделение возможно по признаку постоянства или изменяемости этих факторов. Однако в термодинамике при рассмотрении вопросов равновесности или неравновесности имеют значение только системы с постоянными факторами состояния, так как и для равновесных систем с изменяющимися факторами состояния допускается, что переход от неравновесного состояния к равновесному совершается в каждый данный момент при постоянной величине факторов их состояния. Условия равновесия в системах с изменяющимися факторами состояния полностью сводятся к условиям равновесия в системах с постоянными факторами состояния.

В термодинамике наибольшее значение имеют системы, в число факторов равновесия которых входят только главные термодинамические параметры, выражающие внутреннюю энергию системы в формуле (6):

$$U = TS - pV + \mu_a N_a + \dots + \mu_k N_k.$$

Если в число факторов равновесия системы входит по одному параметру из каждой сопряженной пары параметров этого выражения энергии, то для такой системы, которая может быть названа «к а н о н и ч е с к о й», легко составляется термодинамический по-

тенциал. Этим и объясняется значение основных (канонических) термодинамических систем, к числу которых из закрытых систем относятся следующие:

Факторы	Система
S, V	Изохорно-изоэнтропическая
S, p	Изобарно-изоэнтропическая
T, V	Изотермо-изохорическая
T, p	Изотермо-изобарическая

В число факторов равновесия каждой из этих закрытых систем входят также массы или моли каждого из компонентов, так что общее число факторов равновесия системы равно $k + 2$.

В общем случае открытых систем независимым параметром компонента может являться либо его масса, либо его химический потенциал. Первый случай имеет место для компонентов, в отношении которых обмен с внешней средой затруднен. Поэтому установление равновесного состояния в каждый момент времени происходит при постоянстве массы компонента в системе, так что независимым параметром компонента является его масса, тогда как его химический потенциал, как и в закрытой системе, является зависимым параметром. Такие компоненты с ограниченной подвижностью, включая и неподвижные, мы будем называть «и н е р т н ы м и», т. е. как бы оказывающими сопротивление перемещению. Второй случай должен осуществляться для компонентов с предельной, совершенной подвижностью, когда можно пренебречь тем кратким временем, в течение которого перемещение масс приведет к полному выравниванию химических потенциалов этих «вполне подвижных» компонентов между системой и внешней средой. Равновесное состояние зависит, следовательно, от химических потенциалов вполне подвижных компонентов во внешней среде, тогда как их массы в системе будут зависимыми параметрами. Переход из неравновесного состояния в равновесное при постоянных факторах равновесия сопровождается изменением зависимых параметров системы — химических потенциалов инертных компонентов и масс вполне подвижных (Коржинский 1936₁).

Е-ан Зен (E-an Zen, 1963) предложил обозначать «инертные компоненты» как «компоненты, задаваемые начальными условиями» («initial value components»), и «вполне подвижные» как «задаваемые граничными условиями» («boundary value components»). Эти обозначения безусловно точны, но несколько громоздки.

В качестве модели представим систему A постоянного объема V , которая при помощи полупроницаемой перегородки (мембраны) отделена от обширного резервуара B , наполненного водным раствором определенного состава. Этот резервуар не включаем в систему, а рассматриваем как «внешнюю среду» для системы A . Допускаем, что для растворителя (воды) и для тех компонентов раствора, для которых мембрана хорошо проницаема — пусть это

будет K_2O , Na_2O , устанавливается химическое равновесие между системой A и резервуаром B («внешней средой») посредством диффузии через мембрану, т. е. устанавливается равенство их химических потенциалов. При достаточно большой величине резервуара B взаимодействие его с системой A с поглощением или выделением «вполне подвижных» компонентов (H_2O , K_2O , Na_2O) практически не отразится на составе раствора B и на величине химических потенциалов этих вполне подвижных компонентов в нем. Величины этих химических потенциалов будут определяться условиями «внешней среды» (резервуара B) и не будут зависеть от процессов внутри системы A . Таким образом, химические потенциалы вполне подвижных компонентов будут являться факторами равновесия системы A , тогда как массы вполне подвижных компонентов в системе A будут зависеть от других параметров. Пусть, например, в системе A , кроме водного раствора, содержится большой избыток кремнезема и глинозема. Минеральный состав системы A будет зависеть от масс в ней SiO_2 и Al_2O_3 , для которых мембрана пусть непроницаема, а также от T , p и химических потенциалов вполне подвижных K_2O и Na_2O . При низких химических потенциалах K_2O и Na_2O минеральный состав системы A может быть представлен ассоциацией кварца с каолинитом ($Al_2Si_2O_{10}(OH)_4$), с повышением μ_{K_2O} может возникнуть мусковит, а при еще более высоком μ_{K_2O} — калиевый полевой шпат.

При высоком химическом потенциале Na_2O и более низком K_2O вместо калиевого возникнет натриевый полевой шпат. Качественный и количественный минеральный состав системы A будет, таким образом, определяться следующими факторами равновесия: массами SiO_2 и Al_2O_3 в системе A , химическими потенциалами H_2O , K_2O и Na_2O во внешней среде, температурой T и объемом V системы A . Давление в A при осмотическом равновесии будет отличаться от давления в B .

К рассмотренной системе мембранного осмотического равновесия приближается случай изменения горных пород на дне морских бассейнов (подводное выветривание, гальмиролиз). Малорастворимые в морской воде компоненты, такие, как кремнезем, глинозем, окислы железа, могут рассматриваться как инертные, поскольку можно пренебречь изменением их содержания в исходных илах или песках. С другой стороны, H_2O , K_2O , Na_2O морской воды легко проникают в толщу изменяемых илов и взаимодействуют с ними, причем посредством диффузии химические потенциалы этих компонентов в продуктах изменения осадка поддерживаются на уровне, определяемом составом морской воды, т. е. эти компоненты могут рассматриваться как вполне подвижные для верхних зон подводной коры выветривания.

В результате за счет разнообразного обломочного материала возникают более однородные продукты, в состав которых входят, в зависимости от солености бассейна, те или иные глинистые минералы или цеолиты.

При процессах замещения в земной коре условия еще более сложные. Здесь нет полупроницаемых перегородок, а условия полукрытых систем осуществляются за счет метасоматической зональности. Как при диффузионных, так и при инфильтрационных процессах расстояние, на которое успевает распространиться изменение содержания данного компонента в горной породе за данное время для различных компонентов, различно, вследствие чего возникает «метасоматическая зональность» с более или менее резкими границами между зонами замещения. В каждой зоне содержание некоторых компонентов еще не успело измениться, т. е. они в этой зоне «инертны», тогда как содержания других компонентов изменились, и определяющим минеральный состав зоны является химический потенциал или концентрация таких «подвижных» компонентов в поровом растворе. Теории метасоматической зональности был посвящен ряд работ автора, обобщенных в книге (Коржинский, 1969). Интересное обсуждение термодинамических моделей метаморфических реакций с участием подвижных летучих компонентов, а также модели диффузионной метасоматической зональности было дано Дж. Томпсоном (Thompson, 1955, 1959).

При равновесных процессах каждый компонент может быть либо инертным, либо вполне подвижным, так как в число факторов равновесия, из-за их ограниченности, входит либо масса компонента, либо его химический потенциал. При природных процессах замещения, поскольку они приближаются к равновесным, это соотношение проявляется как «принцип дифференциальной подвижности компонентов» (Коржинский, 1942, 1953). Этот принцип означает, что природные минеральные системы могут моделироваться термодинамическими системами с вполне подвижными компонентами, т. е. полукрытыми системами, в которых установление равновесия происходит при закрытости системы в отношении инертных компонентов и полной ее открытости в отношении вполне подвижных. Так, например, при нормальном метаморфизме горных пород содержание в них большей части компонентов (кремнезема, глинозема и пр.) остается постоянным, тогда как содержание воды и углекислоты изменяется; так что их содержание в метаморфической породе зависит от условий метаморфизма (температуры, давления, состава циркулирующих растворов) и от состава породы в отношении других компонентов и не зависит от первичного содержания H_2O и CO_2 в исходной осадочной породе, в чем и выражается вполне подвижное поведение этих компонентов при метаморфизме. В фациях более интенсивного метаморфизма могут обнаружиться вполне подвижное поведение также K_2O и Na_2O при инертности других компонентов. Для вполне подвижных компонентов предполагается, что изменение их масс происходит без всякого затруднения, сразу вслед за нарушением равенства химических потенциалов этих компонентов между системой и внешней средой, как будто они не обладают никакой инертностью массы. Естественно, что в реальных системах мы встречаемся лишь с приближением

к вполне подвижному поведению компонентов, как мы встречаемся лишь с приближением к равновесным процессам.

Инертность компонентов не исключает возможности равновесных процессов с изменением их массы. Система закрыта для инертных компонентов лишь при переходе от неравновесного состояния в равновесное. Если же рассматриваются более медленные процессы с изменением факторов состояния системы, то в числе других факторов могут изменяться также и массы инертных компонентов. Так, например, при процессе изотермической кристаллизации рассола, вызванной постепенным испарением воды, в каждый данный момент масса оставшейся воды является фактором состояния системы, т. е. вода в этом процессе представляет инертный компонент с изменяющейся массой. Поэтому для компонентов, масса которых представляет зависимый параметр, мы применяем обозначение «вполне подвижные», а не просто «подвижные», поскольку некоторую «подвижность» обнаруживают и инертные компоненты.

При термодинамическом моделировании реальных систем мы встречаемся также с «неканоническими» системами, факторы равновесия которых представлены параметрами, не входящими в выражение внутренней энергии [уравнение (6)]. Термодинамические потенциалы таких систем не имеют такого простого выражения, как системы канонические. Например, химический потенциал вполне подвижных компонентов является фактором равновесия, строго говоря, лишь при диффузионном взаимодействии системы с внешней средой, поскольку диффузионные процессы приводят к выравниванию химических потенциалов компонентов. Но при инфильтрационном метасоматозе в породу втекает поровый раствор, состав которого определяется внешними условиями, независимо от реакций в рассматриваемом участке. Поэтому при инфильтрационном метасоматозе именно реальные концентрации вполне подвижных компонентов в растворе являются факторами равновесия систем, тогда как химические потенциалы вполне подвижных компонентов зависят не только от их концентраций в поровом растворе, но и от других факторов, в особенности от содержания в системе некоторых инертных компонентов, способных влиять на коэффициенты активности данных вполне подвижных компонентов. Поэтому при инфильтрационных процессах химические потенциалы вполне подвижных компонентов внутри системы могут отличаться от их потенциалов во внешней среде, что представляет существенное отличие инфильтрационных явлений от диффузионных. В экспериментах с прокаливанием труднолетучих веществ, например соединений железа, марганца и пр., при свободном доступе воздуха содержание кислорода (масса) в прокаляемых соединениях изменяется при сохранении парциальной упругости пара, зависящей от постоянства его парциального давления в атмосфере. При этом в связи с изменением температуры изменяются и химический потенциал, и объемная концентрация кислорода. Сравнительно с инертным поведением железа и марган-

да поведение кислорода здесь вполне подвижно, причем парциальное давление кислорода является фактором равновесия системы. Термодинамические потенциалы таких систем могут быть получены, если химические потенциалы подвижных компонентов удастся выразить через их концентрации или парциальные давления соответственно.

Итак, «инертными» мы называем те компоненты, массы или моли (т. е. экстенсивные параметры) которых входят в число факторов равновесного состояния системы. «Вполне подвижными» мы называем те компоненты, химические потенциалы, активности, концентрации в одной из фаз или парциальные упругости паров (т. е. интенсивные параметры) которых являются факторами равновесного состояния системы.

Можно представить себе системы, в числе факторов равновесия которых отсутствуют параметры, непосредственно характеризующие либо термическое (T, S), либо механическое (p, V) состояние. Так, например, состояние однокомпонентной системы может быть определено массой, объемом и давлением. При этом температура или теплосодержание системы должны регулироваться таким образом, чтобы при заданном объеме система обладала данным давлением. Такие системы возможны при искусственном регулировании, но едва ли осуществляются в природе. Поэтому в дальнейшем мы не будем принимать их во внимание.

При приложении к различным системам правила фаз Гиббса нас прежде всего будет интересовать вопрос о максимальном числе фаз при «произвольной» величине факторов равновесия. Под «произвольной» (т. е. случайной в отношении свойств системы) понимается такая величина факторов равновесия, при которой независимое их изменение (в некотором интервале) не приводит к изменению числа фаз в системе. Исключаются, следовательно, взаимосвязанные величины факторов равновесия, соответствующие определенным внутренним состояниям системы. Число степеней свобод в правиле фаз представляет максимальное число взаимно независимых интенсивных параметров, и оно не может быть меньше числа интенсивных факторов равновесия системы (f_{in}), если величина последних произвольна, т. е. $n \geq f_{in}$. Отсюда правило фаз при произвольных внешних условиях дает: $r = k + 2 - n \leq k + 2 - f_{in}$. Но поскольку $f_{in} + f_{ex} = k + 2$ (где f_{ex} — число экстенсивных факторов равновесия), то получаем $r \leq f_{ex}$, т. е. при произвольных внешних условиях число фаз в системе не может превзойти число экстенсивных факторов равновесия.

При метаморфизме и некоторых видах метасоматизма температура и давление задаются внешними условиями, так же как химические потенциалы некоторых компонентов. Следовательно, обычный метаморфизм моделируется системой с факторами равновесия $T, p, N_a, \dots, N_e, \mu_f, \dots, \mu_k$, где a, \dots, e — инертные компоненты числом k_i , а f, \dots, k — вполне подвижные числом k_m . К экстенсивным факторам равновесия здесь относятся только содержания

N_a, \dots, N_e инертных компонентов, а потому $r \leq k_i$, т. е. максимальное возможное число минералов равно числу инертных компонентов. Более простое соотношение $r \leq k$, не учитывающее различие между инертными и вполне подвижными компонентами, было впервые выведено В. Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1911) под названием «минералогическое правило фаз».

Если давление в породе определяется внешними условиями, то объем породы должен зависеть от процессов ее изменения, т. е. не может быть постоянным. Метасоматические процессы, как правило, идут без изменения объема замещающей породы («закон постоянства объема породы при метасоматизме» В. Линдгрена). В этом случае фактором равновесия является не давление, а объем породы (Коржинский, 1949₂, 1950), который остается постоянным либо изменяется в связи с образованием трещин при тектонических процессах и пр. Давление в породе при метасоматозе становится зависимым параметром и изменяется в зависимости от реакций замещения. Давление порового раствора должно быть более постоянным и может отличаться от давления в минералах породы.

Вследствие различия давления в породе и в поровом растворе общее число факторов равновесия увеличивается на единицу до $k + 3$. Но если мы, как и в предыдущем случае обычного метаморфизма, пренебрегаем объемом порового раствора, то число факторов равновесия снижается до $k + 2$. Таким образом, при обычных диффузионно-метасоматических процессах факторами равновесия являются $T, V, N_a, \dots, N_e, \mu_f, \dots, \mu_k$, а при инфильтрационно-метасоматических — $T, V, p_L, N_a, \dots, N_e, C_f, \dots, C_{k-1}$, где V — общий объем участка породы, содержащий (в минералах) количества N_a, \dots, N_e инертных компонентов, p_L — давление порового раствора, а C_f, \dots, C_{k-1} — концентрации вполне подвижных компонентов в поровом растворе (Коржинский, 1950). Число экстенсивных факторов равновесия в обоих случаях на единицу больше числа инертных компонентов, а поэтому и максимальное число возможных минералов на единицу превышает число инертных компонентов: $r = k_i + 1$.

Итак, если метасоматизм происходит, как обычно, при постоянном объеме, то наибольшее число сосуществующих минералов на единицу превосходит число инертных компонентов.

Это выражается в том, что при метасоматозе может возникнуть подвижный минерал, сложенный одними вполне подвижными компонентами, осаждающийся из раствора или растворяющийся в зависимости от изменения объема при замещении остальных минералов, так что общий объем породы остается постоянным.

При магматических процессах давление определяется внешними условиями, но температура зависит от энтропии или теплосодержания остывающей магмы и от хода процессов кристаллизации, а не от внешних условий. Поэтому в число экстенсивных факторов равновесия магматической системы входят содержания инертных компонентов и энтропия или теплосодержание системы, а следова-

тельно, при магматических процессах, как и при обычном метасоматозе, $r \leq k_1 + 1$. В число сосуществующих фаз входят минералы в числе k_1 и сама магма, которая может затем раскристаллизоваться или дать стекло.

Если в различных частях системы величины интенсивных параметров неодинаковы, то система в целом неравновесна и даже при постоянных внешних условиях не может оставаться в покое. Различие температур вызовет диффузию тепла, различия давлений — механические перемещения, различия химических потенциалов — диффузию вещества. Тем не менее возможны случаи, когда при общей неравновесности системы в ней частично осуществляются равновесные соотношения.

Рассмотрим прежде всего стационарную систему с установившимися диффузионными потоками вещества и тепла. В каждой точке такой системы температура и химические потенциалы компонентов имеют постоянную величину, не изменяющуюся со временем (поскольку система по условию стационарна), но изменяющуюся от точки к точке. Разобьем мысленно всю систему на достаточно малые (элементарные) ячейки так, чтобы в пределах каждой ячейки можно было пренебречь различиями величин интенсивных параметров. Каждый элементарный объем стационарной системы, следовательно, характеризуется своей постоянной температурой и своими постоянными величинами химических потенциалов диффундирующих компонентов. В силу стационарности системы естествен случай, когда в каждом отдельно взятом элементарном участке в конце концов установится термодинамическое равновесие, т. е. установится определенная взаимосвязь параметров. Система, неравновесная в целом, будет равновесна в каждом отдельно взятом элементарном участке. Такое равновесие принято называть «локальным», оно может быть названо также «мозаичным».

Представление о локальном, или мозаичном, равновесии может быть распространено и на некоторые нестационарные, изменяющиеся неравновесные системы. Разделим по-прежнему такую систему на совокупность достаточно малых (элементарных) участков, чтобы различиями интенсивных параметров в пределах каждого элементарного объема можно было пренебречь. В отличие от стационарных систем величины интенсивных факторов состояния в каждом элементарном участке будут зависеть от времени. Если изменение их идет достаточно быстро, то установление равновесных соотношений не будет поспевать за изменением факторов состояния, и равновесные соотношения не будут соблюдаться даже в пределах элементарных участков. Но если процессы изменения факторов состояния протекают медленнее, чем процессы установления равновесия, то в пределах элементарных участков должны установиться равновесные соотношения, которые поддерживаются, несмотря на изменение факторов состояния. Таким образом, система, в целом неравновесная и подвергающаяся необратимым и нестационарным процессам изменения, в некоторых случаях может

быть равновесной в каждом отдельно взятом элементарном участке, т. е. мозаично-равновесной. Термин «мозаичное равновесие» вместо «локальное равновесие» имеет преимущество в тех случаях, когда, как при чисто инфильтрационном метасоматозе, в системе возникают фронты замещения, растворения или осаждения со скачкообразным изменением концентраций компонентов, т. е. с неопределенными величинами некоторых параметров. Для таких граничных поверхностей равновесие между минералами и поровым раствором отсутствует, но оно имеется по обе стороны от фронтов замещения, равновесие здесь прерывается, как прерывается сплошность в мозаике.

При изучении природных процессов минералообразования мы, естественно, встречаемся с неравновесными системами, поскольку естественные процессы вообще возможны только в неравновесных системах. Так, например, околожильный диффузионный метасоматоз вызывается различием химических потенциалов компонентов раствора, протекающего по трещине, и порового раствора боковых пород. Инфильтрационный метасоматоз обусловлен просачиванием через горную породу растворов, с которыми исходная порода не может находиться в равновесии. В изменяемой горной породе возникают градиенты температуры и химических потенциалов привносимых и выносимых компонентов.

Замечательные закономерности минерального состава метасоматических горных пород доказывают, что термодинамическое равновесие играло при их образовании существенную роль, несмотря на явную неравновесность метасоматических систем. Понятие о мозаичном равновесии (о равновесии в элементарных участках) объясняет это противоречие и дает возможность физико-химического моделирования природных процессов. В применении к метаморфическим и метасоматическим процессам допущение мозаичного равновесия означает допущение того, что в каждой точке поровый раствор находится в химическом равновесии с минералами вмещающей породы, причем изменение состава порового раствора влечет за собой немедленное изменение состава вмещающей его породы. Полная равновесность порового раствора и вмещающей породы в каждом элементарном участке представляет, конечно, только предельный случай, дающий возможность построения теории метасоматических процессов (Коржинский, 1950). Без такого перехода к пределу термодинамическое моделирование процессов вообще невозможно.

Что касается типов систем, выделяемых по набору факторов равновесия, то они для мозаично-равновесных систем остаются теми же, что и для полностью равновесных.

Все естественные процессы необратимы (стр. 14), а обратимые процессы представляют лишь предельный случай естественных процессов, совершающихся при бесконечно малых разностях (градиентах) интенсивных параметров, а потому обладающих бесконечно малой скоростью. При обратимых (или равновесных) процессах состояние равновесия системы не нарушается. Действительные процессы могут только более или менее приближаться к обратимым как к предельному случаю. При обратимом переходе системы из одного состояния в другое возрастание энтропии минимально, а полезная работа, совершаемая системой, максимальна сравнительно с любым необратимым переходом. Энергетический эффект перехода легче всего вычислить для случая его обратимости. Отсюда понятно значение обратимых процессов для теоретической термодинамики.

Обратимые процессы могут быть разделены на процессы обратимого изменения факторов равновесия и на обратимые процессы при постоянных факторах равновесия.

В первом случае факторы равновесия изменяются, но это изменение должно происходить настолько медленно, чтобы внутри системы и на ее границах не появлялись конечные разности (градиенты) в величинах интенсивных параметров. Так, при сообщении системе тепла с повышением ее температуры необходимо, чтобы источник тепла имел температуру, лишь бесконечно мало отличающуюся от температуры системы. С повышением температуры системы температура источника должна повышаться, причем внутри системы градиенты температуры при нагревании должны быть бесконечно малыми. Аналогично, обратимое увеличение содержания и химического потенциала какого-либо компонента должно сопровождаться лишь бесконечно малыми градиентами химического потенциала внутри системы и на ее границах.

Обратимые процессы при постоянных факторах равновесия возможны лишь в некоторых переходных состояниях равновесной системы. Дело в том, что при произвольной взаимно независимой величине факторов равновесия состояние равновесной системы определено однозначно, и никакие обратимые или необратимые процессы в ней невозможны. Число фаз в такой системе не превосходит числа экстенсивных факторов равновесия ($r \leq f_{ex}; n \geq f_{in}$). Однако при непрерывном изменении интенсивных факторов равновесия, при достижении ими некоторых взаимосвязанных значений в системе может начаться реакция с образованием одной или нескольких новых фаз. Если в течение этого превращения общее число фаз в системе превосходит число экстенсивных факторов равновесия ($r > f_{ex}; n < f_{in}$), то состояние системы становится неопределенным. Набор факторов равновесия системы изменяется, так как число действительно взаимно независимых интенсивных факторов равновесия уменьшилось, а число экстенсивных факто-

ров равновесия соответственно возросло именно на число возникших новых фаз. Ведь для того, чтобы была определенной масса каждой фазы, число экстенсивных факторов равновесия системы не может быть меньше числа фаз (так как масса каждой фазы представляет экстенсивный параметр). Но этот процесс образования новых фаз за счет старых можно рассматривать как переходное состояние системы с прежними факторами равновесия, так как при непрерывном изменении интенсивных факторов равновесия это переходное состояние могло бы иметь только мгновенное существование с исчезновением некоторых фаз при прохождении интенсивными факторами равновесия определенных значений. Дальнейшее изменение системы протекает при числе фаз, не превосходящем число экстенсивных факторов равновесия. *Обратимые (равновесные) процессы при постоянной величине факторов равновесия возможны только в таких переходных неопределенных состояниях равновесных систем, при которых число фаз превышает число экстенсивных факторов равновесия.* Отсюда, в частности, следует, что *в простых равновесных изолированных системах никакие обратимые процессы при постоянстве факторов равновесия невозможны*, так как в них все $k + 2$ фактора равновесия экстенсивны, и поэтому число фаз, которое в любой простой полностью равновесной системе ограничивается числом $k + 2$, не может превзойти число экстенсивных факторов равновесия (Коржинский, 1949₂).

Как пример можно рассмотреть диаграмму для однокомпонентной системы (см. фиг. 2). В качестве факторов равновесия, определяющих состояние системы, возьмем ее массу, температуру и давление, причем последние даются внешними условиями. При произвольных (т. е. случайных, см. стр. 29) внешних условиях состояние такой системы будет однофазовым и вполне определенным. При непрерывном изменении внешних условий, например при повышении температуры, могут осуществиться комбинации температуры и давления, соответствующие моновариантным линиям фиг. 2, когда становятся устойчивыми две фазы одновременно. При двухфазовом состоянии внешние условия уже не будут полностью определять состояние системы, так как соотношение масс двух фаз в ней будет зависеть от дополнительных экстенсивных параметров — общего объема или теплосодержания при данных переходных температуре и давлении. Только в таких переходных состояниях в системе при постоянных температуре и давлении смогут совершаться обратимые процессы, например кипение или замерзание жидкости с обратимым поглощением тепла и изменением объема.

Точно так же и в системах с подвижными компонентами обратимое изменение содержания последних при постоянстве факторов равновесия возможно лишь в переходных состояниях с увеличением числа фаз, тогда как при произвольных значениях факторов равновесия обратимое изменение содержаний подвижных компонентов может быть вызвано только непрерывным изменением фак-

торов состояния. Возьмем, например, систему с факторами состояния $T, p, N_{\text{Fe}}, \mu_S$, которая при произвольном (случайном) значении факторов равновесия будет представлена одной фазой, например пиритом (FeS_2) или пирротинном ($\text{Fe}_{m-n}\text{S}_m$). При непрерывном изменении внешних условий T, p, μ_S происходит обратимое изменение содержания серы как в пирротине, так в меньшей степени и в пирите. Если при этом будет достигнуто переходное двухфазовое состояние пирит + пирротин, то обратимое изменение содержания серы с одновременным изменением соотношения масс пирита и пирротина может протекать при постоянной величине всех факторов состояния.

ВЫВОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ РАЗНЫХ ТИПОВ

Функцией состояния называется такая функция термодинамических параметров, которая имеет вполне определенное значение для каждого набора значений своих независимых переменных.

Характеристическими функциями в термодинамике называются такие функции состояния, зависящие от термодинамических параметров, частные производные в которых по этим параметрам, в свою очередь, представляют термодинамические параметры.

Термодинамическими потенциалами называются те из характеристических функций, которые имеют размерность энергии и убывают при всех необратимых процессах, возможных в системе при постоянной величине факторов ее равновесия, сохраняя минимальную величину при равновесных процессах или состояниях. Убыль потенциала при процессах, совершающихся при постоянной величине факторов равновесия системы, равна той максимальной работе, которая при этих процессах может быть совершена системой над окружающей средой. Поэтому потенциал выражает потенциальную термодинамическую энергию системы. При естественных (т. е. необратимых) процессах потенциальная и термодинамическая энергия системы убывает с одновременным новообразованием тепла Q' (некомпенсированное тепло Клаузиуса). Переход потенциальной энергии в тепло Q' представляет необходимое условие самопроизвольности процесса. Поэтому полное использование потенциальной термодинамической энергии системы, т. е. убыли ее потенциала, на получение максимальной работы вне системы без выделения тепла Q' возможно лишь в абстракции при обратимом процессе, обладающем бесконечно малой скоростью.

Различным типам систем, поскольку они обладают разными наборами факторов равновесия, соответствуют различные потенциалы, так как каждый потенциал является функцией определенных факторов равновесия.

При помощи потенциалов легко устанавливаются условия равновесия и выводятся основные термодинамические формулы для различных типов систем. Поэтому вывод потенциалов для основных видов термодинамических систем в нашем изложении представляется очень существенным.

Рассмотрим сначала математическую сторону «преобразования Лежандра» для вывода потенциалов различных типов систем (Коржинский, 1956₁), а затем постараемся показать наглядное физическое значение этих потенциалов и их вывода (при первом чтении этот вывод, стр. 36—39, можно пропустить).

Внутренняя энергия системы U , согласно уравнению (6), представляет сумму произведений следующего вида:

$$U = \sum_1^s t_i X_i, \quad (8)$$

и, следовательно, согласно (2)

$$dU = \sum_1^s t_i dX_i, \quad (9)$$

где t_1, \dots, t_s — интенсивные параметры ряда $T, p, \mu_1, \dots, \mu_s$, X_1, \dots, X_s — экстенсивные параметры ряда S, V, N_1, \dots, N_k, s — число независимых переменных (обычно $s = k + 2$), каждое из произведений $t_i X_i$ имеет размерность энергии. Для единообразия следовало бы считать объем, занимаемый системой, отрицательной величиной, так что положительный знак имела бы работа, проделанная над системой, с уменьшением ее объема [$-pdV = pd(-V)$]. Сохраняя обычное определение объема системы как положительной величины, мы под внутренней механической энергией системы будем понимать отрицательную величину $-pV$, т. е. соответствующее произведение $tX = -pV$.

Внутренняя энергия U является характеристической функцией независимых переменных X_1, \dots, X_s , причем по свойству полных дифференциалов:

$$\partial U / \partial X_1 = t_1; \dots; \quad \partial U / \partial X_s = t_s.$$

Посредством так называемого «преобразования Лежандра» можно получить ряд других характеристических функций, зависящих от другого набора независимых переменных. Любой экстенсивный параметр X_i может быть заменен в качестве независимой переменной сопряженным с ним интенсивным параметром t_i . Для перехода от $U(X_1, \dots, X_s)$ к функции $W(t_1, \dots, t_m, X_{m+1}, \dots, X_s)$

вычитаем из U сумму m произведений $\sum_1^m t_i X_i$; ($m < s$), получаем:

$$W = U - \sum_1^m t_i X_i, \quad (10)$$

и, следовательно,

$$W = \sum_{m+1}^s t_j X_j. \quad (11)$$

Принимая во внимание (9) и (10), получаем:

$$dW = dU - \sum_1^m (t_i dX_i + X_i dt_i) = - \sum_1^m X_i dt_i + \sum_{m+1}^s t_j dX_j. \quad (12)$$

Для того чтобы убедиться, что W является характеристической функцией переменных $t_1, \dots, t_m, X_{m+1}, \dots, X_s$, надо доказать, что

$$\begin{aligned} -X_1 &= (\partial W / \partial t_1)_{t, X}; \dots; -X_m = (\partial W / \partial t_m)_{t, X}; \\ t_{m+1} &= (\partial W / \partial X_{m+1})_{t, X}; \dots; t_s = (\partial W / \partial X_s)_{t, X}. \end{aligned} \quad (13)$$

Индекс t, X у частных производных обозначает, что они берутся при постоянстве всех, кроме одной, независимых переменных ряда $t_1, \dots, t_m, X_{m+1}, \dots, X_s$, определяющих функцию W . В курсах термодинамики обычно принимается как очевидное, что получаемые посредством такого преобразования функции являются характеристическими. Но поскольку мы при выводе потенциалов систем с вполне подвижными компонентами распространяем преобразование Лежандра на параметры, на которые они ранее не распространялись, и это вызывает возражения, а также для выяснения условий определенности преобразования следует дать чисто математическое доказательство правильности уравнений (13). Мы воспользуемся обычным методом доказательства преобразований Лежандра (см., например, Фихтенгольц, 1951, стр. 579) с теми видоизменениями, которые необходимы для данного случая.

Примем в качестве независимых экстенсивные параметры X_1, \dots, X_s , известными функциями которых являются U, t, \dots, t_s , так что частные производные $(\partial U / \partial X_r)_X, (\partial t_i / \partial X_r)_X$; ($i = 1, \dots, s$; $r = 1, \dots, s$) рассматриваем как известные величины. Индекс X у частных производных означает, что частная производная берется при постоянстве всех параметров ряда X_1, \dots, X_s , кроме одного, в отличие от частных производных уравнений (13). В то же время мы рассматриваем W как функцию независимых параметров ряда $t_1, \dots, t_m, X_{m+1}, \dots, X_s$ и только через этот ряд параметров зависящую от параметров ряда X_1, \dots, X_s . Дифференцируем обе части уравнения (10):

$$W = U - \sum_1^m t_i X_i$$

по одному из параметров ряда X_1, \dots, X_s

$$\left(\frac{\partial W}{\partial X_r} \right)_X = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial W}{\partial t_i} \right)_{t, X} \left(\frac{\partial t_i}{\partial X_r} \right)_X + \sum_{j=m+1}^s \left(\frac{\partial W}{\partial X_j} \right)_{t, X} \left(\frac{\partial X_j}{\partial X_r} \right)_X = \left(\frac{\partial U}{\partial X_r} \right)_X -$$

$= m$ обозначает постоянство всех интенсивных параметров системы t_i). Отсюда следует также, что в таких переходных состояниях функция $W = \sum t_i X_i$ ($i = m + 1, \dots, s$) имеет вполне определенную величину.

Состояния, в которых частные производные функции W по интенсивным факторам равновесия t_1, \dots, t_m испытывают разрыв и в которых, следовательно, экстенсивные параметры X_1, \dots, X_m не определяются частными производными функции W , являются именно теми переходными состояниями, при которых возможны обратимые процессы при постоянстве факторов состояния, но с изменением экстенсивных параметров X_1, \dots, X_m .

В качестве простейшего примера рассмотрим однокомпонентную закрытую изотермно-изобарическую систему с факторами состояния T, p, N_a типа системы твердое — жидкость — газ (см. фиг. 2). Потенциалом такой системы является функция $G = U - TS + pV = \mu_a N_a$, причем $dG = -SdT + Vdp + \mu_a dN_a$. Поскольку система имеет только один экстенсивный фактор состояния, при произвольных внешних условиях будет устойчива только одна фаза. В таком случае система вполне определена факторами состояния и частными производными по ним функции G : $-S = \partial G / \partial T$; $V = \partial G / \partial p$; $\mu_a = \partial G / \partial N_a$. Пусть внешние условия изменяются, и при некотором значении T и p начинает возникать вторая фаза (например, твердая фаза плавится). При наличии двух фаз состояние системы уже не определяется принятыми для нее факторами состояния. Производные $\partial G / \partial T$ и $\partial G / \partial p$ теряют определенность, так как T и p в отдельности не могут изменяться. При данном значении T и p эти частные производные претерпевают разрыв, так как до превращения и после него экстенсивные параметры S и V имеют различные значения. С другой стороны, интенсивный параметр μ_a в течение превращения сохраняет определенную постоянную величину, так как химический потенциал компонента в равновесной системе равен для обеих фаз. Естественно, что и $G = \mu_a N_a$ в течение превращения сохраняет постоянство. Постоянство G при превращении следует и из приведенного выше выражения его дифференциала, так как для обратимого превращения при $dT = dp = dN_i = 0$ согласно формуле $dG = 0$.

Применяя к внутренней энергии U уравнений (6) и (19) преобразования Лежандра [уравнения (10) — (12)], получаем следующие общеизвестные характеристические функции:

$$U = f(S, V, N_a, \dots, N_k) = TS - pV + \sum_a^k \mu_i N_i,$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_i dN_i, \quad (19)$$

$$F = f(T, V, N_a, \dots, N_k) = U - TS = -pV + \sum_a^k \mu_i N_i, \quad (20)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_a^k \mu_i dN_i, \quad (21)$$

$$H = f(S, p, N_a, \dots, N_k) = U + pV = TS + \sum_a^k \mu_i N_i, \quad (22)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_a^k \mu_i dN_i, \quad (23)$$

$$G = f(T, p, N_a, \dots, N_k) = U - TS + pV = \sum_a^k \mu_i N_i, \quad (24)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_i dN_i. \quad (25)$$

Дальнейшее применение преобразования Лежандра для замены экстенсивных факторов состояния N_f, \dots, N_k сопряженными с ними интенсивными факторами μ_f, \dots, μ_k дает характеристические функции для систем с вполне подвижными компонентами (Коржинский, 1949₂, 1956₁):

$$\begin{aligned} U_m &= f(S, V, N_a, \dots, N_e, \mu_f, \dots, \mu_k) = \\ &= U - \sum_f^k \mu_f N_f = TS - pV + \sum_a^e \mu_i N_i, \end{aligned} \quad (26)$$

$$dU_m = TdS - pdV + \sum_a^e \mu_i dN_i - \sum_f^k N_f d\mu_f, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} F_m &= f(T, V, N_a, \dots, N_e, \mu_f, \dots, \mu_k) = \\ &= U_m - TS = -pV + \sum_a^e \mu_i N_i, \end{aligned} \quad (28)$$

$$dF_m = -SdT - pdV + \sum_a^e \mu_i dN_i - \sum_f^k N_f d\mu_f, \quad (29)$$

$$H_m = f(S, p, N_a, \dots, N_e, \mu_f, \dots, \mu_k) = U_m + pV = TS + \sum_a^e \mu_i N_i, \quad (30)$$

$$dH_m = TdS + Vdp + \sum_a^e \mu_i dN_i - \sum_f^k N_f d\mu_f, \quad (31)$$

$$G_m = f(T, p, N_a, \dots, N_e, \mu_f, \dots, \mu_k) = U_m - TS + pV = \sum_a^e \mu_i N_i, \quad (32)$$

$$dG_m = -SdT + Vdp + \sum_a^e \mu_i dN_i - \sum_f^k N_f d\mu_f. \quad (33)$$

Все эти характеристические функции являются термодинамическими потенциалами систем с соответствующим набором факторов состояния. Функция F называется изотермо-изохорным потенциалом, или (в европейской литературе) свободной энергией; H — изотермо-изобарным потенциалом, или энтальпией; G — изотермо-изобарным потенциалом, или потенциалом Гиббса (в американской литературе также свободной энергией). Нижний индекс m означает потенциал открытой системы с вполне подвижными компонентами.

Рассмотрим физический смысл этих потенциалов. Член TS в них может быть назван термической энергией системы, член $-pV$ (с отрицательным знаком) — внутренней механической энергией изохорной системы, $\mu_i N_i$ — химической энергией инертного компонента i системы. Конечно, нужно иметь в виду, что внутри системы эти виды энергии неразличимы и могут переходить одна в другую, так что наглядная терминология имеет ограниченное значение. В неравновесной системе интенсивные параметры T , p , μ_a, \dots, μ_k в разных ее частях могут иметь разную величину. Разделив систему на r частей, имеющих различное значение интенсивных параметров, мы получим для суммарной внутренней энергии системы и ее полного дифференциала выражения:

$$U = \sum TS - \sum pV + \sum \mu_a N_a, \dots, \sum \mu_k N_k, \quad (34)$$

$$dU = \sum TdS - \sum pdV + \sum \mu_a dN_a + \dots + \sum \mu_k dN_k \quad (35)$$

(суммирование по r частям системы).

В системе с невыравненными интенсивными параметрами T , p , μ_a, \dots, μ_k возможны необратимые процессы выравнивания этих параметров. При этом, как мы видели ранее (стр. 17), выравнивание T приводит к понижению термической энергии $\sum TS$ изоэнтропической системы, выравнивание p — к уменьшению механической энергии системы $\sum (-pV)$, выравнивание химических потенциалов μ_i — к уменьшению химической энергии системы $\sum \mu_i N_i$. Все эти процессы приводят к уменьшению внутренней энергии U изохорно-изоэнтропической системы. При этом потенциальная энергия системы превращается в тепло, которое рассеивается во внешней среде. Именно это превращение потенциальной (работоспособной) энергии в тепло и делает процессы выравнивания интенсивных параметров необратимыми.

Перейдем теперь к потенциалу изохорно-изотермической системы: к свободной энергии F . Вместо энтропии S фактором равновесия здесь является температура T . Тем самым предполагается, что температура во всех частях системы одинакова и задается температурой внешней среды. Поэтому понижение потенциальной энергии системы за счет необратимых процессов теплообмена становится невозможным. Но вместе с тем становится возможным изменение члена TS за счет обратимых процессов теплообмена

с внешней средой при постоянной температуре (например, плавление или затвердевание при постоянной температуре). Отсюда понятно, почему член TS не входит в выражение потенциала изотермической системы, поскольку потенциал представляет ту часть энергии системы, которая при условии постоянства факторов состояния убывает при всех необратимых процессах. В этом заключается физический смысл того, что потенциал F (свободная энергия) получается из внутренней энергии вычитанием члена TS :

$$F = U - TS = -pV + \sum_i \mu_i N_i.$$

Аналогично при переходе к изобарным системам необходимо исключить член $\sum (-pV)$ — внутреннюю механическую энергию системы, поскольку при равенстве давлений во всех частях системы необратимое уменьшение этой механической энергии невозможно, но вместе с тем становится возможным ее изменение при обратимых процессах изменения объема при постоянном давлении. Следовательно, при переходе от изохорной системы к изобарной из потенциала первой необходимо вычесть член $-pV$, т. е. прибавить pV :

$$H = U + pV = TS + \sum_i \mu_i N_i,$$

$$G = F + pV = \sum_i \mu_i N_i.$$

При переходе к системам с вполне подвижными компонентами f, \dots, k допускается, что химические потенциалы этих компонентов выравнены во всех частях системы и задаются их потенциалами во внешней среде. Тем самым необратимое изменение химической энергии $\mu_f N_f + \dots + \mu_k N_k$ этих компонентов становится невозможным, но вместе с тем становится возможным обратимое изменение этой энергии за счет изменения содержания этих компонентов при постоянстве их потенциалов. Поэтому потенциал системы с вполне подвижными компонентами f, \dots, k не должен содержать членов $\mu_f N_f, \dots, \mu_k N_k$. В этом заключается физический смысл того, что потенциал систем с вполне подвижными компонентами f, \dots, k получается из потенциала соответствующей ограниченной по массам системы вычитанием этих членов. Так [уравнение (28)]:

$$F_m = F - \mu_f N_f - \dots - \mu_k N_k = -pV + \mu_a N_a + \dots + \mu_e N_e.$$

Эти рассуждения, как мне кажется, дают очень наглядное представление о физической сущности потенциалов разных типов систем и позволяют легко вспомнить вид потенциала для той или иной системы. Благодаря этому методу нетрудно вывести на память основные формулы термодинамики.

Соотношение между различными типами термодинамических потенциалов представлено на фиг. 3. Каждая колонна соответствует

определенному энергетическому члену внутренней энергии U . Каждому потенциалу соответствует одна строка, в которой заштрихованы части, отвечающие энергетическим членам, входящим в данный потенциал. Такого рода схемы приводятся в ряде учебников термодинамики с тем различием, что в качестве механической энергии системы в них рассматривается произведение pV с положительным знаком, а не с отрицательным, что мне представляется неправильным.

	TS	$-pV$	$\sum \mu_i N_i$
U			
F			
H			
G			

Фиг. 3. Соотношение между величинами различных термодинамических потенциалов. Заштрихованы члены, входящие в выражение потенциала данной строки

Следует обратить внимание на то, что при преобразовании потенциалов с переменной независимых переменных, в частности при переходе к системам с вполне подвижными компонентами, экстенсивные параметры S и V не подвергались каким-либо изменениям. Поэтому в потенциалах систем с вполне подвижными компонентами под S и V по-прежнему понимается энтропия и объем всей системы без вычета парциальных энтропий и объема вполне подвижных компонентов.

Таким образом, все характеристические функции уравнений (19) — (33) являются термодинамическими потенциалами систем с соответствующим набором факторов состояния. При постоянстве этих факторов состояния они уменьшаются при всех возможных в них необратимых процессах и достигают минимума в равновесных состояниях.

В качестве примера приложения теории потенциала к открытым системам рассмотрим изотермно-изохорическую систему с вполне подвижными компонентами ($T, V, N_a, \dots, N_e, \mu_j, \mu_k$), которая может моделировать диффузионный метасоматоз. Потенциал этой системы [уравнение (28)] равен:

$$F_m = - \sum_r pV + \sum_r \mu_a N_a + \dots + \sum_r \mu_e N_e.$$

Процессы с уменьшением F_m при постоянных факторах равновесия будут совершаться самопроизвольно. Из выражения (28) видно, что при постоянных V, N_a, \dots, N_e и при постоянных внешних условиях (T, μ_j, \dots, μ_k) эти самопроизвольные процессы могут состоять лишь в образовании и разрастании фаз, обладающих наиболее высоким давлением и наиболее низкими химическими потенциалами инертных компонентов за счет фаз с более низким давлением и более высокими химическими потенциалами инертных компонентов. Наиболее интересен случай, когда все компоненты системы вполне подвижны, т. е. химические потенциалы

всех компонентов задаются внешними условиями. Тогда в число факторов равновесия входит только один экстенсивный параметр V , и поэтому при произвольных внешних условиях устойчива будет только одна фаза. Выражение потенциала системы (28) упрощается: $F_m = -\sum pV$. Из этого выражения, если принять во внимание постоянство общего объема V и условие равновесия $F_m = \min$, с очевидностью вытекает, что устойчива будет та фаза, которая при заданных внешних условиях величинах химических потенциалов способна развивать наибольшее давление p . Давление, которое оказывает кристаллическая фаза при росте в условиях соприкосновения с питающим жидким или газовым раствором, может быть названо кристаллизационным давлением. Кристаллизационное давление минерала есть определенная функция химических потенциалов его компонентов и их содержаний в минерале (вывод соответствующих уравнений см. Коржинский, 1953, 1969). Минералы, которые при данном составе поровых растворов обладают большим кристаллизационным давлением, разрастаются за счет минералов с меньшим кристаллизационным давлением, вызывая их растворение, пока при произвольном составе порового раствора не останется только один минерал с наибольшим кристаллизационным давлением. Этим объясняется мономинеральность конечных стадий метасоматических замещений.

ВЫВОД ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Метод термодинамических потенциалов особенно ценен потому, что из выражений потенциалов легко выводятся все основные термодинамические соотношения.

Прежде всего нужно иметь в виду следующие свойства полных дифференциалов. Пусть $W = f(x, y, z)$. Тогда величина полного дифференциала dW всегда может быть тождественно представлена так:

$$dW = \frac{\partial W}{\partial x} dx + \frac{\partial W}{\partial y} dy + \frac{\partial W}{\partial z} dz.$$

Если, наоборот, известно, что выражение $dW = adx + bdy + cdz$ представляет полный дифференциал функции W от независимых переменных x, y, z , то тогда можно написать

$$a = \frac{\partial W}{\partial x}; \quad b = \frac{\partial W}{\partial y}; \quad c = \frac{\partial W}{\partial z}.$$

Кроме того, посредством перекрестного дифференцирования коэффициентов в выражении полного дифференциала получаем соотношения:

$$\frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x}; \quad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial z}; \quad \frac{\partial b}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial y}.$$

Для примера возьмем систему с факторами состояния $T, p, N_a, \dots, N_e, \mu_f, \dots, \mu_k$. Термодинамический потенциал такой системы представлен функцией $G_m = \mu_a N_a + \dots + \mu_e N_e$, которая может толковаться как химическая энергия системы. Полный дифференциал ее равен [см. стр. 41, уравнение (33)]:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_a dN_a + \dots + \mu_e dN_e - N_f d\mu_f - \dots - N_k d\mu_k.$$

На основании свойств полного дифференциала отсюда получаем

$$\frac{\partial G_m}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial G_m}{\partial p} = V; \quad \frac{\partial G_m}{\partial N_a} = \mu_a; \quad \frac{\partial G_m}{\partial \mu_f} = -N_f, \quad (36)$$

т. е. химическая энергия системы возрастает с возрастанием давления (при постоянстве температуры) и масс в ней инертных компонентов, но уменьшается с возрастанием температуры и величин химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Далее получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_a}{\partial T} &= -\frac{\partial S}{\partial N_a} = -\bar{S}_a; & \frac{\partial \mu_a}{\partial p} &= \frac{\partial V}{\partial N_a} = \bar{V}_a; \\ \frac{\partial \mu_a}{\partial N_e} &= \frac{\partial \mu_e}{\partial N_a}; & \frac{\partial \mu_a}{\partial \mu_f} &= -\frac{\partial N_f}{\partial N_a} \end{aligned} \quad (37)$$

и пр. В этих уравнениях \bar{S}_a и \bar{V}_a представляют парциальные энтропию и объем компонента a в системе, т. е. S и V , приходящиеся на 1 моль компонента a . Используя эти выражения, можно получить зависимость химического потенциала инертного компонента от T и p (при постоянстве других факторов равновесия) следующим образом:

$$d\mu_a = \frac{\partial \mu_a}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_a}{\partial p} dp = -\bar{S}_a dT + \bar{V}_a dp. \quad (38)$$

В смеси идеальных, не взаимодействующих между собой газов состояние каждого газа зависит только от температуры и парциального его давления p_i , поэтому для каждого компонента i смеси идеальных газов согласно (38) имеем:

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp = -\bar{S}_i dT + RT \frac{dp_i}{p_i} \quad (39)$$

(поскольку для идеальных газов $pV = RT$).

Если имеется жидкий раствор в равновесии с газовой фазой, то в предельном случае, когда и раствор и газ обладают свойствами идеальных газа и раствора, согласно закону Генри мольная доля компонента в растворе

$$x_i = \frac{N_i}{N_a + \dots + N_k}$$

при постоянной температуре изменяется пропорционально с его парциальным давлением p_i в газовой фазе, т. е. $x_i = K p_i$. Этот множитель K при подстановке мольной доли x_i в (39) сокращается,

и мы получаем для компонента идеального раствора (при $dT = 0$):

$$d\mu_i = RT \frac{dx_i}{x_i}. \quad (40)$$

Интегрирование при постоянном T дает

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i. \quad (41)$$

Здесь μ_i^0 — величина химического потенциала компонента i при $x_i = 1$, т. е. когда он составляет однокомпонентную (чистую) фазу при данной температуре (при $x_i = 1$ второй член в уравнении (41) превращается в нуль).

Для реальных растворов в уравнение (41) вместо действительной мольной доли x_i подставляют условную функцию — активность $\alpha_i = \gamma x_i$, где γ — коэффициент активности. Таким образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma x_i. \quad (42)$$

Вместо мольной доли компонента $x_i = N_i/(N_a + \dots + N_k)$ обычно говорят о концентрации компонента, имея в виду преимущественно объемную концентрацию, т. е. грамм-молекулярное содержание компонента на 1 л раствора: $C_i = N_i/V = x_i (N_a + \dots + N_k)/V$. Объемная концентрация C_i , следовательно, приблизительно пропорциональна мольной доле x_i .

Поскольку активность и химический потенциал компонента при постоянной температуре связаны между собой взаимно однозначной зависимостью (42), причем возрастание химического потенциала всегда соответствует возрастанию активности, то при качественном обсуждении состояния систем и их зависимости от внешних условий оба понятия для нас равносильны. Но понятие мольной доли или концентрации компонента в ряде случаев даже при качественном рассмотрении систем приходится противопоставлять понятию активности или химического потенциала, так как нередко при постоянной концентрации компонента его активность или химический потенциал могут изменяться или наоборот, особенно в результате химического взаимодействия компонентов в растворе. Мы уже отмечали, что при инфильтрационном метасоматозе в число факторов равновесия входят концентрации вполне подвижных компонентов в поровых растворах вместо их химических потенциалов или активностей при диффузионном метасоматозе.

Рассмотрим теперь важный для нас метод смешенных равновесий, который позволяет вывести формулы зависимости реакций от интенсивных факторов равновесия. Пусть система, сложенная инертными компонентами a, \dots, e и вполне подвижными f, \dots, k , претерпевает превращение из состояния I в состояние II , причем содержание инертных компонентов a, \dots, e остается постоянным, а T, p и химические потенциалы вполне подвижных компонентов μ_f, \dots, μ_k задаются изменяющимися внешними условиями. Реакция превращения будет обратимой в том случае, если

изотермно-изобарный потенциал системы $G_m = \mu_a N_a + \dots + \mu_c N_c$ в обоих состояниях равен: $G_m^I = G_m^{II}$. Пусть теперь внешние условия претерпели изменение. Для сохранения равновесия между двумя состояниями системы необходимо, чтобы при изменении внешних условий соблюдалось равенство: $dG_m^I = dG_m^{II}$.

Из развернутого выражения dG_m^I и dG_m^{II} через формулу (33) после объединения членов с одинаковыми множителями получим:

$$-(S^{II} - S^I)dT + (V^{II} - V^I)dp + (\mu_a^{II} - \mu_a^I)dN_a + \dots + (N_f^{II} - N_f^I) \times d\mu_f - \dots = 0.$$

Введя обозначения $\Delta S = (S^{II} - S^I)$; $\Delta V = (V^{II} - V^I)$; $\Delta N_f = (N_f^{II} - N_f^I)$ и т. д. и приняв во внимание, что в произведениях типа $(\mu_a^{II} - \mu_a^I)dN_a$ множитель $(\mu_a^{II} - \mu_a^I) = 0$ в силу равновесности состояния, окончательно получаем:

$$-\Delta SdT + \Delta Vdp - \Delta N_f d\mu_f - \dots - \Delta N_k d\mu_k = 0. \quad (43)$$

Это уравнение показывает, какова должна быть связь между изменениями интенсивных факторов равновесия, чтобы сохранилось равновесие между двумя состояниями системы, т. е. чтобы сохранилась обратимость реакции перехода.

В частном случае, когда температура и давление остаются постоянными ($dT = dp = 0$), то из (43) получаем:

$$\Delta N_f d\mu_f + \dots + \Delta N_k d\mu_k = 0. \quad (44)$$

Это уравнение можно интегрировать, если величины N_f, \dots, N_k не зависят от μ_f, \dots, μ_k , что имеет место при применении этого уравнения к кристаллическим фазам постоянного состава. В этом случае интегрирование дает:

$$\Delta N_f \mu_f + \dots + \Delta N_k \mu_k = \text{const}, \quad (45)$$

что является одной из форм закона действующих масс. В этом уравнении $\Delta N_f, \dots, \Delta N_k$ представляют изменения в содержании компонентов в твердых фазах, а μ_f, \dots, μ_k — химические потенциалы этих подвижных компонентов.

Для перехода в формулировке закона действующих масс (45) от химических потенциалов к активностям воспользуемся уравнением (42). После переноса всех членов, не зависящих от активностей, в правую часть и перехода от суммы логарифмов к произведению аргументов, вместо (45) получаем более обычную форму закона действующих масс:

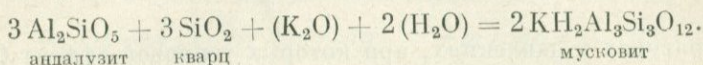
$$a_f^{\Delta N_f} \cdot a_g^{\Delta N_g} \dots a_k^{\Delta N_k} = \text{const}'. \quad (46)$$

Для растворов, приближающихся к идеальным, вместо активностей можно брать молярные доли или же приближенно про-

порциональные им объемные концентрации:

$$c_f^{\Delta N_f} c_g^{\Delta N_g} \dots c_k^{\Delta N_k} = \text{const}'' \quad (47)$$

В качестве примера применения уравнений (44) — (46) рассмотрим реакцию:



Уравнение это относится к случаю, когда содержание глинозема и кремнезема в породе при реакции не изменяется, т. е. они инертны, тогда как содержание в ней воды и окиси калия изменяется за счет взаимодействия с поровым раствором данной и окружающих горных пород, т. е. K_2O и H_2O вполне подвижны. В этой реакции ΔN для K_2O равна -1 , а для H_2O — 2 . Поэтому применение уравнения (44) дает:

$$d\mu_{\text{K}_2\text{O}} + 2d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0; \quad d\mu_{\text{K}_2\text{O}}/d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = -2.$$

При допущении постоянного состава мусковита из уравнений (45) и (46) следует:

$$\mu_{\text{K}_2\text{O}} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}' \quad \text{или} \quad \alpha_{\text{K}_2\text{O}}\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \text{const}''.$$

Это показывает взаимосвязь между изменениями величин химических потенциалов или активностей подвижных компонентов при сохранении равновесия между андалузитом, кварцем и мусковитом.

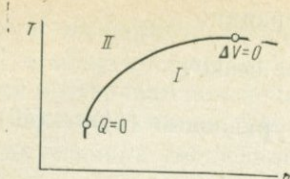
Обратимся к реакции в закрытой системе, когда для всех независимых компонентов $\Delta N_i = 0$, или же к реакции в открытой системе, когда для всех подвижных компонентов $d\mu_i = 0$. В обоих случаях уравнение (43) переходит в следующее:

$$-\Delta SdT + \Delta Vdp = 0.$$

Здесь ΔS обозначает изменение энтропии в ходе реакции при данной температуре, а поэтому $\Delta S = Q/T$, если обозначить Q тепло, поглощенное при переходе от I состояния ко II (как это принято в термодинамике, тогда как в термохимии Q — тепло, выделенное при реакции). После этой подстановки получим уравнение Клаузиуса — Клапейрона в его обычной форме:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{Q} \quad (48)$$

Для диаграммы $p - T$ (например, фиг. 4) это уравнение дает тангенс угла наклона моновариантной кривой равновесия, разделяющей поле устойчивости состояния I от поля состояния II , в зависимости от температуры (T), объемного (ΔV) и теплового (Q) эффектов реакции перехода. Из уравнения (48) видно, что при тех



Фиг. 4. Наклон линии моновариантного равновесия реакции в зависимости от ее теплового (Q) и объемного (V) эффекта

температурах и давлениях, при которых тепловой эффект $Q = 0$, кривая равновесия имеет вертикальное направление, параллельное оси T , а для условий, когда объемный эффект $\Delta V = 0$, кривая должна иметь направление, параллельное оси p , т. е. на фиг. 4 горизонтальное.

ФУГИТИВНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ

Химический потенциал μ_i характеризует химическую действительность компонента, его напор, тенденцию к переходу в другие фазы. Но понятие о химическом потенциале не наглядно. Так, при повышении температуры μ_i при постоянстве состава системы резко понижается ($\partial\mu_i/\partial T = -\bar{S}_i$). При уменьшении концентрации компонента его потенциал стремится не к нулю, а к минус бесконечности. В связи с этим Г. Н. Льюисом были предложены выражения химического потенциала через параметры (фугитивность и активность), ближе стоящие к таким наглядным величинам, как упругость пара и концентрация компонента.

В смеси идеальных газов состояние каждого компонента полностью определяется температурой T и парциальным давлением \bar{p}_i данного компонента. Поэтому, согласно (38), $d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i d\bar{p}_i$. Отсюда, имея в виду, что для идеальных газов $\bar{p}_i \bar{V}_i = RT$, при условии постоянной температуры имеем:

$$d\mu_i = \bar{V}_i d\bar{p}_i = RT d \ln \bar{p}_i.$$

Интегрирование дает:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{p}_i, \quad (49)$$

где μ_i^0 означает величину μ_i при данной температуре T и давлении $p = 1$ атм.

Фугитивность f_i , согласно Г. Н. Льюису, определяется равенством

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i. \quad (50)$$

Для идеальных газов $f_i = \bar{p}_i$, т. е. фугитивность равна парциальному давлению газа. Для реальных газов f_i отличается от p ($f < p$), но приближается к p по мере уменьшения p ($f/p = 1$; $p \rightarrow 0$). Величина f выражается в атмосферах, и, следовательно, фугитивность чистого идеального газа при 1 атм равна единице.

Понятие о фугитивности приложимо также к компонентам жидких и твердых тел, для которых она является приближенным выражением упругости их пара («эффективной упругостью пара»).

Для получения зависимости f от p дифференцируем (50) по p при постоянных T и составе рассматриваемой фазы, имея в виду равенства (37), а также независимость μ_i^0 от p :

$$\partial \mu_i / \partial p = \bar{V}_i = RT \partial \ln f_i / \partial p; \quad \partial \ln f_i / \partial p = \bar{V}_i / RT \quad (51)$$

(для идеального газа это дает $d \ln f_i = d \ln \bar{p}_i$).

Для получения зависимости от T дифференцируем (50) по T при постоянных p и составе фазы, принимая во внимание (37):

$$\partial \mu_i / \partial T = \partial \mu_i^0 / \partial T + R \ln f_i + RT \partial \ln f_i / \partial T;$$

$$\partial \mu_i / \partial T = -\bar{S}_i; \quad \partial \mu_i^0 / \partial T = -\bar{S}_i^0; \quad RT \ln f_i = \mu_i - \mu_i^0.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = \frac{T\bar{S}_i^0 - T\bar{S}_i + \mu_i^0 - \mu_i}{RT^2} = \frac{H_i^g - \bar{H}_i}{RT^2}. \quad (52)$$

Здесь $H_i^g - \bar{H}_i$ представляет приращение парциальной энтальпии (теплосодержания) при испарении компонента из рассматриваемой фазы с фугитивностью f атмосфер в газовую фазу с $f = 1$ атм. Это приращение всегда положительно, и поэтому, как показывает (52), фугитивность компонентов в конденсированных фазах всегда возрастает с температурой. Для идеальных смесей изменение парциальных давлений не меняет парциальную энтальпию компонентов, поэтому для газов, поскольку они приближаются к идеальным смесям, $H^0 - \bar{H} = 0$, и, следовательно, фугитивность газов не зависит от температуры, а только от давления. Для компонентов конденсированных фаз фугитивность возрастает как с температурой, так и с давлением на фазу.

Для фугитивности стандартным состоянием всегда является состояние компонента в виде идеального газа с парциальным давлением 1 атм независимо от температуры.

Для жидких и кристаллических растворов более удобным параметром является активность a как более наглядно связанная с концентрацией компонента. Она может рассматриваться как отношение фугитивности компонента в данном состоянии к его фугитивности в некотором стандартном состоянии.

Выбор стандартного состояния для активности в некоторых пределах произволен. Для смесей типа изоморфных в качестве стандартного состояния следует брать состояние чистого крайнего компонента смеси с мольной долей $x = 1$ при рассматриваемых фазовом состоянии, давлении и температуре (а не при давлении 1 атм, как принято для фугитивности). Такой выбор имеет то преимущество, что при нем активность компонента во всех равновесных сосуществующих фазах одинакова.

Для растворов широко распространен и другой выбор, при котором допускается, что при крайнем разбавлении раствора активность становится равной концентрации (в том или ином ее выражении) и возрастает пропорционально концентрации (точнее, мольной доле компонента, согласно закону Генри). Свойственная крайне разведенным растворам данного компонента пропорциональность активности и концентрации экстраполируется до единичной концентрации, и для этого фиктивного экстраполированного состояния активность принимается равной единице. При таком выборе активность для весьма разбавленных растворов равна концентрации, тогда как для концентрированных растворов активность представляет «эффективную концентрацию». При таком выборе стандартные состояния одного компонента в разных фазах различны, и поэтому активность компонента в равновесно сосуществующих фазах вообще различна. Она зависит также от способа выражения концентрации. Некоторые авторы в качестве стандартного принимают состояние при давлении 1 атм (Lewis, Randall, 1961), когда, следовательно, даже в совершенных растворах активность в таком понимании резко возрастает с давлением.

Итак, активность компонента выражается следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i, \quad (53)$$

где μ_i^0 — химический потенциал компонента в стандартном состоянии при рассматриваемых давлении и температуре; x_i — мольная доля. «Коэффициент активности» γ_i характеризует отклонение активности от мольной доли. Величина γ_i может зависеть от температуры, давления, мольной доли данного и других компонентов.

Зависимость активности от давления и температуры получается дифференцированием уравнения (53):

$$\partial \ln a_i / \partial p = (\bar{V}_i - \bar{V}_i^0) / RT, \quad (54)$$

$$\partial \ln a_i / \partial T = (\bar{H}_i^0 - \bar{H}_i) / RT^2. \quad (55)$$

Здесь $\bar{V}_i - \bar{V}_i^0$ и $\bar{H}_i^0 - \bar{H}_i$ представляют изменение парциального мольного объема и парциальной мольной энтальпии при переходе от стандартного состояния к данному (без изменения фазового состояния). Для идеальных растворов изменение концентрации не меняет величины парциальных энтальпии и объема, и поэтому для них $\bar{V}_i - \bar{V}_i^0 = 0$; $\bar{H}_i^0 - \bar{H}_i = 0$. Следовательно, с приближением свойств растворов (кристаллических, жидких или газообразных) к совершенным (идеальным) зависимость активности от температуры и давления исчезает.

Рассмотрим зависимость μ_i , $\ln f_i$, $\ln a_i$ от концентрации C_i в данной фазе при постоянных T и p :

$$\partial \mu_i / \partial C_i = RT \partial \ln a_i / \partial C_i = RT (\partial \ln \gamma_i / \partial C_i + 1/C_i) \cong RT / C_i,$$

$$\partial \ln a_i / \partial C_i = \partial \ln \gamma_i / \partial C_i + 1/C_i \cong 1/C_i,$$

$$\partial \ln f_i / \partial C_i = \partial \ln (a_i f_i^0) / \partial C_i = \partial \ln a_i / \partial C_i = \partial \ln \gamma_i / \partial C_i + 1/C_i \cong 1/C_i.$$

Полученные выражения частных производных можно скомпоновать следующим образом:

	$(\partial/\partial T)_{p, N_i}$	$(\partial/\partial p)_{T, N_i}$	$(\partial/\partial C_i)_{T, p}$
μ_i	$-\bar{S}_i$	\bar{V}_i	$RT(\partial \ln \gamma_i/\partial C_i + 1/C_i) \cong \frac{RT}{C_i}$
$\ln f_i$	$\frac{\bar{H}_i^G - \bar{H}_i}{RT^2}$	$\frac{\bar{V}_i}{RT}$	$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial C_i} + \frac{1}{C_i} \cong \frac{1}{C_i}$
$\ln a_i$	$\frac{H_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2}$	$\frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^0}{RT}$	$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial C_i} + \frac{1}{C_i} \cong \frac{1}{C_i}$

(56)

В качестве факторов равновесия приняты T , p и концентрация компонента. Каждая строка соответствует одному параметру, от которого берутся частные производные; каждый столбец соответствует определенному параметру, по которому берется частная производная. Из таблицы видно, что с повышением температуры химический потенциал компонента резко падает, фугитивность компонента конденсированной фазы возрастает, а газовой не изменяется, так же как не изменяется активность в растворах, приближающихся к идеальным. С повышением давления параметры μ_i , f_i возрастают, особенно резко химический потенциал, тогда как изменение a_i незначительно или отсутствует. С возрастанием концентрации компонента в фазе все три параметра возрастают.

Возникает задача выразить условие смещенного равновесия (43) в зависимости от интенсивных факторов равновесия T , p^s , p^L , a_f , ..., a_k , т. е. с заменой химических потенциалов активностями компонентов. Индекс s обозначает параметры твердой (минеральной) части системы, L — равновесного с минералами раствора. Итак, имеем уравнение смещенного равновесия (43):

$$-\Delta S^s dT + \Delta V^s dp - \Delta N_f^s d\mu_f - \dots - \Delta N_k^s d\mu_k = 0.$$

Одновременно мы рассматриваем взаимодействующий с минералами раствор как закрытую систему, полный дифференциал потенциала которой выражается уравнением (25):

$$dG^L = -S^L dT + V^L dp + \mu_a dN_a^L + \dots + \mu_k dN_k^L.$$

Мы допускаем, что этот раствор близок к идеальному, так что активности его компонентов можно принять пропорциональными их мольным долям ($a_f = kN_f/\Sigma N$). Поэтому при получении частных производных условие постоянства активности компонента равносильно условию постоянства N_i . В этом случае перекрестное дифференцирование коэффициентов в (25) дает:

$$(\partial \mu_f / \partial T)_{p, N} = -\partial S^L / \partial N_f^L = -\bar{S}_f^L; \quad \partial \mu_f / \partial p = \bar{V}_f^L.$$

Дифференцирование выражения (53): $\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln \alpha_j$ дает $(\partial \mu_j / \partial \ln \alpha_j)_{p,T} = RT$. Следовательно:

$$d\mu_j = -\bar{S}_j^L dT + \bar{V}_j^L dp^L + RT d \ln \alpha_j. \quad (57)$$

Подставляя (57) в уравнение (43) и принимая во внимание, что $\Delta N_j^L = -\Delta N_j^s$, получим:

$$-\Delta S^s + \Delta N_j^L \bar{S}_j^L + \dots + \Delta N_k^L \bar{S}_k^L dT + \Delta V^s dp^s + (\Delta N_j^L \bar{V}_j^L + \dots + \Delta N_k^L \bar{V}_k^L) dp^L - RT (\Delta N_j^s d \ln \alpha_j + \dots + \Delta N_k^s d \ln \alpha_k) = 0. \quad (58)$$

Обозначив суммарное приращение энтропии в минералах системы и в поровых растворах как ΔS , а суммарное приращение объема раствора в результате реакции как ΔV^L , получим

$$-\Delta S dT + \Delta V^s dp^s + \Delta V^L dp^L - RT (\Delta N_j^s d \ln \alpha_j + \dots + \Delta N_k^s d \ln \alpha_k) = 0. \quad (59)$$

Если давления на минералы и на раствор равны, то из (59) следует:

$$-\Delta S dT + \Delta V dp - RT (\Delta N_j^s d \ln \alpha_j + \dots + \Delta N_k^s d \ln \alpha_k) = 0, \quad (60)$$

$$(\Delta V = \Delta V^s + \Delta V^L; \quad \Delta S = \Delta S^s + \Delta S^L).$$

Отсюда выводим наклоны линий моновариантного равновесия на соответствующих диаграммах:

$$\begin{aligned} \partial T / \partial p &= \Delta V / \Delta S; & \partial T / \partial \ln \alpha_j &= -RT \Delta N_j^s / \Delta S; \\ \partial p / \partial \ln \alpha_j &= RT \Delta N_j^s / \Delta V. \end{aligned} \quad (61)$$

Так, например, для реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ имеем:

$$\Delta S < 0; \quad \Delta V < 0; \quad \Delta N_{\text{CO}_2}^s = 1.$$

Отсюда производные

$$\partial T / \partial p > 0; \quad \partial T / \partial \ln \alpha_{\text{CO}_2} > 0; \quad \partial p / \partial \ln \alpha_{\text{CO}_2} < 0.$$

При условии постоянства температуры и давления уравнения (59) и (60) переходят в уравнения следующего типа, представляющие обычное выражение закона действия масс:

$$\Delta N_j^s d \ln \alpha_j + \dots + \Delta N_k^s d \ln \alpha_k = 0, \quad (62)$$

$$\alpha_j^{\Delta N_j^s} \cdot \alpha_g^{\Delta N_g^s} \dots \alpha_k^{\Delta N_k^s} = \text{const}. \quad (63)$$

Очевидно, что активности α_j в этих уравнениях могут быть заменены их фугитивностями f_j , поскольку активности пропорциональны фугитивностям: $\alpha_j = f_j / f_j^0$.

Как отмечалось рядом авторов, изоморфные серии минералов нередко приближаются к совершенным смесям крайних своих компонентов. Это приближение, хотя бы и грубое, весьма облегчает ориентировочное термодинамическое рассмотрение минеральных равновесий с участием твердых растворов, поскольку активности компонентов в совершенных смесях могут быть приняты пропорциональными их мольным долям. При этом большое значение приобретает правильное установление единичных мольных количеств компонентов смеси, как это в особенности выясняется при рассмотрении экстремальных составов (глава V).

Совершенными (или идеальными) принято называть смеси, в которых активности компонентов пропорциональны их мольным долям и не зависят от температуры и давления. Имея в виду твердые (кристаллические) смеси, мы далее для чистых компонентов (крайних членов смесей) будем принимать $\alpha_i^0 = 1$ (стандартное состояние) и, следовательно, для совершенных смесей $\alpha_i = x_i$.

Связь активности компонента α_i с его химическим потенциалом μ_i дается формулой:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i. \quad (64)$$

Частное дифференцирование (64) по p и T , в силу независимости α_i от p и T , дает:

$$\partial \mu_i / \partial p = \bar{V}_i = \partial \mu_i^0 / \partial p = \bar{V}_i^0,$$

т. е. $\bar{V}_i = \bar{V}_i^0$ — парциальный объем компонента совершенной смеси с изменением его доли не изменяется, т. е. объемный эффект смешения равен нулю.

$$\begin{aligned} \partial \mu_i / \partial T &= -\bar{S}_i = \partial \mu_i^0 / \partial T + R \ln \alpha_i = -\bar{S}_i^0 + R \ln \alpha_i, \\ R \ln \alpha_i + (\bar{S}_i - \bar{S}_i^0) &= 0. \end{aligned} \quad (65)$$

Парциальная энтальпия \bar{H}_i компонента равна:

$$\bar{H}_i = \mu_i + T\bar{S}_i$$

и на основании (65):

$$\bar{H}_i - \bar{H}_i^0 = (\mu_i - \mu_i^0) + T(\bar{S}_i - \bar{S}_i^0) = RT \ln \alpha_i + T(\bar{S}_i - \bar{S}_i^0) = 0,$$

т. е. тепловой эффект смешения в совершенных смесях равен нулю.

Вывод об отсутствии теплового и объемного эффекта смешения основан на независимости активности от p и T , и поэтому он действителен не только для «собственно совершенных» смесей, в которых активность компонента равна (или пропорциональна) его мольной доле, но и для всех смесей, в которых активность независима от p и T . В частности, она может быть равна какой-либо степени мольной доли $\alpha_i = x_i^h$, где h — постоянное число.

В формуле (64) наличие газовой постоянной R , имеющей размерность *кал/град·моль*, показывает, что член $RT \ln \alpha_i$ представляет энергию, приходящуюся на 1 моль компонента i . Поэтому эта формула действительна только при правильном определении единичного мольного количества компонента.

Значение единичных мольных количеств наиболее ясно проявляется для совершенных газов, у которых парциальное давление, а следовательно, фугитивность и активность, при данной массе m и объеме V газа обратно пропорционально его молекулярному весу M , как видно из основного уравнения газа:

$$pV = mRT/M,$$

т. е. давление определяется числом молекул газа в данном объеме при данной температуре.

В жидких растворах значение мольных количеств отчетливо проявляется в явлении осмотического давления, зависящего от мольной доли растворенных веществ, и в других явлениях. Зависимость активности от мольной доли принимается и для твердых кристаллических растворов, хотя обособленные молекулы там и отсутствуют. Вероятно, мольной единицей здесь является элементарная кристаллическая ячейка. Но здесь мы не можем углубляться в сложную кристаллохимическую сторону этой проблемы.

Рассмотрим соотношение между активностью, химическим потенциалом компонента и его единичным мольным количеством. Возьмем определенную совершенную в отношении компонента i смесь ($\alpha_i = x_i$), имеющую определенную величину химического потенциала μ_i компонента i . Если мы, без изменения действительного состояния системы, произвольно допустим более крупную (или более мелкую) величину для единичного мольного количества компонента i , а именно $h\mu_i$ (где h — постоянная величина), то, очевидно, $\mu_{hi} = h\mu_i$. Отсюда:

$$\mu_{hi} = \mu_{hi}^0 + RT \ln \alpha_{hi} = h\mu_i^0 + hRT \ln \alpha_i = h\mu_i^0 + RT \ln x_i^h.$$

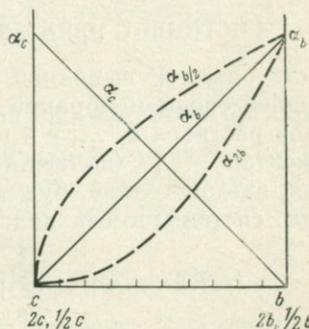
Для чистого компонента i , т. е. его стандартного состояния, $\alpha_i^0 = \alpha_{hi}^0 = 1$; $\ln \alpha_i = \ln \alpha_{hi} = 0$ и, следовательно, $\mu_{hi}^0 = h\mu_i^0$. Поэтому:

$$\alpha_{hi} = \alpha_i^h = x_i^h. \quad (66)$$

Активность компонента — это, конечно, объективная величина, не зависящая от наших допущений о величине единичных мольных количеств. Активность может быть определена непосредственно, например по упругости пара компонента или по его концентрации в той из сосуществующих фаз системы, которая более всего приближается к совершенной смеси. Такой же объективной величиной является химический потенциал компонента, который может быть определен из энергетического эффекта реакций. Если известна величина как химического потенциала, так и активности компо-

нента, то правильную величину его единичного количества можно найти, подобрав ее так, чтобы удовлетворялось уравнение (64). Если же известна величина только избыточного химического потенциала компонента ($\mu_i - \mu_i^0$), то выводимая отсюда величина активности компонента будет зависеть от выбора единичного мольного количества, и только при одном определенном выборе его активность получится равной или пропорциональной мольной доле компонента в соответствии с совершенством рассматриваемой

Фиг. 5. Зависимость активности компонентов смеси, совершенной в отношении миналов $b - c$, от величины предполагаемых миналов: с изменением величины предполагаемого минала (вместо $b - c$ предположены миналы $2b - 2c$ и $1/2b - 1/2c$) смесь становится несовершенной



смеси. При другом выборе единичного мольного количества компонента его активность будет выражаться через мольную долю в той или иной постоянной степени.

Если имеем совершенную смесь двух компонентов b и c и станем ее рассматривать как смесь двух в равной степени укрупненных (или уменьшенных) компонентов hb и hc , то мольные доли обоих компонентов не изменятся, поскольку мольные количества N компонентов изменяются в равной степени ($N_b = hN_{hb}$):

$$x_b = N_b / (N_b + N_c) = hN_{hb} / h(N_{hb} + N_{hc}) = x_{hb}.$$

Отсюда и из (66) вытекает:

$$\alpha_{hb} = \alpha_b^h = x_b^h = \gamma_{hb} x_{hb}; \quad \gamma_{hb} = x_{hb}^{h-1}. \quad (67)$$

Таким образом, если мы устанавливаем активности компонентов смеси на основе энергетических свойств системы (химические потенциалы, константы равновесия реакций), то смесь, совершенная в отношении компонентов b и c ($\alpha_b = x_b$; $\alpha_c = x_c$), в отношении укрупненных (или уменьшенных) компонентов окажется как бы несовершенной в том смысле, что коэффициенты активности компонентов будут изменяться вместе с мольной долей компонента.

На диаграмме фиг. 5 представлен случай двухкомпонентной смеси, совершенной в отношении компонентов b и c . Активность этих компонентов изображается прямыми наклонными линиями. Если для тех же смесей, совершенных в отношении компонентов b и c , мы произвольно примем в качестве компонентов кратные частицы hb и hc , то активности этих компонентов изобразятся кри-

выми линиями, как показано пунктиром для активностей компонентов hb и hc , рассчитанных по формуле (67).

Если для совершенной смеси двух компонентов b и c мы изменим единичные мольные количества только для одного из компонентов, взяв компонентами c и hb или hc и b , то точно так же совершенство смесей нарушится, и на диаграммах состав — активность линии активности для обоих компонентов будут кривыми.

СИСТЕМЫ С ИЗВНЕ ЗАДАННОЙ КИСЛОТНОСТЬЮ

Пусть объем V выполнен гомогенным раствором, отделенным от внешней среды мембраной, непроницаемой для инертных компонентов раствора a, \dots, e и проницаемой для вполне подвижных компонентов f, \dots, k (включая растворитель H_2O). Факторами равновесия, следовательно, будут $T, V, N_a, \dots, N_e, \mu_f, \dots, \mu_k$, а потенциал системы имеет вид:

$$F = -pV + \sum_a^e \mu_i N_i,$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_a^e \mu_i dN_i - \sum_f^k N_f d\mu_f.$$

Обратим внимание на то, что в интегральное выражение потенциала системы параметры вполне подвижных компонентов не входят. Они могут оказывать влияние на состояние системы лишь постольку, поскольку они изменяют величины химических потенциалов инертных компонентов системы, т. е. химически взаимодействуют с инертными компонентами системы. Поэтому всегда можно пренебречь теми вполне подвижными компонентами, взаимодействие которых с инертными компонентами незначительно.

Пусть в системе присутствуют подвижные ионизированные кислоты, ионы которых типа $H^+, Cl^-, F^-, SO_4^{2-}$ рассматриваются как компоненты раствора, при добавочном условии общей электронейтральности раствора (ограничивающем относительные количества положительных и отрицательных ионов). Может оказаться, что анионный состав подвижных кислот не оказывает прямого влияния на химические потенциалы инертных компонентов, а имеет значение лишь общая кислотность, т. е. активность ион-водорода $[H^+]$, обусловленная присутствием подвижных кислот. Тогда, если в число вполне подвижных компонентов входят только подвижные кислоты и вода:

$$F = -pV + \sum_a^e \mu_a N_a, \quad (68)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_a^e \mu_a dN_a - N_{H_2O} d\mu_{H_2O} - N_{H^+} d\mu_{H^+}. \quad (69)$$

Вместо μ_{H^+} или $[\text{H}^+]$ принято использовать величину $p\text{H} = -\lg [\text{H}^+]$. Отсюда:

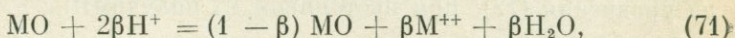
$$\begin{aligned}\mu_{\text{H}^+} &= \mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln [\text{H}^+] = \mu_{\text{H}^+}^0 - 2,3RT p\text{H}; \\ d \ln [\text{H}^+] &= -2,3d p\text{H}; \quad d\mu_{\text{H}^+} = -2,3RTd p\text{H}.\end{aligned}$$

При такой замене вместо (69) получим:

$$\begin{aligned}dF &= -SdT - pdV + \sum_a^e \mu_a dN_a - N_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \\ &+ 2,3N_{\text{H}^+} RTd p\text{H}.\end{aligned}\quad (70)$$

Но мы будем пользоваться формулой (69) как более наглядной.

При помощи формул типа (69) можно установить, как зависят активности инертных компонентов от кислотности раствора. Пусть, например, инертный окисел MO металла M подвергается в растворе ионизации как основание:

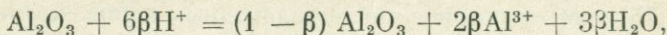


где β — степень диссоциации MO в растворе. Перекрестное дифференцирование коэффициентов уравнения (69) в применении к этой реакции дает:

$$(\partial\mu_{\text{MO}}/\partial\mu_{\text{H}^+})_{N_{\text{MO}}} = -(\partial N_{\text{H}^+}/\partial N_{\text{MO}})_{\mu_{\text{H}^+}} = -2\beta. \quad (72)$$

Средняя часть уравнения обозначает количество ионов водорода, которое должно быть прибавлено к раствору при прибавлении к нему частицы MO , чтобы кислотность раствора не изменилась. Для этого нужно возместить то количество ионов H^+ , которое связывается при диссоциации MO , чтобы восстановить прежнее количество свободных ионов H^+ в данном объеме раствора. Это количество, согласно формуле (71), равно 2β .

Тот же результат получим для диссоциации окисла одновалентного металла типа M_2O . Для окисла трехвалентного металла типа Al_2O_3 , диссоциирующего по схеме:



очевидно, получим:

$$\partial\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\partial\mu_{\text{H}^+} = -\partial N_{\text{H}^+}/\partial N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -6\beta,$$

т. е. коэффициент при β равен удвоенному числу атомов кислорода в подвергаемых ионизации частицах окисла.

Химические потенциалы μ_i и μ_{H^+} можно заменить их активностями $[i]$, $[\text{H}^+]$:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln [i].$$

Поскольку при постоянных T и V (или T и p) μ_i^0 постоянно, то:

$$d\mu_i = RTd \ln [i]; \quad d\mu_{[\text{H}^+]} = RTd \ln [\text{H}^+].$$

Активность $[i]$ может быть выражена через произведение концентрации частицы c_i на соответствующий этой частице коэффициент активности γ_i либо через суммарную концентрацию C_i^s в растворе в виде как ассоциированных, так и диссоциированных частиц, умноженную на отнесенный к этой суммарной концентрации «валовой коэффициент активности» этой частицы γ_i^s :

$$[i] \equiv a_i = \gamma_i c_i = \gamma_i^s C_i^s. \quad (73)$$

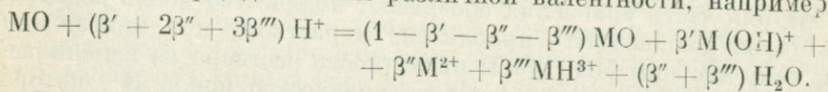
В данном случае введение валового коэффициента γ_i^s удобно потому, что частная производная $\partial \mu_i / \partial \mu_{H^+}$ уравнения (72) берется при постоянстве N_i в данном объеме, т. е. при постоянстве валовой концентрации C_i^s компонента во всех видах частиц, образуемых им в растворе. Имея в виду, что:

$$d\mu_i = RT d \ln (\gamma_i^s C_i^s); \quad d\mu_{MO} = RT d \ln (\gamma_{MO}^s C_{MO}^s),$$

из уравнения (72) при постоянном C_i^s получим:

$$\begin{aligned} (\partial \mu_{MO} / \partial \mu_{H^+})_{N_{MO}} &= \partial \ln \gamma_{MO}^s / \partial \ln [H^+] = - (\partial N_{H^+} / \partial N_{MO}) = \\ &= -2\beta = -\frac{\partial \ln \gamma_{MO}^s}{2,3\partial \text{pH}}. \end{aligned} \quad (74)$$

Рассмотрим еще случай, когда основной окисел MO, ионизируясь в растворе, дает ионы различной валентности, например:

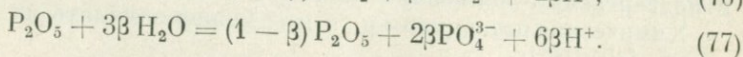
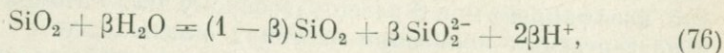


Применяя те же рассуждения, что и ранее, получим:

$$\begin{aligned} \partial \mu_{MO} / \partial \mu_{H^+} &= \partial \ln \gamma_{MO}^s / \partial \ln [H^+] = - \partial N_{H^+} / \partial N_{MO} = \\ &= -(\beta' + 2\beta'' + 3\beta'''), \end{aligned} \quad (75)$$

где β' , β'' , β''' — степень диссоциации MO с образованием соответственно одно-, двух- и трехвалентных катионов, а сумма в правой части (75) дает суммарное число водородных ионов, поглощенных при ионизации единицы количества MO.

Аналогичные соотношения можно вывести и для инертных кислотных компонентов j , диссоциирующих с освобождением водородных катионов по схемам:

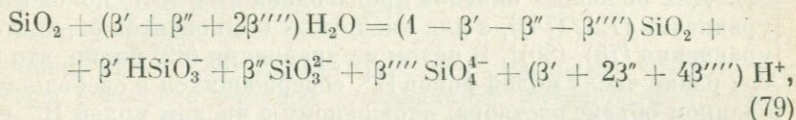


Применяя по-прежнему перекрестное дифференцирование уравнения (69), получим:

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial \mu_{H^+}} = \frac{\partial \ln \gamma_j^s}{\partial \ln [H^+]} = - \frac{\partial N_{H^+}}{\partial N_j} = m\beta = - \frac{\partial \ln \gamma_i^s}{2,3\partial \text{pH}}, \quad (78)$$

где m — число ионов водорода, которые должны быть удалены из данного объема раствора, чтобы растворение одной молекулы кислотного компонента не вызвало повышения кислотности. Число m для реакции (76) равно 2, а для (77) $m = 6$.

Если при растворении кислотный компонент дает несколько анионов разной валентности, например:



то общее число ионов водорода, которые нужно удалить для сохранения кислотности рассматриваемого объема раствора, равно коэффициенту при H^+ в уравнении (79), и, следовательно:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\text{SiO}_2}^s}{\partial \ln [\text{H}^+]} = - \frac{\partial N_{\text{H}^+}}{\partial N_{\text{SiO}_2}} = \beta' + 2\beta'' + 4\beta'''. \quad (80)$$

Уравнения (75) и (78) выражают следующий «принцип кислотно-основного взаимодействия». Повышение кислотности раствора (т. е. повышение активности водородных ионов) понижает валовые коэффициенты активности всех основных компонентов и повышает валовые коэффициенты активности всех кислотных компонентов и притом тем сильнее, чем сильнее (более ионизированы в растворе) данные основания или кислоты. Мерой степени ионизации является среднее количество ионов водорода, связываемых или освобождаемых при растворении одной частицы данного основания или кислоты (Коржинский, 1956₂, 1963₁).

Для выяснения значения коэффициента N_{H^+} в уравнении (69) рассмотрим выражение потенциала системы с вполне подвижными кислотами и ее полного дифференциала [уравнения (68—69)]:

$$F = -pV + \sum_a^e \mu_i N_i, \\ dF = -SdT - pdV + \sum_a^e \mu_i dN_i - N_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} - N_{\text{H}^+} d\mu_{\text{H}^+}.$$

Возьмем частную производную от обеих частей уравнения (68) по μ_{H^+} при постоянстве всех остальных факторов равновесия, т. е. при постоянстве T , V , N_i , $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\frac{\partial F}{\partial \mu_{\text{H}^+}} = -N_{\text{H}^+} = - \frac{\partial p}{\partial \mu_{\text{H}^+}} \cdot V + \sum_a^e \frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_{\text{H}^+}} N_i. \quad (81)$$

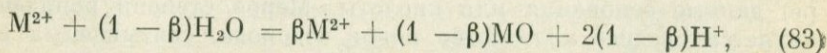
Равенство $\partial F / \partial \mu_{\text{H}^+} = -N_{\text{H}^+}$ вытекает из уравнения (69). Посредством перекрестного дифференцирования коэффициентов уравнения

(69) заменяем частные производные в (81):

$$N_{H^+} = \frac{\partial N_{H^+}}{\partial V} V + \sum_a^e \frac{\partial N_{H^+}}{\partial N_i} N_i. \quad (82)$$

Частные производные в уравнении (82) берутся при постоянстве μ_{H^+} . Для основных окислов производная $\partial N_{H^+}/\partial N_i$ положительна [уравнения (72), (74)], а для кислотных компонентов отрицательна [уравнения (78), (80)]. В целом из уравнения (82) видно, что число N_{H^+} равно числу молей ионов H^+ , содержащихся в свободном виде в данном объеме раствора, сложенному с числом молей H^+ , поглощенных при ионизации основных компонентов, с вычитанием числа молей H^+ , освобожденных при ионизации инертных кислотных компонентов (при этом имеется в виду, что в качестве инертных компонентов системы использованы неионизированные частицы).

В предыдущих выкладках мы брали независимые инертные компоненты в виде окислов. Это имеет преимущество наглядности при рассмотрении явлений растворения и осаждения минералов, особенно минералов, представляющих простые окислы. Но поскольку в качестве вполне подвижных компонентов мы вводим ионы, например H^+ , то и независимые инертные компоненты могут быть взяты в виде ионов, тогда как их окислы будут составными компонентами, например: $MO = M^{2+} + H_2O - 2H^+$. В этом случае зависимость от кислотности меняет свой знак. Рассмотрим реакцию в растворе:



где β — степень диссоциации окисла MO в растворе. При постоянстве всех факторов равновесия, кроме $N_{M^{2+}}$ и μ_{H^+} системы, дифференциал термодинамического потенциала системы будет содержать только два члена:

$$dF = \mu_{M^{2+}} dN_{M^{2+}} - N_{H^+} d\mu_{H^+}.$$

Перекрестное дифференцирование коэффициентов дает:

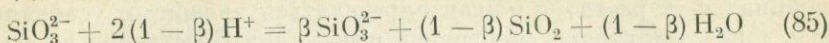
$$\frac{\partial \mu_{M^{2+}}}{\partial \mu_{H^+}} = \frac{\partial \ln \gamma_{M^{2+}}^s}{\sigma \ln [H^+]} = - \frac{\partial N_{H^+}}{\partial N_{M^{2+}}} = 2(1 - \beta). \quad (84)$$

Символ $\gamma_{M^{2+}}^s$ здесь обозначает валовой коэффициент активности катиона, получаемый для реакции типа (83) из выражения:

$$a_{M^{2+}} = \gamma_{M^{2+}}^s (C_{M^{2+}} + C_{MO}).$$

Заключительный правый член равенства следует из уравнения (83), согласно которому для поддержания постоянной концентрации H^+ необходимо на каждый прибавляемый в раствор катион M^{2+} удалять из него $2(1 - \beta)H^+$.

Для реакции ассоциации в растворе аниона, например:

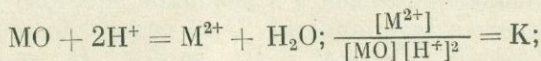


тем же методом получим:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\text{SiO}_3^{2-}}^s}{\partial \ln [\text{H}^+]} = - \frac{\partial N_{\text{H}^+}}{\partial N_{\text{SiO}_3^{2-}}} = - 2(1 - \beta). \quad (86)$$

Уравнения (84) и (86) показывают, что повышение кислотности раствора повышает валовой коэффициент активности катионов и понижает валовой коэффициент активности анионов в меру степени их диссоциации (умноженной на их валентность).

Степень диссоциации (ионизации) компонентов с изменением кислотности меняется. Так, для окисла двухвалентного металла MO:

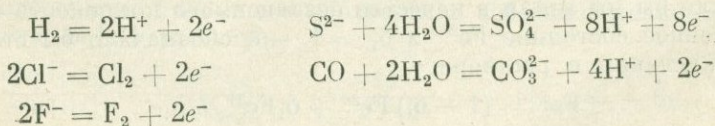


$$\beta = \frac{C_{\text{M}^{2+}}}{C_{\text{M}^{2+}} + C_{\text{MO}}} \cong \frac{[\text{M}^{2+}]}{[\text{M}^{2+}] + [\text{MO}]} = \frac{K[\text{H}^+]^2}{K[\text{H}^+]^2 + 1},$$

откуда видно, что с возрастанием кислотности $[\text{H}^+]$ степень диссоциации β основного окисла растет, в пределе приближаясь к единице.

СИСТЕМЫ С ЗАДАННЫМ ИЗВНЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Рассмотрим по-прежнему систему, представляющую гомогенный водный раствор, в состав которого кроме инертных компонентов входят различные ионизированные вполне подвижные компоненты с химическими потенциалами, определяемыми внешними условиями. В состав интегрального выражения потенциала такой системы вполне подвижные компоненты не входят, и они должны приниматься во внимание лишь постольку, поскольку могут оказывать влияние на химические потенциалы инертных компонентов. Это влияние оказывается не только через рассмотренные выше реакции ионизации, но и через окислительно-восстановительные реакции, в которых участвуют как инертные, так и вполне подвижные компоненты раствора. Между ионами вполне подвижных компонентов возможны, например, следующие окислительно-восстановительные реакции:



Вследствие подвижности этих компонентов восстановительный потенциал e^- в растворе может определяться внешними условиями и в зонах достаточно энергичной циркуляции растворов не зависеть от местных реакций восстановления или окисления инертных компонентов. Может оказаться, что некоторые вполне подвижные компоненты раствора, например Cl_2 , H_2 , не вступают в соединения с инертными компонентами раствора, но влияют на их химические потенциалы только посредством того восстановительного потенциала μ_{e^-} , который ими создается. В таком случае вместо этих компонентов частицу μ_{e^-} удобно рассматривать как независимый вполне подвижный компонент раствора. Потенциал F такой системы объема V с инертными компонентами a, \dots, e и его дифференциал имеют следующий вид (Коржинский, 1963₁; Маракушев, 1965):

$$F = -pV + \sum_a^e \mu_i dN_i,$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_a^e \mu_i dN_i - N_{H_2O} d\mu_{H_2O} - N_{H^+} d\mu_{H^+} - N_{e^-} d\mu_{e^-}. \quad (87)$$

Мы рассмотрим только системы электрически нейтральные. Поэтому при пользовании потенциалами типа (87) имеется в виду, что избыток положительных или отрицательных зарядов всегда компенсируется зарядами вполне подвижных анионов или катионов, так что μ_{H^+} и μ_{e^-} могут изменяться независимо друг от друга. Перекрестное дифференцирование коэффициентов в (87) аналогично ранее проводившемуся дает:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_{e^-}} \right)_{N_i} = \frac{\partial \ln \gamma_i^s}{\partial \ln [e^-]} = - \left(\frac{\partial N_{e^-}}{\partial N_i} \right)_{\mu_{e^-}}. \quad (88)$$

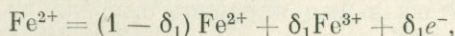
Пусть, например, в качестве независимого инертного компонента взят Fe^{3+} , который в растворе частично восстановлен до Fe^{2+} со степенью восстановления δ :



Как видно из этого уравнения, для сохранения постоянной концентрации e^- при вступлении в раствор каждой частицы Fe^{3+} в него необходимо добавить δ частиц e^- , следовательно, согласно (88):

$$\frac{\partial \ln \gamma_{Fe^{3+}}^s}{\partial \ln [e^-]} = - \frac{\partial N_{e^-}}{\partial N_{Fe^{3+}}} = -\delta. \quad (89)$$

Если бы мы взяли в качестве независимого компонента менее окисленное состояние Fe^{2+} и $\delta_1 = 1 - \delta$ обозначало бы степень его окисления в растворе:

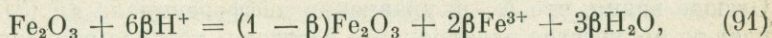


то, очевидно, мы получили бы:

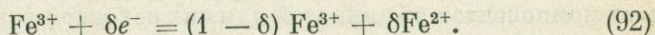
$$\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Fe}^{2+}}^s}{\partial \ln [e^-]} = - \left(\frac{\partial N_{e^-}}{\partial N_{\text{Fe}^{2+}}} \right)_{\mu_{e^-}} = \delta_1 = 1 - \delta. \quad (90)$$

Таким образом, повышение активности электрона $[e^-]$ вызывает повышение валового коэффициента активности закисного катиона, находящегося частично в окисленном состоянии, и понижает его для окисного катиона, находящегося частично в восстановленном состоянии, притом тем больше, чем больше степень окисления или восстановления. Другими словами, при постоянстве валовой концентрации компонента повышение активности электрона повышает концентрацию, а потому и активность частиц этого компонента, находящихся в более восстановленном состоянии, и понижает для частиц с более окисленным состоянием.

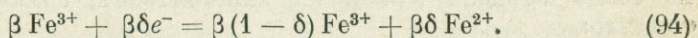
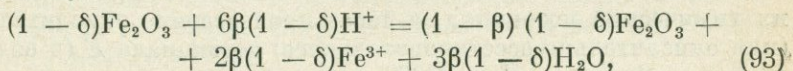
Эта зависимость усложняется, если принять во внимание нахождение в растворе компонента в неионизированном состоянии. Пусть, например, окисел Fe_2O_3 диссоциирует в степени β по формуле



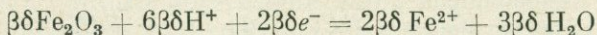
и вместе с тем в растворе происходит его восстановление в степени δ по формуле:



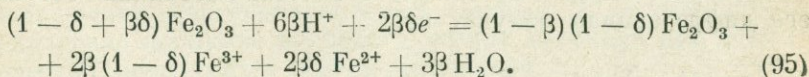
Для сопоставления этих двух формул умножим (91) на $(1 - \delta)$ и (92) на β :



Отсюда видно, что для равновесия реакции восстановления в правой части формулы (93) на $2\beta(1 - \delta)\text{Fe}^{3+}$ надо, согласно (94), прибавить $2\beta\delta\text{Fe}^{2+}$. Для этого примем во внимание формулу ионизации Fe_2O_3 с одновременным полным восстановлением:



и сложим ее с (93):



На основе этого уравнения, применяя перекрестное дифференцирование коэффициентов дифференциала термодинамического потенциала (87), получим зависимость валового коэффициента активности окисла Fe_2O_3 от кислотности и восстановительного потенциала $\ln [e^-]$ раствора:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^s}{\partial \ln [\text{H}^+]} = - \frac{\partial N_{\text{H}^+}}{\partial N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{-6\beta}{1 - \delta + \beta\delta} = -6\beta_{\delta=0} = -6_{\delta=1}. \quad (96)$$

При $\delta = 0$ имеем ионизацию без восстановления, как в реакции (91), при $\delta = 1$ полное восстановление при полной диссоциации:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^s}{\partial \ln [e^-]} = - \frac{\partial N_{e^-}}{\partial N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = - \frac{23\delta}{1 - \delta + \beta\delta} = - 2\delta_{\beta=1}.$$

Для выяснения значения N_{e^-} в уравнении (87) дифференциала потенциала dF данного объема раствора применяем тот же метод, что и для N_{H^+} . Берем частную производную от F по μ_{e^-} ; при постоянных объеме раствора V и содержаниях инертных компонентов N_a, \dots, N_i :

$$\frac{\partial F}{\partial \mu_{e^-}} = - \frac{\partial p}{\partial \mu_{e^-}} V + \sum_a^i N_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_{e^-}}.$$

Заменяя частные производные методом перекрестного дифференцирования dF , получим уравнение:

$$N_{e^-} = - \frac{\partial F}{\partial \mu_{e^-}} = \frac{\partial N_{e^-}}{\partial V} V + \sum_a^i \frac{\partial N_{e^-}}{\partial N_i} N_i. \quad (97)$$

Отсюда видно, что N_{e^-} в уравнении дифференциала dF (87) означает то количество электронов в растворе, которое обуславливает данную его активность $[e^-]$, сложенное с тем количеством электронов, которые были поглощены при реакциях восстановления инертных компонентов из принятой для них исходной формы, и с вычетом того количества электронов, которое было освобождено при реакциях окисления исходных инертных компонентов.

Энергия эквивалента электронов принято выражать не через их химический потенциал, а через произведение окислительного (или окислительно-восстановительного) потенциала E (в вольтах) на число Фарадея $\bar{F} = 23062$ калорий/вольт·грамм-эквивалент, так что:

$$\mu_{e^-} - \mu_{e^-}^0 = - \bar{F}(E - E^0).$$

Окислительный потенциал на нормальном водородном электроде (равновесие $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$ при $P_{\text{H}_2} = 1$ атм и моляльности $[\text{H}^+] = 1$) принят равным нулю, и поэтому:

$$\mu_{e^-} - \mu_{e^-}^0 = - \bar{F}E; \quad d\mu_{e^-} = - \bar{F}dE. \quad (98)$$

При замене μ_{H^+} и μ_{e^-} на $p\text{H}$ и E общий потенциал системы и его дифференциал получают вид:

$$F = - pV + \sum_a^i \mu_i N_i,$$

$$dF = - SdT - pdV + \sum_a^i \mu_i dN_i - N_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 2,3N_{\text{H}^+} RT d p\text{H} + N_{e^-} \bar{F} dE, \quad (99)$$

откуда уравнение смещенного равновесия:

$$-\Delta SdT - \Delta N_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 2,3RT \Delta N_{\text{H}^+} dp\text{H} + \Delta N_{e^-} \bar{F} dE = 0. \quad (100)$$

МЕТОДЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

При анализе парагенезисов во многих случаях можно ограничиться элементарными сведениями о треугольниках состава и методах их построения и чтения на основе принципа барицентрических проекций. Достаточные сведения об этом даются в многочисленных учебниках и руководствах, посвященных физической химии и правилу фаз, физико-химической петрографии (например, Заварицкий, Соболев, 1961), физико-химическому анализу, силикатной технологии и пр. Но при углубленных исследованиях парагенетических отношений минералов возникает потребность в более общих методах преобразования диаграмм составов, в изображении многокомпонентных составов и в графическом решении более сложных задач с составами. В этих случаях очень полезны принципы проективной геометрии.

В развитии графических методов изображения составов фундаментальное значение имеют работы Е. С. Федорова, впервые применившего к этой области высшую геометрию. Идеи Е. С. Федорова легли в основу фундаментальной работы В. Н. Лодочникова (1924, 1926), в которой дан обзор существующих методов изображения многокомпонентных составов и систематически развит выдвигаемый автором простейший метод изображения многокомпонентных составов на плоскости. Особенностью метода В. Н. Лодочникова является отказ от пространственных представлений при изображении многокомпонентных составов и последовательное применение принципа барицентрических проекций при всех графических операциях с векторами состава.

Геометрические методы анализа химических систем широко применялись Н. С. Курнаковым и развивались его учениками в области физико-химического анализа. Основные достижения изложены в обширной монографии В. Я. Аносова и С. А. Погодина (1947), которая может быть рекомендована для ознакомления с основными методами построения диаграмм составов с числом компонентов до четырех. Интересно в этом отношении и руководство В. Я. Аносова (1949).

Особенностью изложенных в данной работе методов является широкое применение идей проективной геометрии. Ознакомление с основными принципами проективной геометрии не представляет особых трудностей, но дает основу для разработки общих методов решения всех задач по проекциям составов (Четверухин, 1939; Глазунов, Четверухин, 1953).

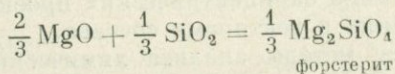
Другой особенностью изложения является то ударение, которое делается на понятии единичных количеств для компонентов и изображаемых составов. При условии учета единичных количеств любые точки (или векторы) диаграммы, взятые в минимальном количестве, могут рассматриваться как исходные координатные, что придает диаграммам большую общность.

ИЗОБРАЖЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВОВ И ПРОЕКТИВНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РЯДОВ ТОЧЕК

Прежде чем перейти к изображению состава M , сложенного из компонентов A и B , необходимо условиться в отношении единичных количеств компонентов. Символами A , B , M должны изображаться не только качественно различные вещества, но и вполне определенные единичные количества этих веществ. Только при этом условии формулы состава имеют определенный смысл. Пусть, например, состав минерала M выражается через его компоненты A и B следующим образом:

$$M = \frac{a}{a+b} A + \frac{b}{a+b} B, \quad (1)$$

где a и b — некоторые числа. Если единичное количество для компонентов A и B составляет 1 г, то согласно формуле и для M единичное количество будет, очевидно, равно 1 г. Если для компонентов в качестве единичных количеств берется по 1 г·моль, то в единичное количество M должна входить в сумме 1 г·моль компонентов. Числа a и b для определенного соединения будут, конечно, различны в зависимости от выбора единичных количеств компонентов. Таким образом, если взять для компонентов грамм-молекулярные единичные количества, то для каждого соединения единичное количество будет представлять некоторую дробь грамм-молекулярного количества. Например, из уравнения

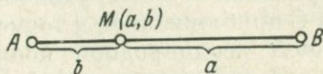


следует, что если для MgO и SiO_2 единичные количества соответствуют 1 г·моль, то для форстерита в качестве единичного количества получается $1/3$ г·моль Mg_2SiO_4 .

Для геометрического изображения двухкомпонентных составов точками на произвольной прямой необходимо наметить на ней две координатные точки, одна из которых представляет однокомпонент-

ный состав A , другая — однокомпонентный состав B . Для изображения состава M , содержащего $a/(a+b)$ компонента A и $b/(a+b)$ компонента B , делим весь отрезок между точками A и B на $a+b$ частей. Проекцией M будет точка, отстоящая от координатной точки A на b частей, а от точки B на a частей (фиг. 6).

Фиг. 6. Изображение двухкомпонентного состава: $M = (aA + bB)/(a + b)$



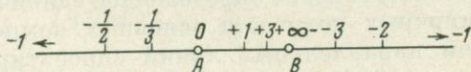
Если бы мы приложили в точке A вес, пропорциональный содержанию в M компонента A , а в точке B вес, пропорциональный содержанию в M компонента b , то полученная точка M представляла бы центр тяжести обоих весов. Поэтому самый принцип построения проекции состава называется барицентрическим (т. е. основанным на принципе центра тяжести или, иначе, на принципе рычага).

С точки зрения проективной геометрии, числа a и b представляют однородные координаты точки M относительно точек A и B . Отношение этих двух однородных координат называется простым отношением трех точек A , B и M и условно обозначается перечислением этих точек в круглых скобках следующим образом:

$$(ABM) = \frac{AM}{BM} = \frac{b}{a}.$$

Это отношение служит неоднородной координатой точки M относительно точек A и B . Однородные координаты точки M можно заменить любыми двумя числами, пропорциональными a и b .

Однородные координаты a и b могут быть не только положительными, но и отрицательными. Направление отрезка AM будем считать положительным, когда он направлен от A в сторону B , а для BM — от B в сторону A . При таком обозначении неоднородная координата (ABM) точки M будет положительна, если точка M лежит между точками A и B , и отрицательна, если M лежит на прямой вне отрезка AB . Легко видеть, что при совпадении точки M с точкой A неоднородная координата $(ABM) = b/a = 0$, с перемещением M от A к B координата возрастает от 0 до $+\infty$ (фиг. 7).

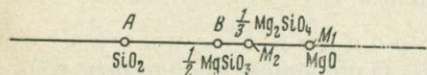


Фиг. 7. Значения неоднородной координаты b/a относительно координатных точек A и B на прямой

Дальнейшее перемещение точки M дает уменьшение неоднородной координаты (ABM) по абсолютной величине от $-\infty$ в точке B вплоть до значения -1 для бесконечно удаленной точки. Таким

образом, в точке B неоднородная координата b/a претерпевает разрыв, будучи равной $+\infty$ или $-\infty$. В проективной геометрии считается, что прямая имеет только одну бесконечно удаленную (несобственную) точку, равноправную с любой другой точкой прямой. Соответственно координата -1 получается для бесконечно удаленной точки, удаленной как вправо, так и влево от точек A и B . С приближением к точке A слева абсолютное значение отрицательной неоднородной координаты понижается (см. фиг. 7) вплоть до нуля в точке A .

Если на одной прямой нанесен ряд двухкомпонентных составов, то в качестве исходных компонентов могут быть приняты любые два различных состава, но при этом некоторые составы будут получаться не сложением, а вычитанием составов компонентов. В этом случае приобретает смысл отрицательное содержание компонента. Пусть, например (фиг. 8): $A = \text{SiO}_2$; $B = \frac{1}{2} \text{MgSiO}_3$; $M_1 = \text{MgO} = 2(\frac{1}{2} \text{MgSiO}_3) - \text{SiO}_2$. Тогда $a = -1$, $b = 2$, $(ABM_1) = b/a = -2$. Для нахождения этой точки $M_{-1,2}$ надо отложить направо от A расстояние $b \overline{AB}/(a+b) = 2\overline{AB}$ (где \overline{AB} длина отрезка AB). Для $M_2 = \frac{1}{3} \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \frac{4}{3}(\frac{1}{2} \text{MgSiO}_3) - \frac{1}{3} \text{SiO}_2$; $a = -\frac{1}{3}$; $b = \frac{4}{3}$; $(ABM_2) = -\frac{4}{3}$, т. е. точка M_2 расположена от A вправо на расстоянии $b(a+b)\overline{AB} = \frac{4}{3}\overline{AB}$ (см. фиг. 8).



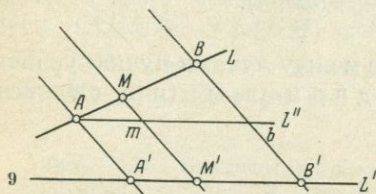
Фиг. 8. Расположение составов минералов двухкомпонентной системы $\text{SiO}_2 - 0,5 \text{MgSiO}_3$

Если взять $A = \text{SiO}_2$, $B = \text{MgSiO}_3$, то для $M_1 = \text{MgO} = \text{MgSiO}_3 - \text{SiO}_2$ получим $a = -1$, $b = 1$, $(ABM) = -1$, т. е. MgO будет представлено бесконечно удаленной точкой прямой (с отрицательными координатами мы встретимся в дальнейшем и в тех случаях, когда молекула одного из минералов системы принята за избыточный компонент).

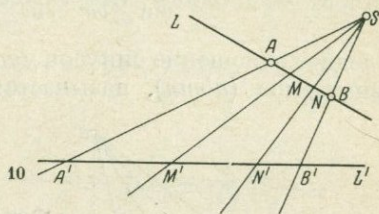
Таким образом, для нанесения или чтения двухкомпонентных составов на одной прямой любые два состава могут быть приняты как исходные (как координатные точки). При этом расположение проекций остальных составов не изменится, если только каждому составу правильно приписано определенное единичное количество, исходя из единичных количеств основных компонентов.

При помощи параллельных линий спроектируем ряд точек $A, B, M \dots$ с прямой L на другую прямую L' , получая ряд $A', B', M' \dots$ (фиг. 9). Отношение любых трех точек (ABM) прямой при таком проектировании не изменится. Действительно, проведя из точки A вспомогательную прямую L'' , параллельную L' , видим, что $(ABM) = (Abm)$ вследствие подобия треугольников ABb и AMm , а $(Abm) = (A'B'M')$ в силу равенства $Am = A'M'$ и $mb = M'B'$ как противоположных сторон параллелограммов. Следовательно, $(ABM) = (A'B'M')$. Операция параллельного

проектирования называется перспективно-афинным преобразованием. Если ряд точек подвергся более чем одному перспективно-афинному преобразованию или после проектирования полученный ряд был смещен из положения перспективного соответствия, то говорят об афинном соответствии и двух рядов точек, полученных один из другого посредством некоторого афинного преобразования. При всяком афинном преобразовании отношение любых трех соответственных точек одной прямой остается постоянным. Поэтому отношение трех точек $(ABM) = AM/BM$ называется инвариантом афинного преобразования.



Фиг. 9. Сохранение отношения трех точек $(ABM) = (A'B'M')$ при перспективно-афинном преобразовании



Фиг. 10. Перспективное преобразование точек ряда $ABMN$ в ряд $A'B'M'N'$

Перейдем теперь к более общему случаю перспективного преобразования ряда точек одной прямой, когда проектирование проводится пучком прямых, исходящих из одной точки. Пусть, например, ряд точек A, B, M, N прямой L при помощи пучка прямых, исходящих из точки S , спроектирован на прямую L' , давая ряд точек A', B', M', N' (фиг. 10). Нетрудно видеть, что при этом изменяются не только длины отрезков, но и отношения любых трех точек, например (ABM) и (ABN) . Оказывается, однако, что при каждой операции перспективного преобразования отношение любых трех точек изменяется в одном и том же отношении, и поэтому двойное отношение четырех точек, обозначаемое

$$(ABMN) = \frac{ABM}{ABN} = \frac{AM}{BM} \cdot \frac{AN}{BN},$$

остается неизменным.

Действительно, обозначим расстояния по проектирующим лучам от центра проекции S до точек ряда A, B, M, N как $\bar{a}, \bar{b}, \bar{m}, \bar{n}$ соответственно, а расстояние от точки S до прямой L обозначим h (фиг. 11). Как известно, удвоенная площадь любого треугольника может быть выражена либо как произведение основания на высоту треугольника, либо как произведение двух сторон на синус

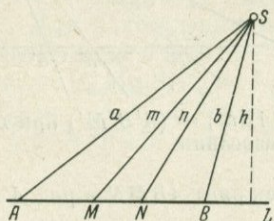
угла между ними. Поэтому площадь треугольника

$$AMS = \frac{AM \cdot h}{2} = \frac{\bar{a} \cdot \bar{m} \cdot \sin \angle am}{2},$$

откуда $AM \cdot h = \bar{a} \cdot \bar{m} \cdot \sin \angle am$. Аналогично получаем: $BM \cdot h = \bar{b} \cdot \bar{m} \cdot \sin \angle bm$; $AN \cdot h = \bar{a} \cdot \bar{n} \cdot \sin \angle an$; $BN \cdot h = \bar{b} \cdot \bar{n} \cdot \sin \angle bn$. Подставим эти величины в двойное отношение четырех точек:

$$\begin{aligned} (ABMN) &= \frac{AM}{BM} : \frac{AN}{BN} = \frac{\bar{a} \cdot \bar{m} \cdot \sin \angle am}{\bar{b} \cdot \bar{m} \cdot \sin \angle bm} : \frac{\bar{a} \cdot \bar{n} \cdot \sin \angle an}{\bar{b} \cdot \bar{n} \cdot \sin \angle bn} = \\ &= \frac{\sin \angle am}{\sin \angle bm} : \frac{\sin \angle an}{\sin \angle bn} = (abmn). \end{aligned} \quad (2)$$

Последнее отношение синусов углов между лучами пучка, условно обозначаемое $(abmn)$, называется **двойным** (или сложным)



Фиг. 11. К доказательству положения, что $(ABMN) = (abmn)$

отношением четырех прямых пучка. Равенство $(ABMN) = (abmn)$ показывает, что если два ряда точек находятся в перспективном соответствии, то двойное отношение любых соответствующих четырех точек каждого из рядов равно одному и тому же двойному отношению соответствующих прямых проектирующего пучка, а потому равны между собой, что и требовалось доказать. Двойное отношение четырех точек $(ABMN)$ является, следовательно, инвариантом перспективного преобразования.

Если ряд точек $A'B'C' \dots$ получен из ряда ABC посредством нескольких последующих перспективных преобразований с возможным последующим перемещением каждого из рядов как целого, то говорят о проективном соответствии двух этих рядов точек или о проективном преобразовании одного ряда в другой.

Примем по-прежнему A и B за опорные координатные точки, а точку N назовем единичной точкой. Тогда двойное отношение $(ABMN)$ будет неоднородной проективной координатой точки M в отличие от неоднородной аффинной координаты (ABM) точки M .

Посмотрим теперь, как изменятся свойства барицентрической диаграммы составов после проективного ее преобразования.

Если единичная точка N находится на середине отрезка между координатными точками A и B , то, очевидно, аффинная и проективная координаты любой точки M равны между собой: $(ABMN) = (ABM) : (ABN) = (ABM)$, так как $(ABN) = AN : BN = 1$.

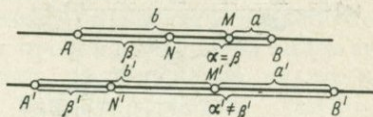
Пусть A , B и M , как и ранее, обозначают не только точки на диаграмме, но и единичные количества соответствующих им составов. Тогда, как мы видели ранее (51):

$$M = \frac{aA + bB}{a + b},$$

где $a = BM$ и $b = AM$. Следовательно, в барицентрической диаграмме в силу срединного расположения единичной точки N имеем $(ABMN) = (ABM) = b/a$.

После проективного преобразования диаграммы вместо точек A , B , M , N ... получим ряд точек A' , B' , M' , N' ... (фиг. 12),

Фиг. 12. Барицентрическая проекция состава M системы $A - B$ и ее проективное преобразование $(ABMN) = (A'B'M'N')$



в котором единичная точка N' может иметь произвольное расположение. Так как величина проективной координаты произвольной точки M не изменится, то имеем:

$$\begin{aligned} (A'B'M'N') &= (ABMN) = (ABM) = b/a = \frac{A'M'}{A'N'} : \frac{B'M'}{B'N'} = \\ &= \frac{b'}{\beta'} : \frac{a'}{\alpha'} = K \frac{b'}{a'}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $b' = A'M'$, $a' = B'M'$, $\alpha' = B'N'$, $\beta' = A'N'$, $K = \beta'/\alpha'$.

Таким образом, в проективно преобразованной диаграмме относительные содержания компонентов A и B определяются отношениями отрезков a'/α' и b'/β' , или, иначе, длины отрезков a' и b' должны измеряться разными масштабами α' и β' . Если же мы хотим рассматривать проективно преобразованную диаграмму как барицентрическую, то необходимо изменить единичные количества компонентов A и B , приняв для них новые единичные количества A' и B' :

$$A' = kA/\alpha'; \quad B' = kB/\beta', \quad (4)$$

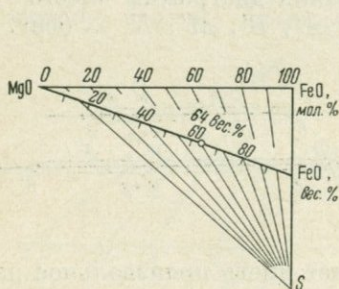
где k — произвольный множитель. В таком случае относительное количество компонента A' будет измеряться отрезком a' , а относительное количество компонента B' — отрезком b' (см. фиг. 12) соответственно правилу рычага, как при барицентрической проекции. Изменится, конечно, и единичное количество M' для соедине-

ния M , как видно из следующей подстановки [на основании (3) и (4)]:

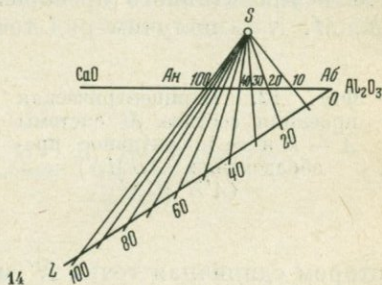
$$M = \frac{aA + bB}{a + b} = \left(\frac{a'}{\alpha'} A + \frac{b'}{\beta'} B \right) : \left(\frac{a'}{\alpha'} + \frac{b'}{\beta'} \right) = \frac{(a'A' + b'B')}{(a' + b')} \cdot \frac{(a' + b')}{\left(\frac{a'}{\alpha'} + \frac{b'}{\beta'} \right) k};$$

$$M' = \frac{a'A' + b'B'}{a' + b'} = M \frac{\left(\frac{a'}{\alpha'} + \frac{b'}{\beta'} \right) k}{a' + b'}. \quad (5)$$

Мы будем рассматривать все диаграммы составов как барицентрические. Поэтому можно сказать, что *проективное преобразование ряда точек, изображающих составы, равносильно изменению единичных количеств компонентов, так как только после изменения*



13



14

Фиг. 13. Переход от молекулярных процентов к весовым посредством перспективного преобразования

Фиг. 14. Графический метод нанесения содержания аортитовой молекулы в ряду плагиоклазов на диаграмму $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

единичных количеств компонентов можно рассматривать преобразованный ряд как барицентрический. И наоборот, для преобразования проекций составов соответственно изменению единичных количеств компонентов можно прибегнуть к проективному преобразованию.

В качестве примера рассмотрим графический переход от молекулярных процентов к весовым. Пусть нанесен ряд составов системы $\text{MgO} - \text{FeO}$ по молекулярному содержанию MgO и FeO , и мы хотим преобразовать его в ряд по весовому содержанию. Расположим один ряд под углом к другому так, чтобы одна координатная точка, например точка MgO , в обоих рядах совпала (фиг. 13). Если построение делается на миллиметровой бумаге, то удобно расположить две другие координатные точки (точки FeO) на одной линии, чтобы использовать клетку бумаги для разделения обоих рядов на пропорциональные части.

Для установления перспективного соответствия между обоими рядами необходимо иметь три пары соответственных точек, т. е.

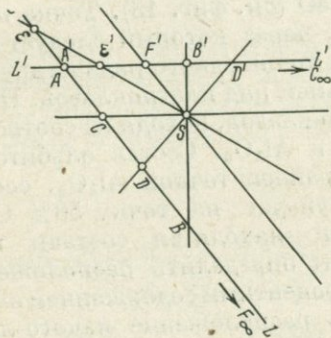
кроме двух пар координатных точек иметь еще одну пару соответствующих друг другу точек. Если взяли в качестве третьей точки среднюю (единичную) точку молекулярного ряда (50 мол. % FeO с весом 72 и 50% MgO с весом 40), то в другом ряду ей будет соответствовать точка, отвечающая 64 вес. % FeO. Найдя в весовом ряду точку, удаленную от точки MgO на расстояние в 64% от всей его длины, соединяем ее прямой со средней точкой молекулярного ряда и продолжаем эту прямую до пересечения в точке S с прямой, соединяющей координатные точки FeO (см. фиг. 13). Точка пересечения и будет центром проекции, через который следует провести пучок прямых, проектирующих точки одного ряда на другой.

В качестве другого примера возьмем ряд плагиоклазов. Нанесем на диаграмму (фиг. 14) ряд плагиоклазов, исходя из соотношения молекулярных количеств CaO и Al₂O₃. Состав альбитовой молекулы NaAlSi₃O₈ совпадает с крайней точкой Al₂O₃, состав анортитовой молекулы CaAl₂Si₂O₈ упадет на точку 50% CaO, 50% Al₂O₃. Между этими точками находятся составы изоморфного ряда плагиоклазов. Чтобы определить расположение в этом ряду плагиоклаза с любым процентным содержанием анортитовой молекулы, надо рассчитать расположение какого-либо одного промежуточного состава, например состава NaAlSi₃O₈ · CaAl₂Si₂O₈ (50% анортитовой молекулы). В этом составе на 3Al₂O₃ приходится 2CaO, в соответствии с чем находим расположение этого состава в нашем ряду CaO—Al₂O₃. Проведем теперь из точки Al₂O₃ произвольный луч (см. фиг. 14) и отложим на нем 10 произвольных, но равных частей (что не представляет затруднения, если построение делается на миллиметровой бумаге). Соединив прямой конец последнего отрезка с точкой анортита, а конец пятого с найденной точкой 50% An, на пересечении этих двух прямых получим центр перспективы S. Пучок прямых, исходящих из точки S, позволит спроектировать точки с прямой L на взятый ряд плагиоклазов, разделив его на интервалы равного изменения процентного содержания анортитовой молекулы в соответствии с расположением рассчитанной нами точки 50% An.

При афинном преобразовании конечные точки не могут преобразоваться в бесконечные или наоборот. Это видно, в частности, из того, что афинная координата (ABM) точки M при афинном преобразовании ряда не изменяется и для бесконечно удаленной точки M остается равной —1. Не может измениться при афинном преобразовании и взаимное расположение точек.

В общем случае проективного преобразования, напротив, бесконечно удаленная точка может перейти в конечную и обратно. В частности, это видно из того, что поскольку для бесконечно удаленной точки M простое отношение (ABM) = —1, то двойное отношение (ABMN), служащее проективной координатой, для бесконечно удаленной точки принимает значение (ABMN) = (ABM) : (ABN) = —1 : (ABN). При проективном преобразовании координата (ABMN) каждой точки сохраняет свое значение, тогда как от-

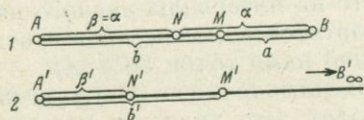
пошение (ABN) для единичной точки изменяется, а потому изменяется и аффинная координата точки, т. е. конечные точки превращаются в бесконечные и обратно. Может измениться и взаимное расположение точек на прямой. На фиг. 15 представлен случай, когда при проектировании из центра S прямой L на прямую L' точка A сама себе соответствует, точка E на прямой L , внешняя в отношении отрезка AB , стала на прямой L' внутренней для



Фиг. 15. Изменение взаимного расположения точек при перспективном преобразовании ряда L в ряд L'

соответствующего отрезка. Обратное произошло с точками C и D , причем конечная точка C стала бесконечно удаленной точкой прямой L' и, наоборот, бесконечно удаленная точка F прямой L стала конечной точкой F' в ряду L' .

Рассмотрим проективное преобразование ряда двухкомпонентных составов, при котором координатная точка B становится бесконечно удаленной точкой B'_∞ . Пусть в исходной барицентрической проекции единичная точка $N_{1,1}$ расположена в середине отрезка между координатными точками A и B (фиг. 16), так что



Фиг. 16. Проективное преобразование с переходом от барицентрических (1) к декартовым координатам (2)

$(ABN) = AN/BN = 1$. Неоднородная проективная координата точки M равна: $(ABMN) = (ABM) : (ABN) = AM/BM = b/a$. В результате проективного преобразования получаем новый ряд точек A', B'_∞, M', N' (см. фиг. 16,2), причем

$$(ABMN) = (A'B'_\infty M'N') = \frac{A'M'}{B'_\infty M'} : \frac{A'N'}{B'_\infty N'} = \frac{A'M'}{A'N'} : \frac{B'_\infty M'}{B'_\infty N'} = \frac{A'M'}{A'N'},$$

поскольку

$$\frac{B'_\infty M'}{B'_\infty N'} = \frac{B'_\infty N' - M'N'}{B'_\infty N'} = 1 - \frac{M'M'}{B'_\infty N'} = 1.$$

Это случай перехода к декартовым координатам. От точки A' откладываем содержание b , приходящееся на постоянное количество $a = 1$, причем пользуемся постоянным масштабом $A'N' = = 1$. В чистом составе B на постоянное количество $a = 1$ приходится бесконечно большое количество $b = \infty$, т. е. чистый состав B' изобразится бесконечно удаленной точкой B'_∞ на прямой. Рассматривая проекцию M' как барицентрическую, найдем для состава M' единичное количество по формуле:

$$M' = \frac{a'A' + b'B}{a' + b'} = \frac{A' + \frac{b'}{a'}B}{1 + \frac{b'}{a'}} = A',$$

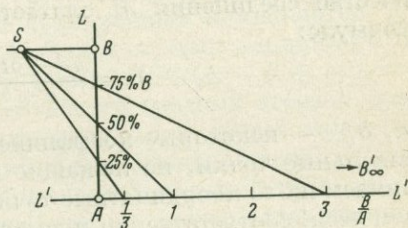
так как

$$b'/a' = A'M'/B'_\infty M' = 0,$$

т. е. единичное количество для любого состава M' равно единичному количеству A' , принятому для компонента A' (растворителя), и не зависит от содержания компонента B' и его единичного количества.

Такого рода декартовы координаты, как известно, особенно удобны в концентрационных диаграммах, когда концентрация компонента B , т. е. его содержание в постоянном количестве, например в 1 кг чистого растворителя A , откладывается в постоянном масштабе от точки чистого растворителя. Такие диаграммы обладают свойством барицентричности, если в качестве единичных

Фиг. 17. Перспективное преобразование с переходом от барицентрического изображения двухкомпонентных составов ряда AB к ряду AB'_∞ в декартовых координатах



количество брать массы раствора с одинаковым содержанием растворителя, но не равные количества раствора.

Рассмотрим пример перехода от барицентрических координат к декартовым. Пусть A будет растворитель, а B — растворенное вещество. На вертикальной прямой L (фиг. 17) показаны различные составы раствора с 25, 50 и 75% B в барицентрическом изображении на отрезке между точками A и B , отвечающими чистым компонентам. Под углом к барицентрическому ряду построим горизонтальный ряд L' , в котором чистый растворитель изображается той же точкой A , а чистое растворенное вещество B — бесконечно удаленной точкой B'_∞ . Расстояние в этом ряду от точки A дает концентрацию компонента B в постоянном количестве

растворителя A , т. е. отношение B/A . Для перспективного переноса точек ряда L на ряд L' надо найти центр перспективы, для чего необходимы три пары соответственных точек. В качестве таких точек берем точку A , которая сама себе соответствует, пару точек B и B_∞ и произвольную единичную точку ряда L' , координату которой принимаем равной единице. Поскольку для этой единичной точки $B/A = 1$, в барицентрическом ряду ей соответствует срединная точка ряда (с 50% B). Соединим эти единичные точки обоих рядов прямой и продолжим ее до пересечения с прямой, проведенной из точки B ряда L параллельно L' (эта параллельная линия считается проходящей через точки B и B_∞). Пересечение даст искомый центр перспективы S , из которого будем проектировать составы одного ряда на другой.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТАВОВ И ИХ ПРОЕКТИВНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

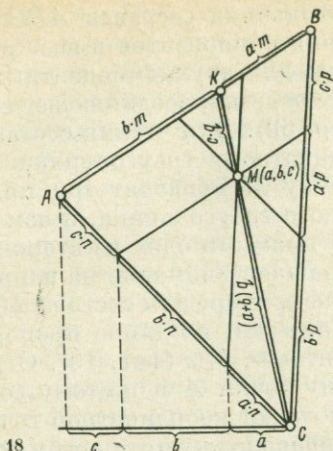
Треугольник составов

Для изображения трехкомпонентных составов, как и для двухкомпонентных, применяется принцип барицентрических координат. Пусть символы A , B , C представляют определенные единичные количества трех разных компонентов, например грамм-атомные или грамм-молекулярные их количества, а единичное количество соединения M слагается из этих трех компонентов по формуле:

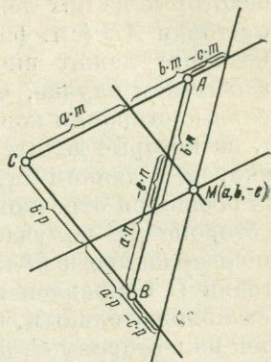
$$M = \frac{aA + bB + cC}{a + b + c},$$

где a , b , c — некоторые коэффициенты. Берем на плоскости три произвольные точки, не лежащие на одной прямой (фиг. 18) и принимаем их за координатные точки A , B , C , к которым прикладываем веса, соответственно пропорциональные a , b , c . Центр тяжести этих трех весов и будет представлять состав M . Однокомпонентные составы изображаются соответственными координатными точками, двухкомпонентные составы расположатся на сторонах треугольника ABC , трехкомпонентные составы (если содержание всех трех компонентов положительно) изобразятся точками внутри треугольника. Для нахождения точки известного состава M или наоборот, для определения состава по его проекции в треугольнике составов при произвольной форме последнего существуют два способа.

1. Представим себе $M = (aA + bB + cC)/(a + b + c)$ как сумму двух составов $(aA + bB)/(a + b + c)$ и $cC/(a + b + c)$. Первый состав изобразится точкой K на стороне AB треугольника составов (см. фиг. 18) на расстоянии $aAB/(a + b)$ от точки B и $bAB/(a + b)$



19



Фиг. 18. Изображение трехкомпонентного состава $M(a, b, c)$ в треугольнике ABC произвольной формы

Фиг. 19. Состав $M(a, b, -c)$ с отрицательным содержанием компонента c изображается точкой вне треугольника составов ABC

от точки A . Составу M , как сумме двух составов, соответствует точка на луче CK на расстоянии $cKC/(a + b + c)$ от точки K и $(a + b)KC/(a + b + c)$ от точки C .

2. Разделим одну сторону треугольника, например BC , на три части, пропорциональные содержанию компонентов в M . От точки B в сторону точки C отложим отрезок длиной $bBC/(a + b + c)$, а от точки C отрезок длиной $cBC/(a + b + c)$ в сторону B . Между этими отрезками останется средний отрезок длиной $aBC/(a + b + c)$, т. е. пропорциональный a . Через конец этого среднего отрезка, более близкий к координатной точке B , проведем прямую, параллельную стороне AB треугольника составов. Каждая точка этой прямой изображает состав, содержащий C в количестве $c/(a + b + c)$. Через другой конец среднего отрезка проведем прямую, параллельную стороне AC треугольника составов. Каждая точка этой прямой соответствует составу с содержанием B в количестве $c/(a + b + c)$. Точка пересечения этих двух параллелей и представляет состав $M = (aA + bB + cC)/(a + b + c)$. Наоборот, для чтения нанесенного состава через точку M проводят прямые, параллельные сторонам треугольника, и измеряют отрезки, на которые делится одна из сторон треугольника этими параллелями.

Единичной точкой барицентрического треугольника составов назовем точку, лежащую на пересечении его медиан. Она изображает состав с равным содержанием всех трех компонентов ($M_{1,1,1}$).

Точки вне координатного треугольника составов ABC отражают составы, в которых содержания компонентов имеют разные знаки, как это выше было показано для двухкомпонентных составов: некоторые из них лежали вне отрезка, соединяющего координатные точки AB (см. фиг. 7, стр. 69). Для чтения состава M , точка которого лежит вне координатного треугольника ABC , как и в обычном случае, через точку M проводят три прямые, параллельные сторонам координатного треугольника, и измеряют отрезки, на которые делится этими прямыми одна из сторон треугольника, но в данном случае обращают внимание на направление получающихся отрезков. Так, например, для состава $M(a, b, -c)$ на стороне AC получаем три отрезка, по длине пропорциональные содержанию в M компонентов a, b, c (фиг. 19). Отрезок am от точки C направлен в сторону точки A и поэтому должен считаться положительным. Отрезок cm от координатной точки A направлен не в сторону C , а в противоположную сторону и потому должен считаться отрицательным, т. е. содержание c в составе $M(a, b, -c)$ отрицательно. Отрезок bm расположен между концами предыдущих неперекрывающихся отрезков и потому положителен. На стороне AB отрезки am и bm перекрываются, так что отрезок cm как бы перевернут и должен считаться отрицательным.

Для разделения стороны треугольника на части, пропорциональные содержанию компонентов в данном минерале или данной породе, необходимо эти содержания изменить пропорционально так, чтобы их сумму было удобно сопоставить с длиной стороны, измеренной каким-либо масштабом. Так, если длина стороны треугольника равна $10 \text{ см} = 100 \text{ мм}$, то сумму содержаний трех компонентов надо привести к 100 или к 10, что удобно сделать на логарифмической линейке. Но можно сделать пропорциональное изменение графически, посредством параллельного проектирования. Для этого откладываем содержания компонентов в произвольном масштабе на прямой, проходящей через одну из вершин треугольника составов, начиная от этой вершины и проводим параллельное проектирование таким образом, чтобы сумма длин трех отрезков спроектировалась на сторону треугольника, как это показано для стороны AC треугольника на фиг. 18.

Проективные преобразования треугольника составов

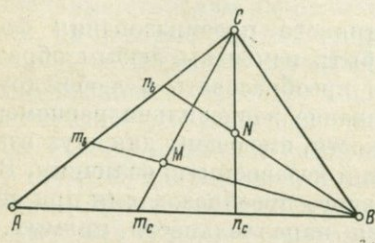
При помощи лучей, исходящих из одной точки пространства, будем проектировать точки данного треугольника составов T_1 на какую-либо другую произвольную плоскость. Следы этих лучей на плоскости проекции дадут новый треугольник составов T_2 , находящийся в перспективном соответствии с исходным треугольником T_1 . Если перемещением треугольника T_2 выведем его из перспективного положения с T_1 , то тем не менее между ними сохранится проективное (или коллинеарное) со-

ответствие. В частности, если перспективное преобразование T_1 в T_2 проводилось при помощи пучка параллельных прямых (т. е. прямых, пересекающихся в бесконечно удаленной точке), то преобразование называется афинно-перспективным, а после перемещения треугольников T_1 и T_2 между ними сохраняется афинное соответствие. При любом проективном преобразовании прямая линия всегда преобразуется тоже в прямую.

Посредством афинно-перспективного преобразования форма и размеры треугольника могут быть изменены любым образом, т. е. данный треугольник можно преобразовать в любой другой треугольник. Афинное преобразование равносильно равномерному сжатию или растяжению плоскости, имеющему для двух взаимно перпендикулярных направлений независимую величину. В отличие от общего случая проективного преобразования при афинном преобразовании сохраняется параллельность прямых. Поскольку параллельные прямые пересекаются в бесконечно удаленной точке, сохранение параллельности означает также, что при афинном преобразовании бесконечно удаленные точки остаются бесконечно удаленными, а конечные точки всегда остаются конечными. При афинном преобразовании неизменно отношение любых трех точек прямой и отношение любых отрезков одной прямой. Поэтому единичная точка $N_{1,1,1}$ при афинном преобразовании всегда сохраняет свое расположение на пересечении медиан треугольника, т. е. совпадает с центром его тяжести. Афинное соответствие двух плоскостей задается соответствием трех пар точек, не лежащих на одной прямой, например соответствием трех пар координатных точек или точек трех произвольных, но линейно независимых составов.

В общем случае проективного преобразования параллельность прямых нарушается. Любая конечная точка исходной плоскости или же совокупность точек любой одной прямой при проективном преобразовании могут быть сделаны бесконечно удаленными точками преобразованной плоскости. Наоборот, любая бесконечно удаленная точка может быть преобразована в конечную, а совокупность бесконечно удаленных точек (бесконечно удаленная прямая) — в произвольно расположенную конечную прямую. Сложное отношение четырех точек одной прямой при проективном преобразовании сохраняется, являясь инвариантом проективного преобразования. Единичная точка треугольника составов своего расположения на пересечении медиан при проективном преобразовании не сохраняет. Как доказывается в проективной геометрии, для установления проективного соответствия между двумя плоскостями необходимо задать четыре пары соответственных точек, из которых никакие три не лежат на одной прямой. В частности, это могут быть три пары соответственных координатных точек вместе с парой единичных точек двух диаграмм составов. Действительно, расположение трех координатных точек и единич-

ной точки дает возможность получить две проективные координаты для любой другой точки, которые определяют положение этой точки при любом проективном преобразовании плоскости. Пусть, например, даны три координатные точки A, B, C и единичная точка N (фиг. 20). Проектируя N из вершины треугольника B на сторону AC , получим точку n_b , которая является единичной точкой прямой AC . Аналогично получаем единичную точку n_c



Фиг. 20. Нахождение двух проективных координат $(ABm_c n_c)$ и $(ACm_b n_b)$ точки M

на стороне AB . Теперь любую точку M (лежащую внутри или вне треугольника ABC) можно спроектировать сначала лучом из точки C на прямую AB , получая точку m_c , а затем лучом из точки B на прямую AC , получая точку m_b . Сложное отношение четырех точек $(ACm_b n_b)$ или равное ему сложное отношение четырех лучей $(BA : BC : BM : BN)$, с одной стороны, и сложное отношение четырех точек $(ABm_c n_c)$, равное сложному отношению четырех лучей $(CA : CB : CM : CN)$ — с другой, представляют собой две проективные координаты, которыми можно определить положение любой точки M плоскости. При любом проективном преобразовании величина этих проективных координат остается постоянной. Поэтому если плоскость (см. фиг. 20) подвергнется проективному преобразованию и на преобразованной плоскости будет дано положение трех координатных точек A, B, C и единичной точки N , то для любой точки M можно определить указанным построением величину двух проективных координат точки M и при помощи их найти положение соответствующей точки M на преобразованной плоскости, опираясь на расположение данных нам координатных и единичных точек.

При проективном преобразовании барицентрического треугольника составов единичная точка в общем случае теряет свое расположение в центре тяжести треугольника (в точке пересечения медиан), т. е. диаграмма перестает быть барицентрической. Но можно соответствующим образом изменить единичные количества компонентов так, чтобы полученная при этом новая единичная точка расположилась в центре тяжести треугольника, и в таком случае преобразованная диаграмма может рассматриваться как барицентрическая. Такого рода изменение единичных количеств компонентов было выше подробнее рассмотрено для двухкомпонентных составов (см. стр. 73—74). Всегда необходимо проводить это изменение единичных количеств, так как чтение состава

при помощи двойных отношений неудобно. Поэтому проективное преобразование диаграммы составов равносильно изменению единичных количеств компонентов, как и для двухкомпонентных составов.

Обратимся теперь к вопросу о том, какие из диаграмм составов могут рассматриваться как барицентрические, а какие не могут. В этом отношении представляет интерес следующая теорема, доказываемая в проективной геометрии (см., например, Четверухин, 1939, стр. 166).

Коллинеарное соответствие между элементами двух плоских полей равносильно проективному соответствию между этими двумя полями. При этом под коллинеарным соответствием понимается следующее соответствие: 1) каждой точке одного поля соответствует точка другого; 2) каждой прямой одного поля соответствует прямая другого; 3) соотношения инцидентности сохраняются, т. е. точке, лежащей на прямой одного поля, соответствует точка, лежащая на соответственной прямой другого поля.

Используя эту теорему, можно утверждать, что если каждой точке данной диаграммы составов соответствует один определенный состав, причем любой состав, производный из двух данных (получающийся сложением или вычитанием двух данных составов в определенном соотношении), изображается точкой на прямой, соединяющей два исходных состава, то такая диаграмма может рассматриваться как барицентрическая. На ней могут быть выбраны три координатные точки, изображающие три состава, принимаемые за основные (однокомпонентные), и определены единичные количества этих компонентов. Проекция любого другого состава прочтется на этой диаграмме посредством правил барицентрических проекций с учетом полученных единичных количеств компонентов. Это заключение основывается на том, что если каждой точке данной диаграммы соответствует один определенный состав, а каждые три линейно зависимые состава изображаются точками одной прямой, то, следовательно, данная диаграмма коллинеарна с любой барицентрической диаграммой с теми же тремя основными компонентами, а потому может быть получена ее проективным преобразованием. Но в таком случае данную диаграмму всегда можно превратить в барицентрическую одним изменением единичных количеств компонентов.

Легко доказать, что *любая диаграмма составов, при построении точек которой откладываются отрезки, пропорциональные содержанию компонентов в соответствующем составе, коллинеарна с барицентрической и поэтому после определения единичных количеств компонентов может рассматриваться как барицентрическая.*

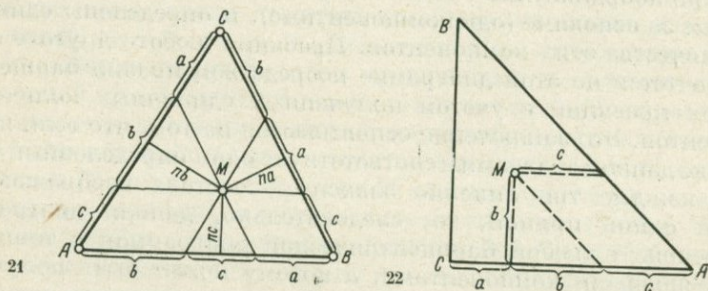
В литературе используют в основном барицентрические диаграммы, хотя не всегда координатные точки и единичные количества даются в явном виде. Главное исключение представляют те диаграммы концентраций, в которых координатами являются логарифмы концентраций. Такие диаграммы, конечно, не обладают

свойствами барицентричности. Преимущества барицентрических диаграмм — наибольшая простота нанесения и чтения составов, а также применимость простых графических операций сложения и разложения составов.

Частные виды трехкомпонентных диаграмм составов

Применяя проективное преобразование любого треугольника составов с изменением или без изменения единичных количеств компонентов, можно получить все виды барицентрических диаграмм.

При аффинном преобразовании (посредством параллельного проектирования) треугольнику составов может быть придана любая форма с сохранением расположения единичной точки в центре тяжести треугольника составов. При этом диаграмма составов сохраняет барицентрические свойства без изменения единичных количеств компонентов. В общем случае проективного преобразования (посредством проектирования из конечной точки пространства) одна или две координатные точки барицентрической диаграммы могут превратиться в бесконечно удаленные точки, причем для восстановления барицентрических свойств диаграммы необходимо изменение единичных количеств компонентов. Возможно, конечно, проективное преобразование без превращения



Фиг. 21. Изображение состава M в равностороннем треугольнике

Фиг. 22. Изображение состава $M(a, b, c)$ в равнокатетном прямоугольном треугольнике

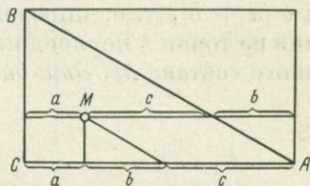
координатных точек в бесконечные, но с изменением единичных количеств компонентов, что иногда бывает нужно для определенного изменения единичных количеств компонентов.

При наличии бумаги, разграфленной тремя системами линий под углом 60° (треугольно-графленая бумага), удобной является форма равностороннего треугольника (фиг. 21). В этом случае три прямые, проведенные через точку M параллельно сторонам треугольника, делят каждую сторону на соответственно равные от-

резки, пропорциональные содержанию в M компонентов a , b , c . Три перпендикуляра, опущенные из M на стороны треугольника, в сумме равны высоте треугольника, причем длина каждого перпендикуляра пропорциональна содержанию одного из компонентов (см. фиг. 21).

При наличии обычной миллиметровой бумаги удобно пользоваться равнобедренным прямоугольным треугольником (фиг. 22). Приравняв сумму трех компонентов состава $M_{a,b,c}$ длине катета

Фиг. 23. Изображение состава $M(a, b, c)$ в прямоугольном треугольнике, дополненном до прямоугольника, по способу В. Н. Лодочникова

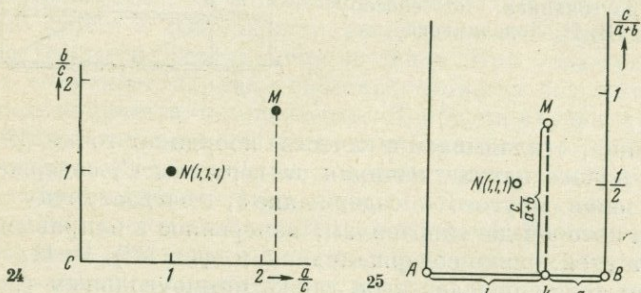


треугольника, откладываем в качестве координат точки M в направлении одного катета, начиная от вершины C , содержание a , в направлении другого — содержание b , что и дает точку M , расстояние от которой до гипотенузы, измеренное в направлении одного из катетов, равно содержанию c (см. фиг. 22). В. Н. Лодочников предложил пользоваться также прямоугольным треугольником произвольной формы, дополнив его для удобства чтения составов до прямоугольника (фиг. 23). В этом случае содержания всех компонентов в данном составе, представленном точкой M , изобразятся длиной отрезков, на которые разделяется прямая, проведенная через этот состав M параллельно одному из катетов.

При проективном преобразовании треугольника составов одна или две его вершины могут превратиться в бесконечно удаленные точки. Выше, при рассмотрении двухкомпонентных составов, показано, что удаление одной из координатных точек в бесконечность равносильно переходу к декартовым координатам. При удалении в бесконечность двух вершин A и B треугольника составов совершается переход к декартовой системе координат на плоскости (фиг. 24), к так называемой *к о н ц е н т р а ц и о н н о й д и а г р а м м е*. Угол между двумя осями координат может быть произвольным, но при обычном пользовании миллиметровой бумагой он, конечно, берется прямым. По этим осям от точки C откладываются отношения a/c и b/c , т. е. содержания a и b , деленные на постоянное количество c , что дает абсциссу и ординату точки состава M . Для каждой оси может быть взят произвольный масштаб, в котором откладываются отношения компонентов, т. е. должно быть дано расположение единичной точки состава $N_{1,1,1}$. *Эта концентрационная диаграмма может рассматриваться как барицентрическая в том случае, если в качестве единичных количеств смесей взяты количества с равным содержанием компонента*

C (растворителя) независимо от содержания компонентов A и B (см. стр. 77).

Если только одна из точек треугольника составов становится бесконечно удаленной, то получаем диаграмму составов типа изображенной на фиг. 25. Для построения точки состава $M_{a,b,c}$ прежде всего делим основание AB диаграммы в отношении b/a , находя точку k , для которой $(ABk) = b/a$. Для отложения содержания C нужно дать направление на бесконечно удаленную точку C , обычно перпендикулярное AB . На этом направлении должен быть дан масштаб, в котором откладывается величина отношения $c/(a+b)$, т. е. определена ордината $c/(a+b) = 1$. Восстановив из точки k перпендикуляр длиной $c/(a+b)$, получим точку данного состава M . Эта диаграмма будет обладать свойствами



Фиг. 24. Изображение состава $M(a, b, c)$ на концентрационной диаграмме. Декартовыми координатами точки M служат отношения a/c и b/c

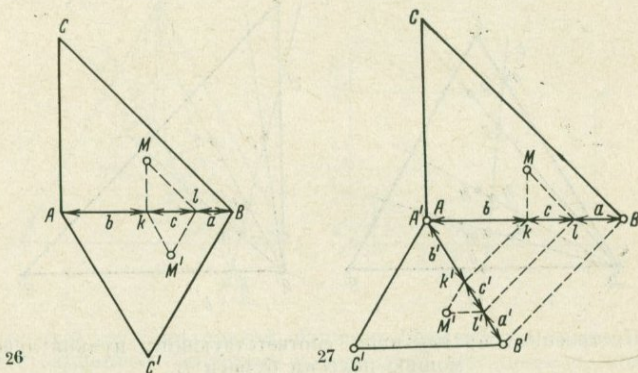
Фиг. 25. Изображение состава M на диаграмме с одной бесконечно удаленной координатной точкой c

барицентричности в том случае, если в качестве единичных брать количества каждого состава с равным содержанием суммы компонентов A и B независимо от содержания компонента C . Если же по ординате откладывается не отношение $c/(a+b)$, а какое-либо иное выражение содержания компонента C , например $c/(a+b+c)$, или содержание C на единицу объема или веса минерала (или породы), то свойства барицентричности диаграммы этого типа теряются.

Графические методы проективного преобразования треугольника составов

Для перенесения точек трехкомпонентного состава с одной диаграммы на другую могут быть применены графические методы. Когда изменяется только расположение координатных точек, но не единичные количества компонентов, дело идет об аффинном преобразовании треугольника составов. На фиг. 26 и 27 показаны

два случая перенесения точки состава M из треугольника ABC на треугольник ABC' (на фиг. 26 — частный случай равенства одной из соответственных сторон двух треугольников $AB = A'B'$). Для этого из точки M проводятся прямые $Mk \parallel AC$ и $Ml \parallel BC$, что разбивает сторону AB на отрезки, $Ak : kl : lB = b : c : a$. Путем параллельного проектирования делим на соответствующие части сторону $A'B'$ (на фиг. 27 — $b : c : a = b' : c' : a'$) и по этим отрезкам строим проекцию M' в треугольнике $A'B'C'$.



Фиг. 26. Перенесение барицентрической проекции состава M с треугольника ABC на треугольник ABC' в случае равенства одной из сторон AB в обоих треугольниках

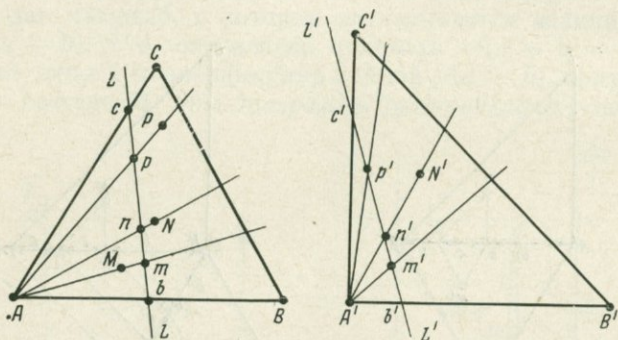
Фиг. 27. Перенесение барицентрической проекции состава M из треугольника составов ABC на треугольник $A'B'C'$, не имеющий с ABC равных сторон

Изменение единичных количеств компонентов соответствует более общему случаю проективного преобразования диаграммы составов.

Графические методы проективного преобразования широко применяются и для трансформации аэрофотоснимков при аэро-съемке. Приведем здесь три способа, применяемые в аэрофото-съемке (Гиршвальд, 1935, стр. 150—153), которые полезны и для преобразования диаграмм составов.

1. Проективное преобразование может быть проведено при помощи полоски бумаги. Пусть треугольник состава ABC надо преобразовать в треугольник $A'B'C'$ с изменением расположения также и единичной точки N , расположением которой N' в новом треугольнике должно быть дано (фиг. 28). Проводим из вершины A исходного треугольника лучи через единичную точку N и через те точки составов M, P, \dots , которые надо перенести. Прикладываем затем прямой срез полоски бумаги L к чертежу так, чтобы им пересекался пучок лучей точки A , и намечаем на краю бумаги точки пересечения со сторонами треугольника составов и с про-

веденными лучами, обозначая точки соответствующими буквами b, c, n, m, p, \dots (см. фиг. 28, слева). Переносим затем полоску бумаги на треугольник $A'B'C'$ и двигаем его до тех пор, пока отмеченные на бумаге точки b и c не попадут на соответствующие стороны $A'B'$ и $A'C'$ треугольника при одновременном попадании точки n на луч $A'N'$. В этом положении L' отмечаем на чертеже положение точек m', p', \dots среза приложенной бумаги и проводим через эти точки лучи $A'm'$ и $A'p'$... Полученный пучок лучей,



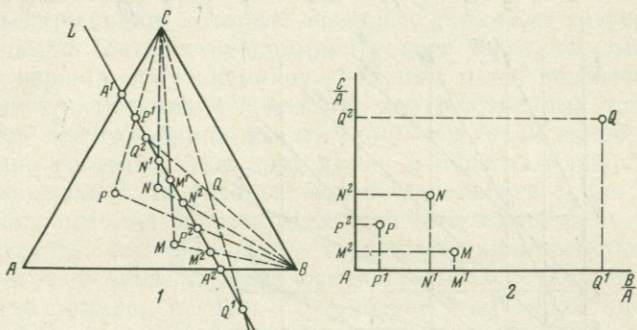
Фиг. 28. Построение перспективно соответствующих пучков лучей с помощью полоски бумаги L

принадлежащий точке A' , будет проективно соответствовать пучку лучей, проведенных через точку A , так как оба пучка проективно соответствуют одному и тому же ряду точек b, m, n, p, c . Проведя далее из B пучок лучей через те же точки N, M, P, \dots , тем же методом прикладывания полоски бумаги получим проективно соответствующий пучок в треугольнике $A'B'C'$ и на пересечении соответствующих лучей получим расположение точек M, P, \dots в этом треугольнике.

Если нужно треугольник составов ABC произвольной формы преобразовать в концентрационную диаграмму $B/A - C/A$ с точками B и C , бесконечно удаленными, то полоску бумаги накладываем на треугольник ABC в положении, параллельном стороне BC (фиг. 29, I). Отмечаем на полоске следы пересечения ее края с лучами, проведенными из точки C к точке A , к единичной точке N (обычно это точка пересечения медиан) и точкам переносимых составов M, P, Q . Обозначим эти точки A^1, N^1, M^1, P^1, Q^1 соответственно. Тут же на полоске отмечаем следы A^2, N^2, M^2, P^2, Q^2 пересечения с соответствующими лучами, проведенными из точки B . Прикладываем затем эту полоску к оси $A - B/A$ концентрационной диаграммы так, чтобы точка A^1 совпала с началом координат A , и тогда точки N^1, M^1, P^1, Q^1 дадут абсциссы соответствующих точек концентрационной диаграммы. Приложив затем полоску к оси $A - C/A$ и совместив точку A^2 полоски с A концентрацион-

ной диаграммы, переносим точки N^2 , M^2 , P^2 , Q^2 , которые явятся ординатами соответствующих точек (см. фиг. 29, 2).

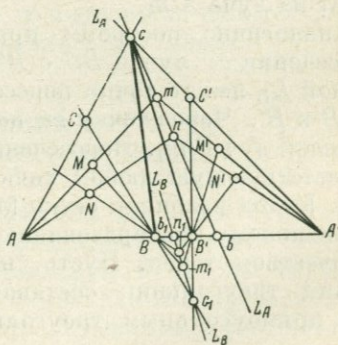
2. Второй способ («английский», по Гиршвальду, 1935, стр. 151) требует, чтобы две сравниваемые диаграммы были поставлены в определенное положение одна относительно другой. Две соответствующие стороны AB и $A'B'$ треугольников состава ABC и $A'B'C'$ должны лежать на одной прямой, причем один треугольник должен находиться в зеркально-перевернутом положении по



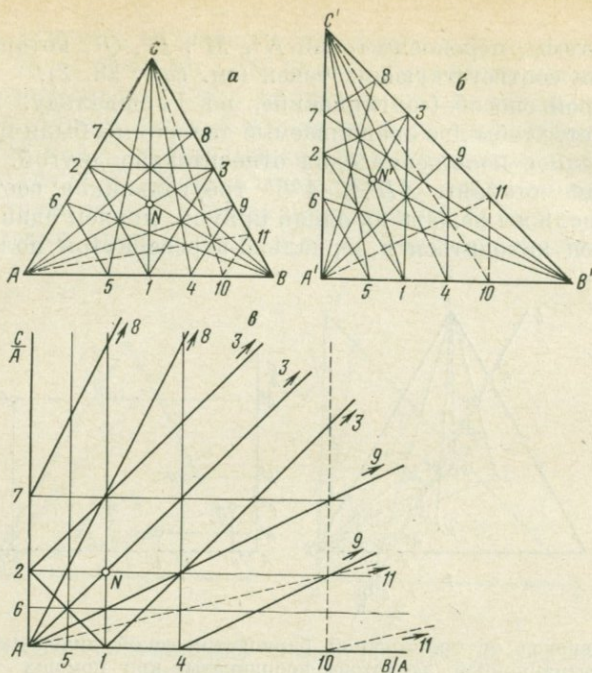
Фиг. 29. Переход от треугольной барицентрической диаграммы составов (1) к концентрационной (декартовы координаты) при помощи полоски бумаги L (2)

отношению к другому (фиг. 30). Последнее требование легко удовлетворить, если один из треугольников скопировать на кальку и, перевернув, приложить к чертежу другой стороной.

Продолжим стороны AC и $A'C'$ до пересечения в точке c , а также проведем через точки N и N' (единичные или любые другие соответствующие друг другу точки треугольников) лучи AN и $A'N'$ до пересечения в точке n . Через полученные две точки пересечения c и n проведем прямую L_A . На этой прямой имеются по крайней мере три точки, которые одновременно лежат на соответствующих лучах, проведенных из A и из A' . Точка c принадлежит лучу AC пучка A и соответствующему ему лучу $A'C'$ пучка A' . Аналогично точка n принадлежит соответствующим двум лучам AN



Фиг. 30. Графический метод («английский») перенесения точек с треугольника составов ABC на проективно соответствующий треугольник $A'B'C'$



Фиг. 31. Сетка Мёбиуса

a — в равностороннем треугольнике; *б* — в прямоугольном треугольнике с произвольно перемещенной точкой N' , соответствующей точке N на фиг. 31, *а*; *в* — разбитая в декартовых координатах с единичной точкой N

и $A'N'$, а точка b — совпадающим лучам AB и $A'B'$. Отсюда и из постоянства двойного отношения в проективно соответствующих пучках и рядах точек следует, что через любую точку прямой L_A проходят соответствующие друг другу лучи пучков A и A' . Поэтому, проведя через произвольную точку M треугольника ABC луч AM до его пересечения с прямой L_A в точке m , можно утверждать, что луч $A'm$ соответствует лучу Am и, значит, точка M' лежит на луче $A'm$.

Аналогично построим прямую L_B , проходящую через точки пересечения s_1 лучей BC с $B'C'$ и n_1 лучей BN с $B'N'$. На этой прямой L_B лежат точки пересечения соответствующих лучей пучков B и B' . Через точку m_1 пересечения этой прямой с лучом BM проведем луч $B'm_1$. Пересечение лучей $A'm$ и $B'm_1$ дает точку M' , соответствующую любой точке M диаграммы ABC .

3. Метод разбивки сетки Мёбиуса полезен в том случае, когда проективному преобразованию подвергается диаграмма с большим количеством точек. Пусть, например, сопоставляется равносторонний треугольник составов ABC (фиг. 31, *a*) с равнобедренным прямоугольным треугольником составов $A'B'C'$ (см. фиг.

31, б), причем на второй диаграмме единичное количество компонента B вдвое больше, чем на первой. Поэтому в треугольнике $A'B'C'$ единичной точке N треугольника ABC будет соответствовать состав N' ($A'B'C'$), не лежащий на пересечении медиан.

Проведем на обоих треугольниках лучи из вершин треугольника, проходящие через точки N и N' (см. фиг. 31). Точки пересечения их со сторонами треугольника назовем 1, 2, 3. Соединим полученные точки тремя прямыми 1—2, 2—3, 3—1 на обоих треугольниках. Пересечение этих прямых с лучами AN , BN , CN даст новые три точки, которые, очевидно, для обоих треугольников будут попарно соответствующими. Проведя через эти новые точки лучи из вершин треугольников, получим в их пересечениях со сторонами треугольников шесть пар соответственных точек 4—9. Для обоих треугольников все эти прямые и точки их пересечения проективно соответствуют друг другу и образуют координатную сеть, основываясь на которой можно переносить точки и линии одной диаграммы на другую. Для этой сети может быть получена любая густота, так как можно проводить дополнительные лучи из вершин треугольника через уже полученные точки пересечения. В качестве примера на фиг. 31 показаны пунктиром линии $A-11$ и $C-10$, проходящие через точку пересечения линий $B-2$ с $4-9$. Пользуясь этой сетью, легко найти соответствующие друг другу участки составов на обеих диаграммах. В пределах этих участков точки составов могут быть перенесены с одной диаграммы на другую на глаз или при помощи разбивки данного участка на еще более мелкие, основываясь на указанных построениях или при помощи пропорционального деления сторон участка.

На фиг. 31, в дано проективное преобразование диаграммы фиг. 31, а в концентрационную диаграмму, в которой составы B и C представлены соответственно бесконечно удаленными точками абсциссы и ординаты. Нумерация точек соответствует фиг. 31, а и б. Лучи $B-6$, $B-2$, $B-7$ фиг. 31, а, б представлены здесь горизонтальными параллельными линиями, а лучи $C-4$, $C-5$, $C-1$ — вертикальными линиями. Сторона $B-C$ треугольников состава фиг. 31, а, б и расположенные на ней точки 3, 8, 9, 11 становятся бесконечно удаленными. Пучки лучей, исходящие из каждой из этих точек, превращаются в пучки параллельных линий.

ИЗОБРАЖЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВОВ

Для изображения многокомпонентных составов существуют весьма разнообразные методы. Они разделяются на две основные группы: методы начертательной геометрии и методы векторов.

Методы первой группы связаны с наглядными пространственными представлениями о точках в пространствах с соответствующим числом измерений, тогда как методы второй группы с такими

представлениями не связаны. Изображение состава с любым числом компонентов не представляет особых трудностей. Затруднения начинаются при попытках изобразить парагенетические соотношения минералов в многокомпонентных системах. Именно вследствие этих затруднений мы в данной книге будем стараться рассматривать парагенетические соотношения в многокомпонентных системах по частям, каждая из которых содержит не более трех виртуальных компонентов, т. е. разложим многокомпонентную систему на ряд трехкомпонентных систем. При такой методике изображение многокомпонентных составов имеет только подсобное значение и применяется преимущественно при графическом расчете реакций между минералами. Для этого более удобны векторные методы. В отношении методов начертательной геометрии, которые в данной книге почти не используются, ограничимся самыми краткими сведениями.

Методы начертательной геометрии в изображении составов

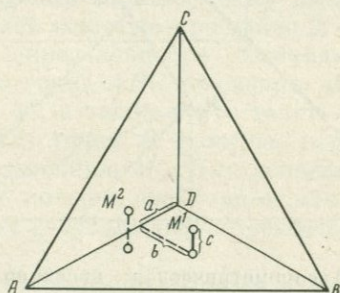
Для изображения двухкомпонентного состава в барицентрической проекции берут две точки одной прямой в качестве координатных точек, каждая из которых изображает состав одного из компонентов, и с помощью барицентрического принципа находят на данной прямой положение точки, определяющей данный двухкомпонентный состав. Для изображения трехкомпонентного состава надо взять в качестве координатных три точки, и тогда точка любого трехкомпонентного состава расположится в плоскости, определяемой тремя координатными точками. Четырехкомпонентный состав может быть изображен точкой тетраэдра, четыре вершины которого являются координатными точками. По аналогии пятикомпонентный состав можно представить как точку в пентагопе — простейшей фигуре («симплексе») воображаемого четырехмерного пространства. Пентатоп — многогранник, имеющий пять вершин, из которых одна удалена в «четвертое измерение». В качестве «граней» пентатоп имеет четыре обычных тетраэдра. Распространяя эти построения на системы с еще большим числом компонентов, переходим к «симплексам» (т. е. простейшим многогранникам с минимальным числом вершин) возрастающего числа измерений. Для изображения состава из n независимых компонентов, очевидно, необходимо пространство с $n - 1$ измерениями.

Координатный многогранник вместе с точками состава дают в проекции на одну или несколько плоскостей. В разных методах применяют: ортогональные, аксонометрические и центральные (перспективные) проекции на грани многогранника.

Для изображения четырехкомпонентных составов можно исходить из координатного тетраэдра, у которого три грани являются прямоугольными треугольниками с общей вершиной для трех

прямых углов, а четвертая грань — равносторонний треугольник. На чертеже дают две прямоугольные грани координатного тетраэдра, на которые ортогонально спроектированы точки состава. Сюда относится хорошо известный петрографам метод А. Н. Заварицкого (1950), применяемый для графического изображения пересчитанного состава горных пород, выраженного четырехчленной числовой характеристикой a, c, b, s . Этот метод может быть распространен и на системы с числом компонентов более четырех, координатный симплекс которых представляет многомерную фигуру (метод Буке — Скоуте). В то время как для вполне определенного изображения четырехкомпонентного состава

Фиг. 32. Изображение четырехкомпонентных составов M^1 и M^2 в аксонометрической проекции

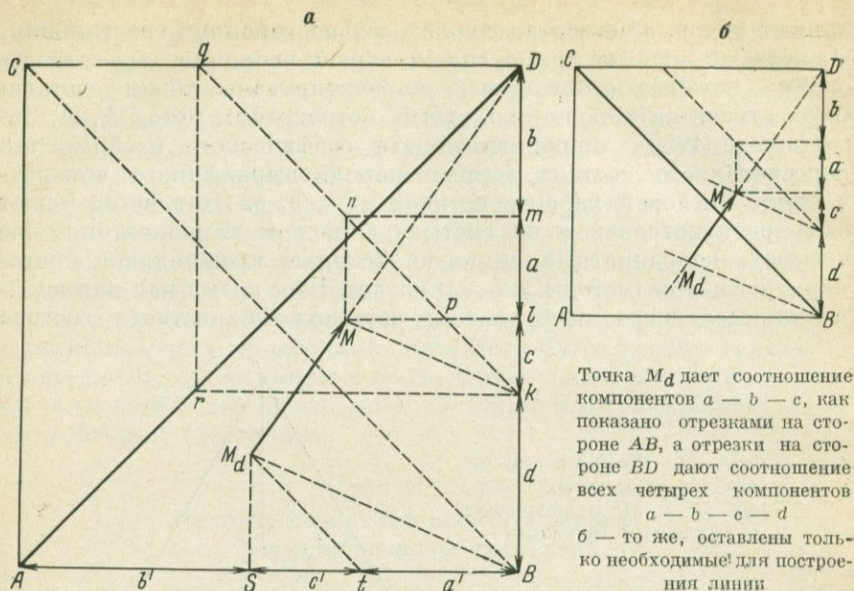


достаточно две проекции координатного тетраэдра, для изображения состава в системе с пятью или шестью компонентами необходимы три проекции, а для состава с семью или восемью компонентами — четыре проекции.

Более наглядны параллельные аксонометрические проекции, т. е. параллельные проекции фигур и точек вместе с координатным симплексом, при этом все координатные точки могут быть представлены на одном чертеже. Мы ограничимся здесь рассмотрением проекций тетраэдра.

В основе аксонометрии лежит теорема Польке — Шварца: *всякий невырождающийся полный четырехугольник можно рассматривать как параллельную проекцию тетраэдра наперед заданной формы* (Глазунов, Четверухин, 1953, стр. 32). Под полным четырехугольником здесь подразумевается четырехугольник вместе с его двумя диагоналями. Он будет невырождающимся, если все четыре его вершины не лежат на одной прямой. Эта теорема дает нам большую свободу в выборе формы проекции и масштабов для количеств каждого компонента в ней независимо от формы исходного координатного тетраэдра.

Обычно применяют проекцию координатного тетраэдра, в которой одна из треугольных граней ABC изображается в виде равностороннего треугольника, в центр которого проектируется четвертая вершина тетраэдра D , как показано на фиг. 32. Эта проекция особенно удобна при наличии треугольно-графленой бумаги. Для изображения состава M (a, b, c, d) делим отрезок, равный



Точка M_d дает соотношение компонентов $a - b - c$, как показано отрезками на стороне AB , а отрезки на стороне BD дают соотношение всех четырех компонентов $a - b - c - d$.
 $b - c$ — то же, оставлены только необходимые для построения линии

Фиг. 33. Аксонометрическая проекция (а) тетраэдра составов $ABCD$ с вектором состава $M_d - M$

стороне $AD = BD = CD$, на четыре части, пропорциональные a, b, c, d соответственно, и откладываем от вершины D в сторону A отрезок, пропорциональный a . От конца этого отрезка в направлении, параллельном DB , откладываем отрезок b и от конца последнего отрезка в направлении, параллельном DC , откладываем отрезок c , получая в конце его точку M^1 , являющуюся проекцией данного состава a, b, c, d . На окончательном изображении нет необходимости давать все построение точки M , достаточно дать ее проекцию и одну вспомогательную точку. Удобнее всего давать величину вертикального отрезка c (см. фиг. 32, состав M^2). Содержание компонента D на чертеже непосредственно не изображается и получается либо по разности ($d = AD - a - b - c$), либо посредством несложного построения.

При пользовании обычной миллиметровой бумагой может быть предложен следующий метод аксонометрического изображения тетраэдра состава. Пусть тетраэдр изображается четырехугольником $ABCD$ (фиг. 33, а). В качестве основания мы рассматриваем грань ABC и потому диагональ BC проводим пунктиром, как ребро, скрытое за гранями ACD и ABD . Для нанесения четырехкомпонентного состава $M(a, b, c, d)$ можно поступить двояко.

1. Можно найти сначала проекцию состава на грань ABC , для чего следует разделить одну из сторон треугольника ABC

на отрезки $a' : b' : c' = a : b : c$ и найти обычным методом соответствующую точку трехкомпонентного состава $M_d = M_{a'b'c'}$ (см. фиг. 33, *a*). Затем соединить M_d с вершиной D и луч DM_d разделить в отношении $d : (a + b + c)$, что и даст точку четырехкомпонентного состава M как центра тяжести весов $(a + b + c)$ и d .

2. Можно разделить сторону BD на четыре отрезка, пропорциональные a, b, c, d , как показано на фиг. 33, *a*. Треугольник krq представляет плоскость составов с содержанием компонента d в отношении $d : (a + b + c + d)$. Диагональ kq этого треугольника n - и p разделена на три отрезка в отношении $b : a : c$, что дает возможность найти обычным методом точку M треугольника kqr , которая и представляет искомую проекцию M четырехкомпонентного состава. Для определенности необходимо еще дать проекцию этого состава на грань ABC тетраэдра. Для этого проводим луч через точки D и M , а также через точки k и M , а параллельно kM проводим через точку B прямую, пересечение которой с DM и даст искомую проекцию M_d . Для ясности на фиг. 33, *b* оставлены только те линии, которые необходимы для построения проекций M и M_d на основе соотношений компонентов $a : b : c : d$ в данном составе.

Метод аксонометрии может быть распространен и на составы с числом компонентов больше четырех, когда координатный симплекс является многомерной фигурой (Глазунов, Четверухин, 1953). В этом случае каждый состав изобразится ломаным вектором. Представление о координатном симплексе в этих случаях уже не наглядно, и поэтому более рационально пользование чисто векторными методами изображения.

Наконец, точки состава, расположенные внутри тетраэдра, можно проектировать перспективно на его грани, используя в качестве центра перспективы противоположащую вершину тетраэдра. Эта операция равносильна исключению одного из компонентов, так как центральная проекция на одну грань дает соотношение трех компонентов, точки которых лежат в вершине данной грани, независимо от содержания четвертого компонента. Для полного изображения четырехкомпонентных составов необходимы какие-либо две центральные проекции тетраэдра составов. Для изображения составов с пятью или шестью компонентами нужно дать три разные центральные проекции координатного многоугольника составов. Для изображения составов метод этот неудобен.

Векторные методы изображения составов

Изображению многокомпонентных составов с помощью векторов были посвящены некоторые статьи Е. С. Федорова (1918), а позднее большая работа В. Н. Лодочникова (1924, 1926). В. Н. Лодочников настаивал на целесообразности полного отказа

от пространственных представлений и искал в диаграмме многокомпонентных составов только удобное изображение относительных содержаний компонентов. Такая установка, несомненно, значительно облегчает разработку рациональных методов изображения многокомпонентных составов.

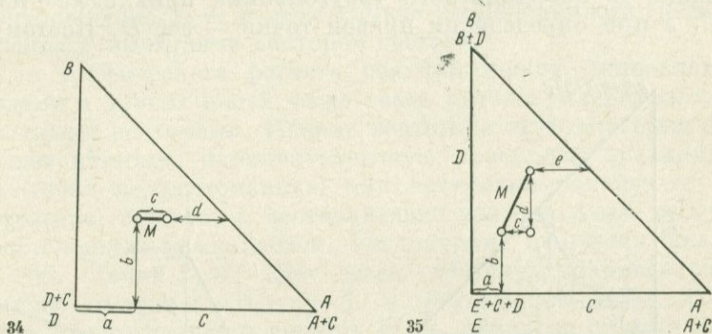
Расположение одной точки относительно какой-либо системы координат на плоскости дает две независимые ее координаты, а потому одной точкой можно изобразить соотношение содержаний трех компонентов, т. е. трехкомпонентный состав. С помощью двух точек можно изобразить четыре независимые величины, т. е. пятикомпонентный состав, а трех точек — семикомпонентный состав. Вопрос сводится к тому, как лучше расположить точки на диаграмме, чтобы чтение состава было наиболее удобным. Предпочтительны такие методы, при которых содержание каждого из компонентов может быть прочтено на диаграмме непосредственно, без добавочных построений.

Методы построения точек состава весьма разнообразны. Мы остановимся прежде всего на методе В. Н. Лодочникова (1924, 1926) с некоторыми несущественными видоизменениями.

При любом числе компонентов в основу изображения составов берут равнобедренный прямоугольный треугольник, хотя принципиально возможно применение треугольников и другой формы. Сумма содержаний всех компонентов состава принимается постоянной, например равной 100, и геометрически приравняется длине катета треугольника. Отрезки, пропорциональные содержаниям компонентов, откладывают в определенном постоянном порядке от вершины прямого угла в направлениях, попеременно параллельных катетам треугольника. Так, при наличии четырех компонентов откладывают содержание a в горизонтальном направлении вправо от вершины D (фиг. 34), затем содержание b — кверху от конца отрезка a , а содержание c — горизонтально вправо от конца отрезка b . Расстояние полученной точки от гипотенузы треугольника как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях будет равно содержанию d , поскольку сумма содержаний всех четырех компонентов приравнена к длине катета основного треугольника. Отложенный нами горизонтальный отрезок c и служит вектором, изображающим четырехкомпонентный состав M (см. фиг. 34). Таким образом, в диаграмме четырехкомпонентной системы все векторы состава параллельны между собой. Чистый компонент A изобразится, очевидно, правой координатной точкой треугольника, чистый компонент B — верхней вершиной, чистый компонент D — вершиной прямого угла, чистый компонент C — вектором, совпадающим с нижним катетом треугольника. Соответственно расставлены буквы A, B, C, D на фиг. 34.

В пятикомпонентной системе отрезки, пропорциональные содержанию компонентов, откладываются точно так же в определенном порядке a, b, c, d, e от вершины прямого угла ступенеоб-

разно, попеременно в горизонтальном и вертикальном направлениях (фиг. 35). Пятикомпонентный состав M изобразится вектором, соединяющим конец отрезка b с концом отрезка d . При задании вектора M величины содержаний всех компонентов легко могут быть прочитаны с помощью схемы (см. фиг. 35). Именно расстояние от нижнего левого конца вектора до вертикального катета дает содержание a , от горизонтального катета — содержание



Фиг. 34. Изображение четырехкомпонентного состава M (a, b, c, d) горизонтальным вектором по методу В. Н. Лодочникова

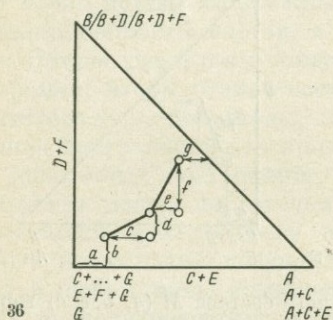
Фиг. 35. Изображение пятикомпонентного состава M (a, b, c, d, e) по методу В. Н. Лодочникова

b ; горизонтальная составляющая вектора — содержание c , а вертикальная составляющая — содержание d , расстояние от правого верхнего конца вектора до гипотенузы в горизонтальном или вертикальном направлении — содержание e . Чистые компоненты A, B, E изобразятся соответственными вершинами треугольника (см. фиг. 35), чистый компонент C — вектором, совпадающим с горизонтальным катетом основного треугольника, а чистый компонент D — вектором, совпадающим с вертикальным его катетом.

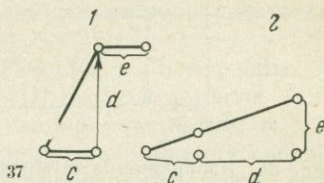
Перейдем к случаю семикомпонентного состава a, b, c, d, e, f, g , для его изображения нужны три точки, содинение которых дает ломаный вектор. Эти точки получают тоже ступенчатой отложением отрезков, пропорциональных содержанию компонентов (фиг. 36). В системе с шестью компонентами составы можно изображать либо ломаными векторами, верхний отрезок которых всегда горизонтален (фиг. 37, 1), либо прямыми векторами с точкой (фиг. 37, 2; основной координатный треугольник не показан).

При изложенном способе начальные и конечные точки вектора и точка его перелома могут рассматриваться каждая как барицентрическая проекция трехкомпонентного состава, полученного из данного многокомпонентного состава определенным соединением компонентов в группы. Так, левая точка вектора четырехкомпонентного состава $a + b + c + d$ (см. фиг. 34) представляет

барицентрическую проекцию трехкомпонентного состава $a + b + (c + d)$, полученного из четырехкомпонентного объединением компонентов c и d в один суммарный компонент. Правая же точка вектора может рассматриваться как барицентрическая проекция состава $(a + c) + b + d$, полученного из данного четырехкомпонентного объединением a и c в один компонент $(a + c)$. Следовательно, при барицентрическом определении левой точки вектора к вершине D координатного треугольника прикладывается вес $D + C$, а при определении правой точки — вес D . Поэтому эту



36



37

Фиг. 36. Изображение семикомпонентного состава M ломаным вектором по методу В. Н. Лодочкикова

Фиг. 37. Изображение шестикомпонентного состава

1 — ломаным вектором; 2 — вектором с точкой

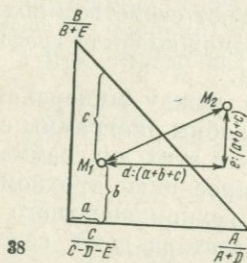
вершину можно обозначить как $D + C/D$. При барицентрическом построении левого конца вектора к правой вершине треугольника прилагается вес A , а при построении правого конца — вес $A + C$. Эту вершину можно обозначить как $A/A + C$. В пятикомпонентной системе начальная точка вектора состава (см. фиг. 35) представляет барицентрическую проекцию трехкомпонентного состава $a + b + (c + d + e)$, получаемого из пятикомпонентного состава соединением трех компонентов $c + d + e$ в один компонент. Правая верхняя точка вектора является барицентрической проекцией трехкомпонентного состава $(a + c) + (b + d) + e$, получаемого из пятикомпонентного объединением компонентов a и c , b и d . Поэтому координатные точки треугольника, изображенного на фиг. 35; можно обозначить как $(E + C + D)/E$, $A/(A + C)$, $B/(B + D)$, где значения в числителе используются при построении начальной, а в знаменателе — конечной точки векторов состава. Аналогично и основные точки семикомпонентных ломаных векторов можно рассматривать как барицентрические проекции трех трехкомпонентных составов, каждая из которых получена различной группировкой компонентов.

Таким образом, каждая из основных точек вектора состава представляет частную трехкомпонентную барицентрическую проекцию многокомпонентного состава. Очень важно, что при данном методе координатные отрезки дают содержания компонентов на одно и то же единичное количество соединения. Это количество, в котором сумма содержаний всех принятых во внимание компонентов постоянна ($a + b + c + d + e = 100$). Благодаря этому векторные диаграммы такого рода обладают свойством полной барицентричности, т. е. в этом случае возможно чисто графическое сложение и вычитание векторов состава.

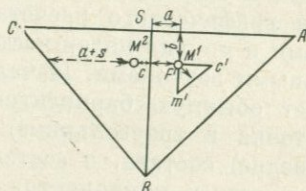
Для графического расчета реакций между минералами или породами и других целей часто очень удобны диаграммы с дополнительными векторами. Начало вектора в этих диаграммах представляет обычную барицентрическую проекцию трехкомпонентного (точка в треугольнике) или четырехкомпонентного (точка в тетраэдре) состава, а составляющие вектора дают содержание второстепенных компонентов. Рассмотрим, например, диаграмму фиг. 38. Точка M_1 дает здесь обычную барицентрическую проекцию состава $a + b + c = 1$ в треугольнике ABC . Составляющие дополнительного вектора M_1M_2 являются отрезки, выражающие в некотором масштабе отношения содержаний $d : (a + b + c)$; $e : (a + b + c)$ для двух дополнительных компонентов D и E . Как было выяснено выше, в концентрационных диаграммах (т. е. в диаграммах с декартовыми координатами) при таком построении вектора единичными количествами для изображаемых составов остаются количества, в которых $a + b + c = 1$. Как и в диаграммах В. Н. Лодочникова, здесь точки начала и конца вектора можно рассматривать как барицентрические проекции двух составов, получаемых из данного пятикомпонентного состава $a + b + c + d + e$ различной группировкой его компонентов, только в данном случае проводится не сложение, а вычитание компонентов. Именно при построении левой точки M_1 вектора к вершинам треугольника прикладываются веса a , b и c , а при построении правой, верхней точки M_2 вектора — веса $a + d$, $b + e$, $c - d - e$ (см. фиг. 38, надписи у вершин треугольника состава). Сумма весов в обоих случаях равна $(a + d) + (b + e) + (c - d - e) = a + b + c = 1$, т. е. единичные количества компонентов для точек начала и конца вектора одинаковы. Вследствие того, что содержания всех компонентов взяты в отношении к одному и тому же количеству $a + b + c = 1$, к такой диаграмме применимы простые методы графических операций с векторами состава (полная барицентричность векторов состава). Эти свойства сохраняются и при произвольности масштаба при отложении $d : (a + b + c)$ и $e : (a + b + c)$, хотя для единообразия желательно и здесь принять за единицу сторону треугольника состава.

К другому типу диаграмм с дополнительными векторами относится диаграмма А. Н. Заварицкого для изображения числовых характеристик состава изверженных горных пород (Заварицкий,

1950). Основная характеристика состава породы дается четырьмя числами $a + c + b + s = 100$. Эта характеристика изображается точкой M , представляющей барицентрическую проекцию этого четырехкомпонентного состава в тетраэдре $ACBS$. На чертеже дают две ортогональные проекции M^1 и M^2 точки M на две прямоугольные грани тетраэдра (фиг. 39). Для полной характеристики состава в точке M^1 пристраивают дополнительный вектор,



38



39

Фиг. 38. Построение дополнительного барицентрического вектора

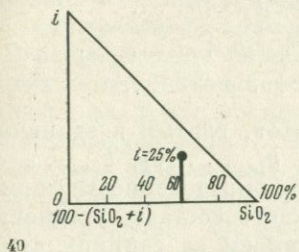
Фиг. 39. Изображение состава горной породы по числовой ее характеристике методом А. Н. Заварицкого

составляющими которого являются отношения чисел дополнительной характеристики $c'/(f' + m' + c')$; $m'/(f' + m' + c')$ в некотором условном масштабе. Например, как принято в книге А. Н. Заварицкого, сторона вспомогательного треугольника $c'm'f'$ составляет $1/10$ стороны $AS = BS$. При таком построении точки конца дополнительного вектора в треугольнике $c'm'f'$ единичным количеством породы является такое, которое содержит единицу суммы компонентов $c' + m' + f'$, т. е. компонентов цветных минералов, независимо от общего содержания их в породе. Вследствие того, что при построении начальной и конечной точек вектора состава единичные количества составов принимаются различными, графические операции с векторами состава затрудняются (здесь векторы не обладают полной барицентричностью), на чем остановимся ниже.

В петрографических работах широко применяют также так называемые вариационные диаграммы, главным образом для изображения составов целых серий изверженных горных пород. На вариационные диаграммы наносят обыкновенно результаты химических анализов пород (в вес. %), но можно, конечно, наносить и пересчитанные анализы, лишь бы сумма компонентов была приведена к постоянному числу, как правило, к 100 ($a + b + c + \dots + \text{SiO}_2 = 100$). В особое положение ставится обычно кремнекислота. Для нанесения данных каждого анализа по абсциссе, начиная от нулевой точки, откладывают содержание кремнекислоты в данном анализе, а по ординате — содержание всех остальных компонентов, причем содержание каждого компонента

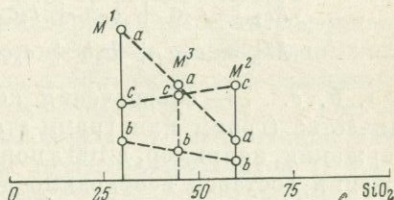
наносят независимо от оси абсцисс кверху (фиг. 40). Таким образом, для каждого анализа получается ряд точек, расположенных на одной вертикали, абсцисса которой дает содержание кремнекислоты (фиг. 41, составы M^1 , M^2 , M^3). Масштаб для всех компонентов принимают обычно одинаковым.

Поскольку точки диаграммы наносят отложением отрезков, пропорциональных содержанию компонентов в одном и том же



40

41



Фиг. 40. Изображение содержания одного из компонентов на вариационной диаграмме, рассматриваемое как барицентрическая проекция

Фиг. 41. Графическое сложение составов на вариационной диаграмме $0,5 M^1 + 0,5 M^2 = M^3$

единичном количестве породы, диаграмма может рассматриваться как барицентрическая. Произведем построение точки, изображающей содержание компонента $i = 25\%$, при $\text{SiO}_2 = 60\%$. Откладываем от начала координат абсциссу 60% и от ее конечной точки кверху — отрезок в 25% (см. фиг. 40). Из построения очевидно, что полученная точка и представляет центр тяжести трех весов, приложенных в трех вершинах равнобедренного прямоугольного треугольника. Именно к вершине, соответствующей абсциссе $100\% \text{SiO}_2$, прикладывается вес SiO_2 , к вершине с абсциссой $0\% \text{SiO}_2$ и ординатой 100% прикладывается вес i , а к началу координат — вес $100 - (\text{SiO}_2 + i)$. Единичным количеством для каждой точки является такое, в котором сумма всех компонентов постоянна, например, равна 100. Отсюда легко видеть, что для каждой точки диаграммы, изображающей содержание одного из компонентов, входящего в общую сумму 100, единичное количество всегда одинаково (например, 100 г породы). Поэтому вариационные диаграммы являются барицентрическими в отношении не только изображения содержаний компонентов в отдельности, но и в целом для ряда точек. Ряды точек здесь можно рассматривать как своеобразные векторы состава и проводить с ними графические операции сложения и разложения составов. Так, на фиг. 41 показано, что сложение составов M_1 и M_2 в равном количестве дает состав M_3 , находимый графически по принципу барицентрического сложения векторов.

При решении конкретных задач могут оказаться удобными и другие типы векторных диаграмм.

Рассмотрим подробнее те условия, которым должна отвечать векторная диаграмма составов, чтобы к ней были применимы простые графические методы сложения и разложения составов. Для этого рассмотрим формулу смешения состава. Пусть нам даны три состава:

$$M_1 = a_1a + b_1b + c_1c + d_1d + e_1e + \dots,$$

$$M_2 = a_2a + b_2b + c_2c + d_2d + e_2e + \dots,$$

$$M_3 = a_3a + b_3b + c_3c + d_3d + e_3e + \dots,$$

где a, b, c, \dots — обозначения компонентов, взятых в единичном количестве (грамм или грамм-атом), $a_1, b_1, \dots, a_2, b_2, \dots$ — их содержания, например, в 100 г породы. Для определенности формул сложения составов необходимо для каждого состава установить единичное количество. Для этого принимаем за единицу сумму содержаний определенного числа компонентов, т. е. либо сумму всех компонентов, либо нескольких, наиболее важных, вплоть до содержания одного определенного компонента. Например, примем за единицу содержания первых трех компонентов. Пусть в приведенных составах: $a_1 + b_1 + c_1 = S_1$; $a_2 + b_2 + c_2 = S_2$; $a_3 + b_3 + c_3 = S_3$, и, следовательно, M_1/S_1 ; M_2/S_2 ; M_3/S_3 будут представлять единичные количества приведенных выше составов. Пусть далее известно, что

$$\frac{M_3}{S_3} = \frac{p}{p+q} \cdot \frac{M_1}{S_1} + \frac{q}{p+q} \cdot \frac{M_2}{S_2},$$

где p и q — некоторые числа. Тогда содержание каждого компонента в составе M_3 получится, очевидно, по следующей формуле смешения:

$$\frac{i_3}{S_3} = \frac{p}{p+q} \cdot \frac{i_1}{S_1} + \frac{q}{p+q} \cdot \frac{i_2}{S_2}. \quad (6)$$

Если составы изображаются точками (или векторами), координаты которых пропорциональны отношениям i_1/S_1 ; i_2/S_2 ; i_3/S_3 , то приведенная формула смешения совпадает с правилом нахождения центра тяжести двух весов, взятых в отношении $p : q$. Отсюда видно, что барицентрическими являются те диаграммы, в которых все координатные отрезки пропорциональны отношениям содержаний компонентов к сумме определенных компонентов. Это может быть распространено и на векторные диаграммы, если все отрезки, определяемые векторами, рассматривать как координатные.

Для изображения содержания компонента i , не входящего в число тех компонентов, сумма содержаний которых $a + b + c$ приравнена единице, согласно формуле (6), следует брать отрезок, пропорциональный отношению $i/S = i/(a + b + c)$, как это при-

нято на диаграмме фиг. 38. Только в этом случае векторы состава будут барицентричны в указанном смысле. При этом масштаб отложения может быть произвольным. Действительно, если увеличить масштаб при отложении i в m раз, то каждый из отрезков i_1/S_1 , i_2/S_2 , i_3/S_3 увеличится в m раз, причем коэффициенты в формуле смешения (6) не изменятся. Изменение масштаба может быть полезно при графическом расчете содержания компонентов, находящихся в незначительном количестве. Но вообще для единообразия желателен один масштаб для всех компонентов.

Векторы теряют свойства барицентричности, если содержания разных компонентов берут по отношению к разным единичным количествам. Пусть, например, для изображения содержания части компонентов $a, b \dots$ берем отношения $a/S, b/S, \dots$, и, следовательно, содержания этих компонентов в смеси можно найти по формуле смешения (6), а для других компонентов f, g, \dots берут отношения $f/r, g/r, \dots$, где $r \neq S$ представляет сумму большего или меньшего числа компонентов, чем S .

Уравнение (6) можно преобразовать:

$$\frac{i_3}{r_3} \cdot \frac{r_3}{S_3} = \frac{p}{p+q} \cdot \frac{i_1}{r_1} \cdot \frac{r_1}{S_1} + \frac{q}{p+q} \cdot \frac{i_2}{r_2} \cdot \frac{r_2}{S_2},$$

$$\frac{i_3}{r_3} = \frac{p}{p+q} \cdot \frac{r_1 S_3 i_1}{S_1 r_3 r_1} + \frac{q}{p+q} \cdot \frac{r_2 S_3 i_2}{S_2 r_3 r_2} = \frac{p'}{p'+q'} \cdot \frac{i_1}{r_1} + \frac{q'}{p'+q'} \cdot \frac{i_2}{r_2},$$

$$\frac{p'}{p'+q'} = \frac{p}{p+q} \cdot \frac{r_1}{S_1} \cdot \frac{S_3}{r_3};$$

$$\frac{q'}{p'+q'} = \frac{q}{p+q} \cdot \frac{r_2}{S_2} \cdot \frac{S_3}{r_3},$$

следовательно, координатные отрезки для компонентов f, g, \dots смеси по-прежнему получают по формуле смешения, но уже с другими коэффициентами. В то время как отношение коэффициентов в формуле смешения для компонентов $a, b \dots$ равно $p : q$, для компонентов f, g, \dots имеем:

$$p' : q' = p \frac{r_1}{S_1} : q \frac{r_2}{S_2}.$$

Так как отношение $r : S$ для каждого состава может быть различным, то формула смешения для разных компонентов различна.

Такой случай небарицентрических векторов представляет диаграмма характеристик состава изверженных горных пород А. Н. Заварицкого. Координаты точки начала вектора пропорциональны отношениям чисел a, c, b, s к их сумме $a + c + b + s = 100$, тогда как составляющие вектора пропорциональны отношениям чисел c' и m' добавочной характеристики к сумме $c' + m' + f'$. В этом случае для смеси двух составов точки начала и конца вектора лежат на прямых, соединяющих соответствующие точки векторов и сходных составов, но эти соединительные прямые разделены вектором смеси в разном отношении.

Итак, векторные диаграммы состава могут рассматриваться как барицентрические, если координатные отрезки для всех компонентов смеси могут быть получены из соответствующих координатных отрезков исходных составов по формуле смешения с коэффициентами, одинаковыми для всех компонентов, аналогично тому, как находятся координаты центра тяжести весомых точек.

Для барицентричности векторной диаграммы необходимо и достаточно, чтобы все координатные отрезки были пропорциональны содержаниям компонентов на одно и то же единичное количество состава.

В качестве единичных количеств состава обычно берут количества с постоянной суммой содержаний определенных компонентов (например, $a + b + c = 100$ или $a + b + c + d + e = 100$). В качестве единичного количества можно выбрать также количество состава с определенным содержанием одного из компонентов или обладающее постоянным весом или объемом (например, 100 г породы, 100 см³ породы и т. д.). Выбор единичного количества для каждого из компонентов тоже, конечно, произволен, а следовательно, произволен масштаб при построении дополнительных барицентрических векторов на диаграммах типа изображенных на фиг. 38.

Графическое сложение и разложение векторов составов

Составы M, P, Q, R , между которыми может быть установлена зависимость вида

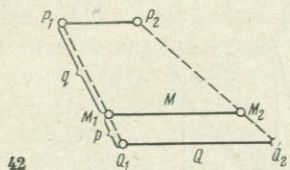
$$pP + qQ + rR = (p + q + r) M,$$

называются линейно зависимыми (коэффициенты p, q, r могут быть как положительными, так и отрицательными). Максимальное число составов, между собой линейно независимых, очевидно, равно числу компонентов в системе. Операция нахождения состава M при заданных составах P, Q, R и коэффициентах p, q, r называется сложением составов. Обратная операция нахождения коэффициентов p, q, r при заданных составах M, P, Q, R называется разложением состава M на заданные составы P, Q, R . Наконец, операция разложения состава M на два состава, из которых один P известен, а другой Q следует найти, при условии максимального количества P (в остатке Q должен отсутствовать хотя бы один из компонентов, входящих в P) можно назвать исключением или вычитанием состава P из состава M : $(p + q) M - pP = qQ$ при $p = \max$.

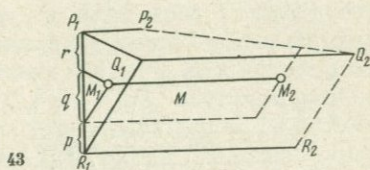
В отношении трехкомпонентных диаграмм, в которых составы изображаются точками, эти операции не представляют затруднений. В самом деле, как мы уже отмечали выше, для трехкомпонентных диаграмм любые три точки (не лежащие на одной пря-

мой) можно принять за координатные. Поэтому рассмотренные выше методы нахождения состава по содержанию компонентов и определение содержания компонентов в данном составе приложимы и к сложению и разложению составов, если в качестве координатных точек примем составы, из которых надо получить искомый или на которые надо разложить данный состав.

В отношении многокомпонентных векторных диаграмм мы ограничимся диаграммами, в которых векторы барицентричны. Каждая из основных точек вектора здесь может рассматриваться как



42



43

Фиг. 42. Графическое сложение двух четырехкомпонентных составов P и Q в заданном отношении: $pP + qQ = (p + q)M$ на барицентрической диаграмме составов

Фиг. 43. Графическое сложение трех четырехкомпонентных составов P , Q и R в заданном отношении $p : q : r$

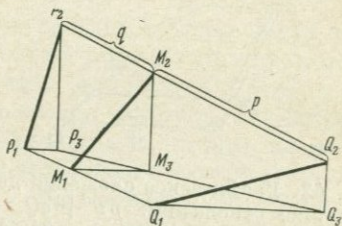
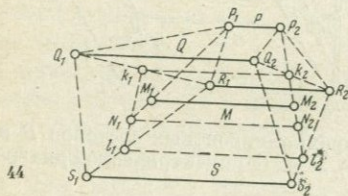
барицентрическая проекция состава, взятого в единичном количестве. Поэтому для всех одноименных проекций сложение и разложение делают так же, как и на трехкомпонентных диаграммах. Очень подробно графические операции сложения и разложения барицентрических векторов в многокомпонентных диаграммах рассмотрены в работе В. Н. Лодочникова (1924, 1926). Поэтому здесь ограничимся более простыми и обычными случаями.

Четырехкомпонентные составы изображают, как мы видели, параллельными векторами. Пусть требуется построить состав $M = pP + qQ$. Левая точка M_1 вектора M получится на прямой, соединяющей левые точки P_1, Q_1 векторов P, Q на расстоянии q от P_1 и p от Q_1 , сообразно с принципом барицентричности (фиг. 42). Вектор M проводим горизонтально до прямой P_2Q_2 . Очевидно, что точка M_2 разделит отрезок P_2Q_2 в отношении $p : q$.

Чтобы сложить составы P, Q, R в заданном отношении $p : q : r$, сначала делаем эту операцию сложения для левых точек векторов P, Q, R (фиг. 43). Для этого можно разделить одну сторону треугольника P_1, Q_1, R_1 на отрезки, пропорциональные $p : q : r$, и, проведя из разделяющих их точек отрезки, параллельные двум другим сторонам треугольника, до их пересечения, получить левый конец требуемого вектора M_1 . Для нахождения правого конца искомого вектора M_2 это построение делаем не полностью, так как можно использовать еще свойство параллельности векторов (см. фиг. 43).

Для сложения четырех четырехкомпонентных векторов сначала складывают в заданном отношении три вектора, как только что указано, а затем складывают полученный вектор с четвертым.

Для графического разложения четырехкомпонентного состава M на четыре заданных состава P, Q, R, S В. Н. Лодочниковым (1924, стр. 317—320) предложен следующий метод. Проведем прямые через соответственные концы векторов M и P, Q и R, S и R , получая в пересечении прямых M_2P_2 и Q_2R_2 точку k_2 и в пересечении M_2P_2 с S_2R_2 точку l_2 (фиг. 44). Из точки k_2 проведем горизонтальный вектор k_1k_2 до пересечения с Q_1R_1 в точке k_1 , а из



Фиг. 44. Графическое разложение четырехкомпонентного состава M на четыре заданных по способу В. Н. Лодочникова

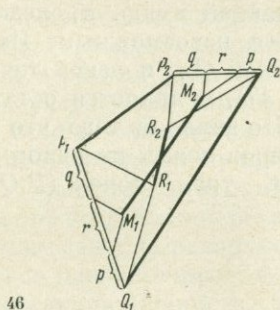
Фиг. 45. Графическое сложение двух пятикомпонентных составов P и Q в определенном отношении $p : q$

точки l_2 проведем горизонтальный вектор l_1l_2 до пересечения с прямой S_1R_1 в точке l_1 . Проводим через левые концы векторов прямую M_1P_1 до пересечения с прямой k_1l_1 в точке N_1 . Наконец, из точки N_1 проводим горизонтально вектор N_1N_2 до пересечения с прямой P_2M_2 в точке N_2 . Из построения (см. фиг. 44) видно, что вектор M_1M_2 может быть разложен на два вектора: P_1P_2 и N_1N_2 . Последний в свою очередь разлагается на два вектора: k_1k_2 и l_1l_2 , из которых k_1k_2 может быть разложен на векторы Q_1Q_2 и R_1R_2 , а вектор l_1l_2 — на векторы S_1S_2 и R_1R_2 . Это показывает, что вектор N_1N_2 может быть разложен на три вектора: Q, R, S , относительные содержания которых устанавливаются разложением состава N_1 на три состава — Q_1, R_1, S_1 , как в трехкомпонентных системах. Относительные содержания суммы $Q + R + S$ и состава P при разложении M получают разложением трехкомпонентного состава M_1 на $N_1 + P_1$. С приближением точки N_1 к точке l_1 содержание состава Q в смеси уменьшается и при совпадении этих точек становится равным нулю, так как в последнем случае состав M может быть разложен на составы P, R, S . Наоборот, с приближением точки N_1 к точке k_1 в смеси M уменьшается содержание состава S до нуля при совпадении точек N_1 и k_1 . Если же точка N_1 находится на прямой k_1l_1 за пределами отрезка k_1l_1 , то значит состав M не может быть разложен на составы

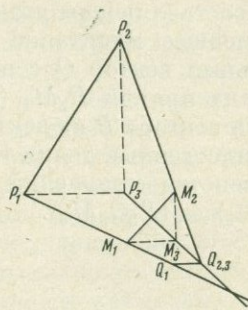
P, Q, R, S , т. е. состав M выходит за пределы области составов P, Q, R, S .

Перейдем теперь к пятикомпонентным составам, изображенным непараллельными векторами. Сложение двух или более составов в заданном соотношении и здесь не представляет затруднений. Так, для сложения двух векторов состава P_1P_2 и Q_1Q_2 , взятых в отношении $p : q$ [$pP + qQ = (p + q)M$], надо найти центры тяжести весов p и q , приложенных сначала в точках P_1 и Q_1 , а затем в точках P_2 и Q_2 , получая таким образом точки M_1 и M_2 на прямых, соединяющих начальные и конечные точки взятых векторов (фиг. 45). При работе на клетчатой бумаге достаточно разделить в заданном отношении $p : q$ только один из отрезков, например P_2Q_2 , поскольку линии бумаги дают вертикальную P_2P_3 , Q_2Q_3 и горизонтальную P_1P_3 и Q_1Q_3 составляющие исходных векторов, параллельно которым проведем составляющие искомого вектора M_2M_3 и M_3M_1 . Благодаря свойству параллельного проектирования отношения трех точек $(P_2Q_2M_2) = (P_3Q_3M_3) = (P_1Q_1M_1) = q : p$ на всех трех отрезках P_1Q_1 , P_2Q_2 , P_3Q_3 будут равны.

Для сложения трех векторов P, Q, R в отношении $p : q : r$ аналогично применяют принцип барицентрического сложения отдельно начальных и конечных точек трех векторов. Для этого



46



47

Фиг. 46. Графическое сложение трех пятикомпонентных составов в заданном отношении: $pP + qQ + rR = (p + q + r)M$

Фиг. 47. Графическое исключение («вычитание») состава P из состава M

соединяют отрезками конечные точки векторов и в полученном треугольнике $P_2Q_2R_2$ находят центр тяжести M_2 соответственно расположенных весов p, q, r , как это было рассмотрено для трехкомпонентных систем и как показано на фиг. 46. Таким же построением в треугольнике $P_1Q_1R_1$ находим точку M_1 . Точки M_1 и M_2 , очевидно, и являются крайними точками искомого суммарного вектора M .

Сложение любого числа векторов не представляет затруднений, так как оно может проводиться последовательно, по два или

по три. Разложение вектора на два или три заданных является простым обращением операции сложения двух или трех векторов (см. фиг. 45, 46).

Значительно более сложна операция разложения пятикомпонентного вектора на четыре или пять заданных и даже само установление возможности такого разложения для данного вектора. Задача разложения пятикомпонентного вектора на четыре заданных рассмотрена В. Н. Лодочниковым (1926). Этих задач мы здесь касаться не будем. Заметим, что при применении векторного метода к исследованию реакций между минералами обычно оказывается, что часть минералов сложена меньшим числом компонентов, что значительно облегчает графические операции.

Рассмотрим еще «вычитание» состава P из состава M , т. е. разложение состава M на два, из которых один — это P , а другой, искомый должен быть лишен компонента P . Для этого строим вертикальную и горизонтальную составляющие векторов M и P и точки пересечения составляющих каждого вектора обозначаем как M_3 и P_3 . Затем проводим три прямые P_1M_1 , P_2M_2 и P_3M_3 до ближайшей точки их пересечения за вектором M . В случае, показанном на фиг. 47, ближайшей за M точкой пересечения прямых, соединяющих соответственные точки векторов, является точка $Q_{2,3}$. Это точка, в которой при вычитании вектора P из M вертикальная составляющая становится равной нулю, и, следовательно, дальнейшее вычитание становится невозможным. Итак, горизонтальный вектор Q с правой точкой $Q_{2,3}$ и левой точкой Q_1 , лежащей на прямой P_1M_1 (см. фиг. 47), и является остатком от вычитания вектора P из вектора M . Это видно из того, что каждые три соответственные точки трех векторов лежат на одной прямой при равенстве отношений каждых трех точек $(P_1Q_1M_1) = (P_2Q_2M_2) = (P_3Q_3M_3)$.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ И МИНЕРАЛЬНЫМ СОСТАВАМИ ПРИ ПОСТОЯННЫХ ВНЕШНИХ УСЛОВИЯХ

ПРИЛОЖЕНИЕ ПРАВИЛА ФАЗ К АНАЛИЗУ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

Приложение правила фаз к природным минеральным ассоциациям дает возможность судить о том, достигалось ли при образовании тех или иных горных пород состояние химического равновесия и в какой степени или не достигалось. Ответ на этот вопрос можно получить исключительно посредством анализа природных ассоциаций минералов, так как на основе общих соображений нельзя предвидеть, при каких процессах должны или, наоборот, не могут достигаться равновесные состояния.

Всякий процесс минералообразования происходит при изменяющихся внешних условиях, в частности — при понижающейся или возрастающей температуре, при соприкосновении горных пород с изменяющимися жидкими и газообразными средами. Если бы реакции минералов между собой и с поровыми жидкими и газообразными растворами происходили непрерывно, то в горных породах не встречались бы равновесные минеральные ассоциации, поскольку даже на поверхности земли условия влажности и температуры сильно изменяются. Устойчивые закономерности минерального состава большинства горных пород доказывают, что минералообразование вообще процесс прерывный, идущий лишь при некоторых благоприятных условиях. Таким благоприятным условием является присутствие жидкого магматического расплава, а для процессов метаморфических — циркуляция через поры пород потоков восходящих жидких или жидкообразных растворов, особенно в сочетании с механической деформацией породы. В магматических горных породах очень часто сохраняется в почти неизменном виде минеральный состав, сформировавшийся при раскристаллизации последних порций магмы. Точно так же в метаморфических породах часто сохраняется минеральный состав, сформировавшийся на одном этапе жизни породы, в узком интервале изменяющихся внешних условий, когда условия метаморфизма были, очевидно, наиболее благоприятны для минералообразования. В других случаях существенное значение в составе породы приобретают реликтовые минералы, сформировавшиеся раньше главного этапа

метаморфизма, и гистерогенные минералы, образовавшиеся позднее, в условиях затухания метаморфизма. Возможны, конечно, и случаи наложения на одну породу нескольких разновременных этапов метаморфизма, связанных с разными геологическими эпохами.

Чтобы разобраться в такого рода взаимоотношениях, прежде всего необходимо установить, каковы особенности ассоциаций минералов, достигших при определенных внешних условиях состояния равновесия, а потому подчиняющихся правилу фаз. Развив метод анализа равновесных соотношений минералов, можно отличить случаи равновесных ассоциаций минералов от неравновесных.

Допустим, что целая серия горных пород различного химического состава испытала преобразование (магматическое, метаморфическое, выветривание) и достигла равновесных состояний при одинаковых для всей серии внешних условиях. Как было показано ранее, в зависимости от характера процесса преобразования набор факторов равновесия, определяющих равновесные состояния, будет различным. Рассмотрим сначала случай метаморфизма (с возможным небольшим изменением химического состава), когда факторами равновесия являются температура T , внешнее давление p , химические потенциалы вполне подвижных компонентов μ_f, \dots, μ_k и содержания в породе инертных компонентов a, b, \dots, e . Все интенсивные факторы равновесия ($T, p, \mu_f, \dots, \mu_k$) объединим под названием внешних условий. Согласно правилу фаз Гиббса, число степеней свободы системы $n = k + 2 - r$. В число степеней свобод здесь входит, с одной стороны, число интенсивных факторов равновесия, т. е. число в е ш н и х у с л о в и й f_{in} , которое в данном случае превышает на 2 число вполне подвижных компонентов ($f_{in} = k_m + 2$), а с другой — число в н у т р е н н и х степеней свобод $n' = n - f_{in} = n_{T, p, \mu_m}$, т. е. число интенсивных параметров, которые могли бы взаимно независимо изменяться без изменения числа фаз при постоянных внешних условиях, если бы система не была ограничена определенным составом в отношении инертных компонентов.

Отсюда получаем:

$$n = f_{in} + n' = k_i + k_m + 2 - r,$$

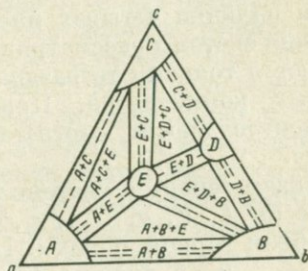
$$\begin{aligned} n' &= k_i + k_m + 2 - r - f_{in} = k_i + k_m + 2 - r - (k_m + 2) = \\ &= k_i - r = n_{T, p, \mu_m}, \end{aligned} \quad (1)$$

т. е. при произвольных постоянных внешних условиях число внутренних степеней свобод равно числу инертных компонентов минус число фаз независимо от числа вполне подвижных компонентов.

Так как $n' \geq 0$, то $r \leq k_i$, т. е. максимальное число минералов в равновесной системе метаморфического типа равно числу инертных компонентов.

Рассмотрим подробнее случай из трех инертных компонентов. При постоянных внешних условиях $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ состояние такой системы полностью определяется содержанием трех инертных компонентов a, b, c . Следовательно, все возможные состояния системы (при постоянных внешних условиях) могут быть представлены точками треугольника состава a, b, c , так что каждой точке треугольника должно отвечать одно определенное состояние системы. Следует учитывать, что правило фаз под названием числа степеней свободы подразумевает максимальное число интенсивных параметров (в данном случае концентраций компонентов

Фиг. 48. Диаграмма состав — парагенезис с минералами A, B, C, D, E переменного состава



в минералах), которые могут изменяться независимо друг от друга без изменения числа фаз, если система не ограничена никакими экстенсивными параметрами, в данном случае содержанием инертных компонентов. Из уравнения правила фаз для метаморфической системы (1) следует, что наша система при наличии в ней только одной фазы при трех инертных компонентах имеет две степени свободы, т. е. в ней возможно независимое изменение концентраций двух инертных компонентов (или соотношений концентраций всех трех инертных компонентов). Поэтому в общем случае каждая фаза A, B, C, D, E должна иметь в треугольнике составов свое поле (фиг. 48), которое в частном случае минералов постоянного состава становится столь малым, что изображается точкой. Двуминеральные составы $A + B, A + C, \dots, B + D$ имеют одну степень свободы, т. е. независимое изменение концентрации возможно только для одного компонента одного из минералов, тогда как все остальные концентрации изменяются в определенной функции от данной. Следовательно, изменение состава каждого минерала в двуминеральной ассоциации возможно только по некоторой кривой, ограничивающей область мономинерального состава, причем каждой точке кривой одного минерала соответствует определенная точка кривой другого минерала. Отрезки прямых, соединяющие на диаграмме составы сосуществующих фаз, называются к о н н о д а м и; на фиг. 48 проведено несколько таких коннод. При наличии одновременно трех минералов ($A + B + E, A + C + E$ и пр.) число внутренних степеней свободы, согласно (1), равно нулю, т. е. состав каждого минерала должен быть вполне опреде-

ленным и изображаться на диаграмме фиг. 48 точкой. Три конноды, соединяющие составы трех сосуществующих минералов на диаграммах типа изображенных на фиг. 48, образуют треугольник, ограничивающий область составов трехминеральных ассоциаций.

Что касается содержания вполне подвижных компонентов, то оно вполне определяется соотношением трех инертных компонентов, т. е. оно вполне определено для каждой точки треугольника составов фиг. 48 (при условии постоянства внешних условий). Для каждого минерала содержание вполне подвижных компонентов может изменяться с изменением состава в отношении инертных компонентов.

При наличии четырех инертных компонентов все возможные состояния системы рассматриваемого метаморфического типа представляются точками тетраэдра состава в отношении этих четырех инертных компонентов. Прибавление последующих инертных компонентов вносит соответствующие дальнейшие усложнения системы.

Перейдем теперь к системе типа метасоматической с факторами равновесия $T, V, a, \dots, e_1, \mu_1, \dots, \mu_k$, где V — рассматриваемый объем горной породы. При постоянных внешних условиях T, μ_1, \dots, μ_k с числом $f_{in} = k_m + 1$ состояние системы полностью определяется величинами a, b, \dots, e , т. е. содержанием инертных компонентов в данном объеме породы. В этом случае:

$$n' = n_T, \mu_m = k_i + k_m + 2 - r - f_{in} = k_i + 1 - r.$$

Максимальное число сосуществующих минералов (при произвольных внешних условиях) здесь равно $k_i + 1$, так как при этом числе система становится невариантной ($n' = 0$). Наиболее обычен случай, когда один из возможных минералов системы сложен только вполне подвижными компонентами. Такой минерал при описанных условиях может быть назван в полне подвижным минералом, так как он осаждается из поровых растворов, выполняя в породе объем, не заполненный другими минералами. При данном содержании инертных компонентов содержание вполне подвижного минерала зависит от общего объема системы. Так как при максимальном числе минералов система невариантна (т. е. все интенсивные параметры системы постоянны), то изменение объема, приводящее к изменению содержания вполне подвижного минерала, не влияет на состав остальных минералов. Изменение общего объема при наличии вполне подвижного минерала изменяет только содержание последнего, не влияя на другие параметры системы и, в частности, на составы других минералов. Поэтому состояние системы во всем, кроме содержания вполне подвижного минерала, полностью определяется в этом случае соотношениями содержаний инертных компонентов. Следовательно, все возможные состояния системы из трех инертных компонентов, как и для «метаморфической» системы, можно представить

при помощи треугольника составов в отношении инертных компонентов типа, представленного на фиг. 48. Только в этом случае каждый из парагенезисов содержит дополнительно один и тот же вполне подвижный минерал, при метасоматических процессах чаще всего кварц или кальцит.

При метасоматозе возможны также случаи, когда впереди фронта метасоматического замещения пустоты в замещаемой породе выполняются одним или несколькими реакционными минералами, сложенными компонентами как замещаемой породы, так и раствора. Например, впереди фронта замещения известняка мономинеральным пироксеновым скарном может возникнуть зона мраморизованного известняка, в котором полости трещинок и пор выполнены пироксеном. Теория процесса такого рода разобрана в другой работе (Коржинский, 1953, 1969). Реакционные минералы здесь отлагаются не метасоматически, но выполняют пустоты с одновременным отложением в этих пустотах и минералов замещаемой породы. Причиной выполнения пустот является пересыщение раствора в зоне замещения, где вследствие постоянства объема может произойти повышение давления на минералы и поэтому пересыщение раствора. Только в этом случае, имеющем совершенно подчиненное значение, можно говорить о процессе, в котором в зависимости от объема находится количество одного или нескольких реакционных минералов.

Казалось бы, что если реакция замещения отдельного минерала сопровождается изменением занимавшегося им объема, то степень замещения (например, при карбонатизации) находится в зависимости от фактора объема породы. Конечно, случай частичного замещения в горных породах очень обычен, но связан он с неравномерной пористостью и трещиноватостью пород, когда отдельные зерна породы сохраняются в результате меньшего воздействия на них растворов, циркулировавших по трещинам. Как следует из теории метасоматоза, в предельном случае вполне равномерного пропитывания горной породы потоком растворов на каждом фронте замещения происходит полное замещение одного из минералов независимо от объемных соотношений при замещении (Коржинский, 1953, 1969).

Точно так же ограниченность объема породы при метасоматозе не может быть причиной равновесного сосуществования двух полиморфных форм одного вещества. Действительно, такое равновесие возможно только при вполне определенном давлении (при данной температуре), тогда как давление на минералы при метасоматозе зависит от концентрации раствора и не совпадает с давлением полиморфного превращения.

Давление при метасоматозе хотя и непостоянно (для разных фаций или зон замещения), но, по-видимому, изменяется только в достаточно узких пределах. Вследствие всех этих обстоятельств минеральные парагенезисы метасоматических пород могут изучаться при помощи тех же диаграмм зависимости минерального

состава от соотношения инертных компонентов при постоянных T и p , что и «метаморфические» системы, если принять во внимание, что в зависимости от соотношений объема возможно осаждение из раствора дополнительного вполне подвижного минерала. Более сложный случай представляет лишь выполнение пустот и пор в замещающей породе.

В системах типа магматических с факторами равновесия S , p , a , \dots , e , μ_f , \dots , μ_k при постоянных внешних условиях p , μ_f , \dots , μ_k максимальное число фаз, как и в предыдущем случае, на единицу превосходит число инертных компонентов. Но здесь добавочной фазой всегда является сам расплав, количество которого находится в зависимости от энтропии S или от теплосодержания H системы, число же сосуществующих минералов равно числу инертных компонентов. Приняв, что магматическая фаза находится в избытке (подобно вполне подвижному минералу в предыдущем случае), можно изобразить все возможные состояния системы в ее кристаллической части на диаграмме состава в отношении инертных компонентов. Осложнение здесь вносится тем, что для разных парагенетических полей диаграммы состав соответствующей магмы будет различен. Кроме того, по мере кристаллизации магмы температура ее изменяется, хотя возможна также и изотермическая кристаллизация магмы по мере потери ею воды и других летучих компонентов.

Правило фаз следует применять к закономерным, повторяющимся парагенезисам минералов в горных породах, а не к единичным, случайно взятым образцам пород. Имеется в виду систематическое изучение на основе правила фаз закономерностей парагенезисов минералов в породах, взятых в определенных геологических условиях. На непонимании этого, казалось бы, очевидного условия применения правила фаз основаны две статьи Д. Ф. Уэйла и В. С. Файфа (Weil, Fyfe, 1964, 1967), направленные на критику моих и Дж. Томпсона представлений о термодинамике открытых систем. Имея в виду применение фаз к единичным состояниям систем, эти авторы утверждают, что определенное заключение из правила фаз можно вывести лишь в том случае, если число фаз в системе более чем на 2 превышает число компонентов, — это явно неравновесное состояние. Во всех остальных случаях состояние может быть либо равновесным, либо неравновесным, причем можно еще различать предположительно моновариантные и предположительно дивариантные равновесия, но не более того (Weil, Fyfe, 1964, стр. 569). Авторы рекомендуют петрологам при применении правила фаз брать минимальное число компонентов, равное числу фаз (там же, стр. 571). Равновесные состояния открытых систем, по их мнению, ничем не отличаются от равновесных состояний закрытых систем, так как равновесные состояния не зависят от предыстории системы. Действительно, при некоторых вполне определенных частных значениях интенсивных факторов равновесия («внешних условий») открытая система может находиться в таком же состоянии, как и закрытая, т. е. иметь максимальное

число фаз. Однако вследствие независимости внешних условий от внутреннего состояния системы установление таких особых частных значений внешних условий почти невероятно, это будут только переходные состояния. При систематическом изучении фазовых состояний открытой системы закономерными, повторяющимися будут фазовые состояния, соответствующие независимым, «произвольным» внешним условиям, а переходные состояния, соответствующие особым частным внешним условиям, будут исключены. Так, В. М. Гольдшмидт (1933) обратил внимание на то, что ассоциации минералов в метаморфических породах, как правило, дивариантны, и объяснил это «произвольностью» внешних условий — температуры и давления — при метаморфизме. Совершенно так же на основании систематического анализа закономерностей ассоциаций минералов в метасоматических породах с их ограниченным числом минералов мы можем прийти к заключению о подвижности при метасоматозе тех или иных компонентов, т. е. о независимости их химических потенциалов или концентраций (см. Коржинский, 1965; Korzhinskii, 1966, 1967).

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЦИИ

Таким образом, при постоянных внешних условиях существует взаимоднозначная связь между химическим составом системы в отношении инертных ее компонентов и минеральным ее составом, которая может быть представлена соответствующей диаграммой состав — парагенезис. *Породы, образовавшиеся в столь близких внешних условиях, что связь между химическим составом в отношении инертных компонентов и минеральным составом у них выражается одними и теми же закономерностями, могут быть отнесены к одной минеральной фации.*

Понятие и термин «минеральные фации» были введены в геологию П. Эскола (Eskola, 1921). Согласно его определению, «к одной определенной фации относятся породы, которые при одинаковом общем химическом составе обнаруживают одинаковый минеральный состав, причем при изменении химического состава их минеральный состав изменяется сообразно с определенными правилами» (Eskola, 1939, стр. 339).

Это понятие о минеральных фациях, намеченное в сущности еще В. Гольдшмидтом в его исследовании закономерности ассоциации минералов в контактовых роговиках района Осло (Goldschmidt, 1911), благодаря работам П. Эскола быстро вошло во всеобщее употребление. Определения, даваемые минеральным фациям позднейшими авторами, в основном повторяют определение П. Эскола. «В породах, которые достигли внутреннего равновесия при определенных условиях температуры и давления, минеральный состав определяется исключительно валовым химическим составом породы в конце метаморфизма и правильно изменяется в соответствии с из-

менениями этого состава» (Turner, Verhoogen, 1951, стр. 428). «Породы, образованные или перекристаллизованные в определенном поле значений температуры и давления, ограниченном устойчивостью некоторых критических минералов определенного состава, принадлежат к одной минеральной фации» (Ramberg, 1952, стр. 136).

Эти определения требуют некоторых уточнений и добавлений. Прежде всего необходимо иметь в виду, что породы, сформировавшиеся при различных температурах и давлениях, отличаются главным образом разным содержанием воды и углекислоты, если сравнивать породы с составом, одинаковым в отношении других компонентов. Поэтому если под одинаковым химическим составом понимать также и одинаковое содержание воды и углекислоты, то среди высокотемпературных пород по химическому составу не найдется аналогов породам низкотемпературным. Поэтому необходимо оговориться, что каждая минеральная фация характеризуется своей закономерной зависимостью минерального состава от соотношения тех компонентов, которые при формировании породы были инертны, исключая таким образом компоненты вполне подвижные (летучие). Фактически это было принято во внимание в отношении воды уже П. Эскола, так как парагенезисы разных фаций у него отличаются содержанием воды, а отчасти и углекислоты, но это различие необходимо ввести и в определение. Это тем более важно, что особенности некоторых выделенных фаций обусловлены подвижностью также и других компонентов. Так, например, одним из условий образования фаций глаукофановых сланцев, по-видимому, является повышенный химический потенциал натрия в поровых растворах. Точно так же условием образования гранулитовой фации с характерной ассоциацией гиперстена с щелочными полевыми шпатами является повышенная концентрация калия в поровых растворах (Коржинский, 1961). Различие минеральных фаций магматических горных пород обусловлено различием концентраций химических потенциалов калия и натрия в магме и в сквозьмагматических растворах (Коржинский, 1946; Соболев, 1949).

Естественно, что понятие «минеральные фации» может быть распространено и на метасоматические горные породы, среди которых тоже известны очень характерные и устойчивые типы минеральных ассоциаций. Каждая метасоматическая минеральная фация связана с определенной областью внешних условий, причем под внешними условиями здесь, как и для любой минеральной фации, понимаются не только условия температуры и давления, но и определенные концентрации или химические потенциалы определенного ряда вполне подвижных компонентов в поровых растворах, причем в фациях более интенсивного метасоматоза число вполне подвижных компонентов возрастает.

Дальнейшие уточнения необходимы в отношении разграничения отдельных фаций. Большой заслугой П. Эскола является то,

что он схематическому разделению метаморфических горных пород на три зоны глубинности Грубенмана — Ниггли (1933) противопоставил индуктивный метод выделения фаций на основе изучения конкретных метаморфических образований с возможностью выявления неограниченного числа фаций. Поскольку при постепенном изменении температуры в породах становятся возможными многочисленные реакции, особенно между минералами переменного состава, то для разграничения минеральных фаций используют только наиболее характерные реакции, приводящие к образованию или полному разложению наиболее характерных минералов. Менее характерные реакции служат для выделения субфаций. Чем детальнее изучаются метаморфические горные породы, тем более постепенным оказывается переход между первоначально выделенными фациями. При этом назревает, как мне кажется, необходимость проводить различие между естественными минеральными фациями и физико-химическими ступенями равновесия (Коржинский, 1937₂).

В равновесной системе с определенными инертными и вполне подвижными компонентами при постепенном переходе от высокотемпературных условий метаморфизма к низкотемпературным должна протекать целая серия реакций, каждая из которых идет при какой-то определенной температуре (в случае постоянства давления). Для минералов переменного состава эти реакции при непрерывном изменении температуры идут непрерывно, так как каждой температуре будет соответствовать свой равновесный состав реагирующих минералов переменного состава. Но реакции между минералами постоянного состава происходят прерывисто, при определенных температурах, тогда как изменение температуры в интервале между двумя реакциями не изменяет равновесные соотношения минералов. Каждый такой интервал мы можем называть температурной ступенью равновесия и дать для него диаграммы однозначной связи между химическим составом (в отношении инертных компонентов) и минеральным. При наличии минералов переменного состава каждая такая диаграмма относится только к некоторому моменту равновесия, но если пренебречь некоторым изменением состава минералов, то, чтобы не вводить добавочных терминов, можно распространить название «ступень равновесия» и на такие интервалы, в течение которых происходит лишь незначительное изменение состава минералов.

Под минеральными фациями, с другой стороны, естественно понимать такие совокупности горных пород, которые могут быть выделены на местности при геологическом картировании. Но в каждом участке минеральный состав горных пород формировался в некотором интервале изменяющихся условий и поэтому характеризуется развитием минералов и минеральных ассоциаций различных ступеней равновесия. В большинстве случаев температурный интервал формирования магматических и метаморфических пород был невелик, и минеральный состав в основном сформировался

в условиях одной ступени равновесия с незначительной примесью реликтовых и гистерогенных минералов. В других случаях реакционные соотношения между минералами весьма характерны для целой толщи пород в связи с формированием их в условиях значительного интервала изменяющихся условий или вследствие наложения новых процессов метаморфизма. Изучение минеральных фаций горных пород в этом смысле очень интересно.

Таким образом, при более детальном обсуждении следует различать диаграммы состав — парагенезис, составленные для отдельных температурных ступеней равновесия в минералообразовании, которые должны полностью подчиняться правилу фаз, и диаграммы для изученных минеральных фаций, которые должны давать указания на характерные реликтовые и гистерогенные минералы, по возможности особо выделенные сравнительно с минералами главной стадии перекристаллизации. Можно характеризовать изученные минеральные фации наложением определенных ступеней минерального равновесия и их интенсивностью. Но, конечно, в большинстве случаев можно довольствоваться обычной терминологией, характеризуя минеральную фацию одной, более характерной ступенью равновесия, т. е. ставя знак равенства между ступенью минерального равновесия и минеральной фацией.

РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА ГРУППЫ ПРИ АНАЛИЗЕ ПАРАГЕНЕЗИСОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Каждая горная порода содержит большое число химических элементов. Даже весовой химический анализ во многих случаях позволяет установить содержание 20—30 элементов, а спектральный — нескольких десятков. Между тем можно представить на плоскости с полной наглядностью зависимость минерального состава только от соотношения трех компонентов. Соотношение четырех компонентов представляется точками тетраэдра, но проекция на плоскость тетраэдра состава с его коннодами более или менее наглядна только в том случае, если в системе отсутствуют четырехкомпонентные составы. Поэтому необходимо свести природные многокомпонентные системы к совокупности трех- или в крайнем случае четырехкомпонентных систем.

Задача эта облегчается прежде всего тем, что многие горные породы образуются в условиях вполне подвижного поведения ряда компонентов. Первоначально можно изучать минеральные ассоциации одной определенной метасоматической фации, т. е. сформировавшиеся при одинаковых внешних условиях, включая и равенство химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Выделение вполне подвижных и инертных компонентов представляет первый шаг в анализе парагенетических отношений минералов в данной минеральной фации. Такое разделение

не является условным, но определяется самим характером процессов формирования данной фации пород.

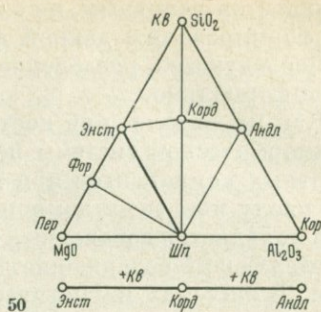
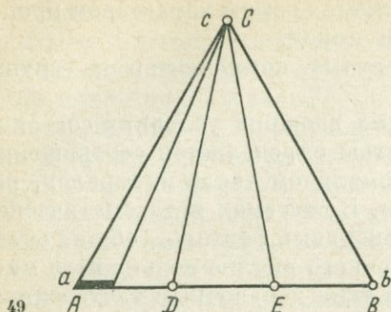
Последующее разделение инертных компонентов на группы более формально.

Как мы видели, при постоянных внешних условиях состояние метаморфической системы полностью определяется соотношением инертных компонентов при максимальном числе минералов, равном числу инертных компонентов. В системах метасоматического типа появляется добавочный экстенсивный фактор — общий объем, определяющий содержание добавочного вполне подвижного минерала. В системах магматического типа добавочным экстенсивным фактором по сравнению с метаморфическими является теплосодержание или энтропия, определяющие содержание магматической фазы.

Если отвлечься от этих добавочных факторов объема и энтропии и одновременно от вопроса о содержании вполне подвижного минерала или магмы, то для всех систем состояние определяется соотношением инертных компонентов с максимальным числом фаз, принимаемых во внимание, равным числу инертных компонентов. Именно в этом смысле результаты, получаемые в отношении метаморфических систем, можно распространить на системы метасоматические и магматические, имея в виду возможность дополнительного содержания вполне подвижного минерала (при метасоматозе) или магмы.

Среди наблюдаемых парагенезисов одной минеральной фации можно выделить группу парагенезисов, в которых содержится один общий минерал, соответствующий по составу одному из компонентов в чистом виде или в соединении с вполне подвижными компонентами. В этой группе парагенезисов вариации содержания этого компонента проявляются только в вариациях содержания слагаемого им общего для группы минерала. Следовательно, состав системы в отношении других минералов полностью определяется соотношениями остальных компонентов. Мы можем, так сказать, исключить данный общий минерал из системы, заменяя данную систему более простой, в которой число инертных компонентов на единицу меньше. Эта простая система эквипотенциальна для исключенного компонента, т. е. все ее парагенезисы обладают одинаковым химическим потенциалом этого компонента, соответствующим величине потенциала этого компонента в общем минерале. В этом отношении система с исключенным общим минералом и компонентом сходна с системой, в которой исключенный компонент является вполне подвижным.

Необходимо различать два случая такого рода. Если компонент, слагающий общий для всех парагенезисов минерал, входит только в один этот общий минерал, а в другие минералы практически не входит (или при вхождении не изменяет парагенетических соотношений остальных минералов), то такой компонент может быть назван безразличным или обособленным, поскольку наличие



Фиг. 49. Диаграмма состав — парагенезис системы a , b , c , в которой минерал C может быть выделен как обособленный минерал-компонент

Фиг. 50. Диаграмма парагенезисов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Кварц-содержащие парагенезисы могут быть представлены как двухкомпонентные с избыточным кремнеземом в виде кварца (отрезок прямой внизу)

Андл — андалузит; Кв — кварц; Корд — кордиерит; Кор — корунд; Пер — периклаз; Фор — форстерит; Шп — шпинель; Энст — энстатит

или отсутствие этого компонента в породе проявляется только в наличии или отсутствии соответствующего минерала без влияния на парагенетические отношения остальных минералов. Если же компонент, слагающий общий минерал, входит в существенном количестве в состав других минералов системы, то он может быть назван для данной группы парагенезисов избыточным.

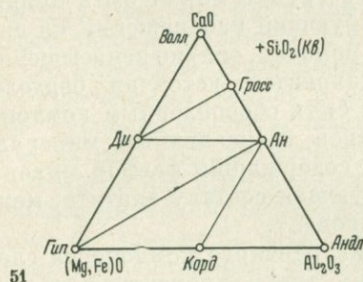
Для пояснения на фиг. 49 дана схема трехкомпонентной системы a , b , c , в которой компонент c выделяется в виде особого минерала C и не входит в состав остальных минералов системы. Это, следовательно, типичный обособленный компонент. В этом случае достаточно рассмотреть парагенетические соотношения в двухкомпонентной системе a , b и дополнительно указать, что в любом парагенезисе может в качестве третьего присутствовать и минерал C . В эту группу парагенезисов можно включить и те парагенезисы системы a , b , которые минерала C не содержат, так как минерал C здесь является возможным минералом, появление которого не вносит каких-либо изменений в парагенетические отношения остальных минералов. Простейшим примером обособленного компонента является двуокись титана TiO_2 в низкотемпературных фациях, в которых титан встречается исключительно в виде двуокиси — рутила или полиморфных его модификаций (анатаз, брукит).

Рассмотрим систему $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ для высокотемпературной фации контактовых роговиков (фиг. 50). Здесь кремнезем входит в состав ряда минералов — форстерита, энстатита, кордиерита, андалузита. Если ограничиться кварцсодержащими породами, то можно свести эту систему к двухкомпонентной $MgO - Al_2O_3$ системе, содержащей в качестве избыточного минерала кварц. Для этого следует спроектировать составы тех минералов,

которые встречаются в ассоциации с кварцем, на отрезок $MgO - Al_2O_3$, т. е. либо проектировать их на сторону треугольника $MgO - Al_2O_3$, приняв за центр проекции точку кварца, либо изображать на отрезке $MgO - Al_2O_3$ соотношения MgO и Al_2O_3 в этих минералах, пренебрегая содержанием в них кремнезема. Полученный отрезок с изображением составов трех минералов показывает возможность ассоциации энстатита с кордиеритом либо кордиерита с андалузитом в зависимости от соотношения MgO и Al_2O_3 . Знак + (см. фиг. 50, линейная диаграмма) означает, что в обоих этих парагенезисах может присутствовать кварц.

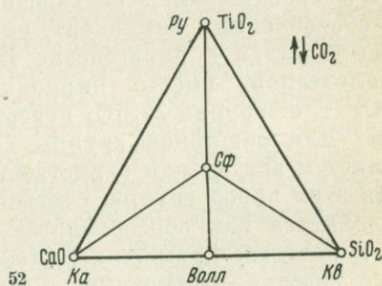
С помощью этого общеизвестного приема можно показать на треугольнике составов $MgO - Al_2O_3 - CaO$ все кварцсодержащие парагенезисы четверной системы $MgO - Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ для той же высокотемпературной фации контактовых роговиков, считая кремнезем избыточным компонентом (фиг. 51). Это известная диаграмма, изображающая выясненные В. Гольдшмидтом (1933) парагенезисы в роговиках района Осло. Для группы кальцитсодержащих пород одной минеральной фации в качестве избыточного компонента может быть принят $CaCO_3$ или CaO при вполне подвижном CO_2 (см. фиг. 56, 57).

При формальном рассмотрении систем выбор компонентов является до некоторой степени условным. В системе из k независимых компонентов в качестве таковых могут быть выбраны любые k составов, лишь бы ни один из них не мог быть получен посредством операции сложения и вычитания из остальных. Тогда состав любого минерала системы можно вывести сложением или вычитанием этих основных компонентов. Геометрически этому соответствует свобода в выборе координатных точек. Например, при изображении составов в трехкомпонентных системах точками



Фиг. 51. Диаграмма $(Mg, Fe)O - Al_2O_3 - CaO$ при избытке кремнезема (в виде кварца) для фации контактовых роговиков

Ан — анортит; Андл — андалузит; Волл — волластонит; Гип — гиперстен; Гросс — гроссуляри; Ди — диопсид; Кв — кварц; Корд — кордиерит



Фиг. 52. Диаграмма системы $CaO - SiO_2 - TiO_2$ при высоких температурах и вполне подвижной углекислоте

Волл — волластонит; Кал — кальцит; Кв — кварц; Ру — рутил; Сф — сфен

в треугольнике составов можно любые три точки диаграммы, не лежащие на одной прямой, принять за координатные точки, одновременно приняв составы, изображаемые этими точками, за новые компоненты. Для составов, точки которых окажутся за пределами нового треугольника составов, содержания некоторых из новых компонентов следует считать отрицательными.

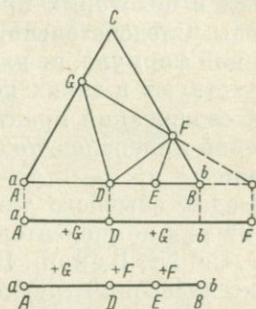
Это дает возможность распространить понятие об обособленном или избыточном компоненте-минерале на некоторые такие минералы, которые сложены более чем одним инертным компонентом и, конечно, сверх того могут содержать вполне подвижные компоненты. Требуется лишь, чтобы выделяемый минерал в пределах выделяемой группы парагенезисов имел практически постоянный состав в отношении инертных компонентов. Так, например, в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ титан образует два минерала: рутил TiO_2 и сфен CaTiSiO_5 (фиг. 52). Если мы выделим группу парагенезисов, содержащих достаточное количество и кальция, и кремнезема, а именно содержащих кальцит с волластонитом или волластонит с кварцем, то титан в них будет содержаться только в виде сфена. Ограничившись для начала этой группой парагенезисов, можно выделить химическую группу CaTiSiO_5 , соответствующую по составу сфену, в качестве обособленного компонента и говорить о системе с двумя реагирующими компонентами — CaO и SiO_2 при наличии безразличного для этой группы минерала сфена. Однако надо помнить, что для других минеральных ассоциаций, сильно насыщеных либо кальцием, либо кремнеземом, становится возможным распад сфена с выделением вместо него рутила (см. фиг. 52).

Точно так же в породах, насыщеных кремнеземом (исключая некоторые щелочные породы), цирконий входит лишь в состав минерала циркона ZrSiO_4 , который может считаться здесь минералом безразличным, а слагающая его группа может быть принята за обособленный компонент, не требующий изображения на диаграмме состав — парагенезис. Но в породах, сильно ненасыщенных кремнеземом, вместо циркона становится устойчив баделлеит ZrO_2 , т. е. группа ZrSiO_4 перестает быть обособленным компонентом. Для обширной группы составов безразличным минералом является апатит как единственный содержащий фосфор минерал. Для этих пород группа, соответствующая составу апатита, может выделяться как обособленный компонент.

В качестве примера выделения избыточного компонента сложного состава рассмотрим диаграмму трехкомпонентной системы (фиг. 53). Чтобы изобразить парагенезисы этой системы по частям, можно сначала представить парагенезисы двухкомпонентной системы a, b , отметив для каждого из двойных парагенезисов возможность наличия дополнительного третьего, содержащего компонент с минерала символом $+F$ и $+G$ (см. фиг. 53, нижний отрезок, изображающий парагенезисы $A + D + G; D + E + F; E + B + + F$). На прямой $a - b$ можно изобразить двойные парагенезисы

этой системы $a - b$ при наличии в качестве избыточного минерала-компонента G , который сложен из компонентов a и c , причем c содержится в нем в большем количестве, чем в минерале F . Для этого следует спроектировать на сторону ab треугольника составов abc содержащие c минералы, в данном случае минерал F , пользуясь в качестве центра проекции точкой состава избыточного

Фиг. 53. Изображение парагенезисов трехкомпонентной системы a, b, c при помощи двух двухкомпонентных проекций с символами дополнительных минералов (внизу)



минерала G . Минерал F в данном случае проектируется за пределами отрезка ab , т. е. содержание компонента a в нем оказывается в новой проекции отрицательным. Это проектирование соответствует вычитанию из состава минерала F нового компонента G до тех пор, пока остаток будет лишен c . На второй снизу прямой ab (см. фиг. 53) показаны составы минералов, устойчивых при наличии избыточного минерала G с парагенезисами $A + D + G$; $D + F + G$. Две двухкомпонентные проекции, приведенные на фиг. 53 с символами избыточных минералов, дают полное представление о парагенетических отношениях минералов в трехкомпонентной системе a, b, c .

Этот прием дает возможность при помощи нескольких трехкомпонентных диаграмм представить парагенезисы системы со значительным числом компонентов. Применение приема ограничивается тем, что минералы, выделяемые в качестве избыточных, должны иметь постоянный состав в отношении инертных компонентов, иначе операция проектирования составов минералов (т. е. вычитания из них состава избыточного минерала) усложняется.

В то время как избыточные и обособленные компоненты слагают отдельные минералы, возможно выделение компонентов-примесей, которые не влияют на число минералов в парагенезисе. Как мы видели, при постоянных внешних условиях в системе метаморфического типа число фаз (минералов) равно разности числа инертных компонентов и числа внутренних степеней свобод n' (т. е. числа взаимно независимых концентраций) [уравнение (1) стр. 110]:

$$r = k_i - n'.$$

Содержание некоторых компонентов в породе настолько незначительно, что они встречаются в минералах породы только в виде

твердого раствора или несущественной изоμοфной примеси, причем ни в одном из минералов это содержание не достигает предела, при котором возможно образование особых фаз, обогащенных этими компонентами. Каждый такой компонент увеличивает на единицу число инертных компонентов, но одновременно и число свободных концентраций, так как концентрация их по условию может колебаться в некоторых пределах без изменения фазового состояния породы. Следовательно, наличие таких компонентов, согласно приведенной формуле, не влияет на число фаз. Если эти компоненты присутствуют в таких незначительных количествах, что изменение их содержаний практически не изменяет парагенетических соотношений минералов, то они могут быть названы компонентами-примесями.

В породах обычного типа компонентами-примесями оказывается целый ряд компонентов, например, для пород среднего состава: V, Cr, Co, Ni, Ba и пр. Во многих случаях, однако, без специальных исследований трудно установить, как ведут себя в изучаемой минеральной фации несущественные компоненты: являются они инертными примесями, или инертными обособленными компонентами, образующими примесь незаметных из-за малой величины рассеянных кристалликов, или ведут себя вполне подвижно. Эти три случая принципиально отличимы и по возможности их следует различать.

Вследствие своего незначительного содержания компоненты-примеси, как правило, не изменяют парагенетических соотношений минералов и составы сосуществующих минералов в отношении других компонентов. Поэтому при парагенетическом анализе компонентами-примесями обычно можно пренебречь, оставляя их без рассмотрения (приравнивая их содержание нулю). Однако следует считаться с возможностью того, что примесь одних компонентов в некоторых случаях может обусловить более заметные изменения в составах сосуществующих минералов в отношении других компонентов.

Изоморфными компонентами a , b обычно называют такие, которые заменяют друг друга в эквивалентном атомном или молекулярном количестве, так что их суммарное атомное или молекулярное содержание ($a + b$) в минерале остается постоянным. Часто изомерфизм не является полным, и изменение отношений содержаний $a : b$ в породе вызывает заметные изменения в составах сосуществующих минералов в отношении других компонентов или образование новой минеральной фазы. Но обычны и такие случаи, когда для данной минеральной фации колебание отношений содержаний изомерфных компонентов в некотором интервале не приводит к возникновению нового минерала и существенно не отражается на содержании других компонентов в данном и в сосуществующих минералах.

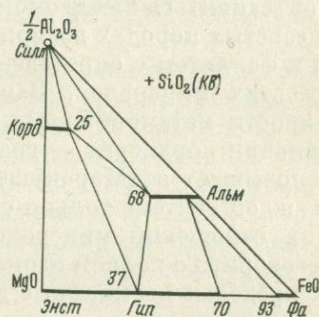
Тогда для данного интервала соотношений содержаний изомерфные компоненты a , b объединяются в один компонент

($a + b$), чем уменьшается число реагирующих компонентов, соотношения между которыми требуют графического анализа.

В качестве примера системы с изоморфными компонентами рассмотрим систему $MgO - FeO - Al_2O_3$ при избытке кремнезема (в виде свободного кварца) для высокотемпературной фации глубинных гнейсовых комплексов (фиг. 54). На диаграмме единичное количество для глинозема взято $\frac{1}{2} Al_2O_3$ мол., что приближает молекулярные единичные количества к весовым. Магnezия

Фиг. 54. Парагенезисы системы $MgO - FeO - 0,5 Al_2O_3$ при избытке SiO_2 с неполным изоморфизмом $MgO - FeO$; гранулитовая фация

Альм — альмандин; Гип — гиперстен; Кв — кварц; Корд — кордиерит; Силл — силлиманит; Фа — фаялит; Энст — энстатит



и закисное железо замещают друг друга изоморфно в кордиерите, ромбическом пироксене (энстатит — гиперстен), альмандине и фаялите.

Но изоморфизм, как показывает диаграмма фиг. 54, неполный; так, в каждом из минералов отношение $MgO : FeO$ изменяется только в ограниченных пределах. Эта диаграмма составлена первоначально на основании изучения горных пород архейского комплекса Южного Прибайкалья (Коржинский, 1936₂), а затем оказалось действительной и для сходных пород архея Украины (Костюк, 1951, 1955).

Эти исследования показали, что кордиерит может содержать до 25% (32% по В. П. Костюку) железистой молекулы, альмандин от 68 (или 64% по В. П. Костюку) до 100%, ромбический пироксен от 0 примерно до 70%, причем в ассоциации с кордиеритом и альмандином одновременно гиперстен содержит около 37% (41% по В. П. Костюку) железистой молекулы. Фаялит в присутствии кварца содержит примерно не менее 93% железистой молекулы. Таким образом, при низком содержании в породе закисного железа оно в кордиерите и ромбическом пироксене присутствует изоморфно с магнием, а поэтому оба компонента могут быть объединены в один компонент $(Mg, Fe)O$ (см. фиг. 51). Вследствие возможности изменения соотношения $FeO : MgO$ в минералах в определенном интервале, что означает существование одной степени свободы, присутствие закисного железа не увеличивает наибольшее число возможных минералов, согласно уравнению $r = k_i - n'$. Однако при достижении 25% железистой молекулы в кордиерите дальнейшее увеличение содержания закиси

железа приводит к образованию нового минерала — алмандина. Здесь при наличии трех компонентов $MgO - Al_2O_3 - FeO$ устойчивы три минерала — кордиерит, алмандин, гиперстен, что возможно лишь при $n' = 0$, т. е. каждый из минералов такой ассоциации должен иметь вполне определенное соотношение $FeO : MgO$. С исчезновением кордиерита становится возможной ассоциация алмандина с гиперстеном с переменным отношением $FeO : MgO$. В пределах этого интервала магний и закисное железо могут объединяться как изоморфные компоненты. Наконец, в сильно железистых породах возможна ассоциация алмандина с гиперстеном и фаялитом с определенным отношением $FeO : MgO$ в каждом из этих минералов. Заметим, что с уменьшением давления (глубинности метаморфизма), а также с повышением температуры в ассоциации кордиерит — гранат железистость обоих этих минералов повышается (Маракушев, 1965).

В каждой системе только специальное исследование парагенетических отношений минералов показывает, в каких пределах можно говорить о полном изоморфизме тех или иных компонентов. В этих пределах изоморфные компоненты могут быть объединены для уменьшения числа компонентов при составлении диаграмм парагенезисов.

При анализе парагенезисов минералов в горных породах изоморфизм FeO с MgO используется очень часто. Меньшее значение для анализа парагенезисов минералов имеет изоморфизм других компонентов (K_2O с Na_2O , MnO с FeO и пр.).

Последовательное применение указанных приемов позволяет разделить сложную многокомпонентную систему, соответствующую определенной минеральной фации, на ряд частных систем, в каждой из которых число реагирующих компонентов может быть сведено до 3—4, что уже допускает применение графических методов анализа парагенетических отношений минералов.

Таким образом, для целей парагенетического анализа можно предложить следующую классификацию компонентов.

Вполне подвижные компоненты, т. е. компоненты, химические потенциалы или концентрации в поровых растворах для которых задаются постоянными для данной минеральной фации внешними условиями.

Инертные компоненты, среди которых выделяют следующие.

Компоненты-примеси, т. е. компоненты, содержание которых из-за незначительности не вызывает появления новых минеральных фаз. Эти компоненты содержатся в виде твердых растворов или несущественных изоморфных примесей в минералах породы, причем их присутствие не изменяет парагенетических отношений минералов и существенно не изменяет состава сосуществующих минералов в отношении других компонентов, что дает возможность при анализе парагенезисов приравнивать их содержание нулю, т. е. не принимать во внимание.

Изоморфные компоненты, которые в пределах данной группы пород, т. е. в определенном интервале изменения отношений их содержаний в породе, являются изоморфными и потому могут быть объединены в один суммарный компонент.

Обособленные компоненты, каждый из которых выделяется в чистом виде или в соединении с вполне подвижными компонентами в виде одного особого минерала и не входит в состав остальных минералов данной группы парагенезисов или если и входит в несущественном количестве, то не изменяет их парагенетических отношений.

Избыточные компоненты, представляющие существенную составную часть нескольких минералов и присутствующие во всех парагенезисах данной группы в избытке, в виде общего для всей группы парагенезисов минерала, сложенного данным компонентом одним или в соединении с вполне подвижными компонентами.

Виртуальные инертные компоненты — все остальные инертные компоненты, соотношение между которыми определяет разнообразие минерального состава в данной изучаемой группе парагенезисов.

В каждой выделенной группе метаморфических парагенезисов наибольшее число одновременных (устойчивых) минералов равно числу виртуальных инертных, избыточных и обособленных компонентов и не зависит от числа остальных компонентов-примесей, дополнительных изоморфных и вполне подвижных. При нанесении составов минералов на диаграмму состав — парагенезис для данной минеральной фации принимаются во внимание соотношения только виртуальных инертных компонентов, причем к атомному или молекулярному содержанию каждого виртуального компонента прибавляются содержания изоморфных с ним компонентов, включая содержания вполне подвижных компонентов, изоморфных с данным инертным.

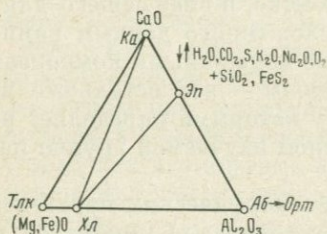
Содержания остальных вполне подвижных компонентов, а также примесей, обособленных и избыточных компонентов при этом не учитываются, как будто они в составе изображаемых минералов отсутствуют.

В качестве единичных количеств виртуальных компонентов в диаграммах состав — парагенезис, как правило, применяются молекулярные количества, хотя в некоторых случаях возможно использование весовых количеств. Молекулярные количества имеют значительные преимущества сравнительно с весовыми в том отношении, что на диаграмму легко наносятся стехиометрические составы минералов. Пересчет на молекулярные количества, кроме того, необходим для объединения изоморфных между собой компонентов и для выделения количеств компонентов, входящих в состав безразличных и избыточных минералов.

ПРИМЕРЫ ДИАГРАММ ПАРАГЕНЕЗИСОВ МИНЕРАЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Для иллюстрации изложенных выше методов графического анализа парагенетических соотношений минералов в многокомпонентных системах рассмотрим несколько диаграмм, полученных для различных метаморфических и метасоматических минеральных фаций.

В качестве примера диаграммы состав — парагенезис для многокомпонентной системы рассмотрим диаграмму для минеральной фации пропилитизированных пород эпидот-хлоритовой температурной ступени равновесия (фиг. 55; Коржинский, 1948,



Фиг. 55. Диаграмма фазии пропилитизированных пород

Аб — альбит; Ка — кальцит;
Орт — ортоклаз; Тлк — талек;
Хл — хлорит; Эп — эпидот; $\uparrow\downarrow$ —
вполне подвижные; знаком + обо-
значены избыточные компоненты

стр. 43—52; 1955₁, стр. 438). Пропилитизированные толщи вулканических пород преимущественно андезитового состава распространены чрезвычайно широко, причем для них характерна метасоматическая фация с вполне подвижным поведением H_2O , CO_2 , S, K_2O , Na_2O , O_2 при инертном поведении остальных породообразующих компонентов. Ограничимся породами, содержащими избыток кремнезема в виде кварца и избыток железа в виде пирита. В этих породах обособленными минералами-компонентами являются апатит, циркон, лейкоксен (губчатые титанистые псевдоморфозы, сложенные, по-видимому, рутилом), поскольку P_2O_5 , ZrO_2 и TiO_2 соответственно входят только в названные минералы и отсутствуют в других минералах данной фации. В качестве виртуальных инертных компонентов остаются Al_2O_3 , CaO, MgO. На диаграмме каждому составу в отношении этих трех компонентов при постоянных внешних условиях должно соответствовать вполне определенное состояние системы и, следовательно, определенное содержание, в частности железа. Но при некоторых колебаниях химических потенциалов S и O_2 в поровых растворах химический потенциал Fe в избыточном по условию минерале пирите FeS_2 тоже не может оставаться постоянным, а вместе с этим должно изменяться и содержание железа в силикатах — в хлорите и эпидоте¹. Чтобы эти колебания не изменяли расположения поля составов хлорита на диаграмме, можно воспользоваться изоморфизмом FeO с MgO,

¹ Действительно, $\mu_{FeO} = \mu_{Fe} + \mu_O$; $\mu_{Fe} = \mu_{FeS_2} - 2\mu_S = \text{const} - 2\mu_S$, поскольку FeS_2 находится в избытке в виде кристаллической фазы.

объединяя их в один компонент (Mg, Fe)O. Допуская, что состав хлорита в пропилитизированных породах близок к клинохлору с содержанием сумм молекул амезита $H_4Mg_2Al_2SiO_9$ и дафнита $H_4Fe_2Al_2SiO_9$, приблизительно 50% и сумм антигорита $H_4Mg_3Si_2O_9$ и ферроантигорита тоже около 50% (Винчелл, 1949, стр. 417—420), получим состав хлорита в виде формулы $H_4(Mg, Fe)_2Al_2SiO_9 \cdot H_4(Mg, Fe)_3Si_2O_9$ с отношением $(Mg, Fe)O : Al_2O_3 = 5 : 1$, что и послужило основанием для нанесения точки хлорита на фиг. 55.

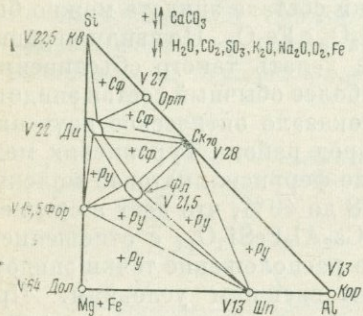
Аналогично для закрепления точки состава эпидота можно было бы объединить как изоморфные Al_2O_3 с Fe_2O_3 . Но ввиду ограниченного значения этого изоморфизма делать такого объединения не будем, а нанесем на диаграмму наиболее обычный состав эпидота пропилитизированных пород. Как показало оптическое изучение эпидота из пропилитизированных пород района Турьинских медных рудников на Урале, содержание феррисиликатовой молекулы в них колеблется в пределах от 28 до 40%, что дает в среднем 34%. Это соответствует формуле $HCa_2Al_2FeSi_3O_{13}$ с отношением $CaO : Al_2O_3 = 2 : 1$ (см. фиг. 55). Это расположение точки эпидота соответствует некоторым постоянным внешним условиям. При изменении химических потенциалов серы и кислорода в циркулирующих растворах точка состава эпидота несколько переместится.

Как показывает фиг. 55, соответственно с наличием трех виртуальных компонентов в пропилитизированных породах данной фации, помимо упомянутых избыточных и обособленных минералов, может присутствовать до трех взаимно равновесных минералов. Для пропилитизированных порфиритов типична ассоциация альбита с эпидотом и хлоритом; в известковых породах, лишенных полевых шпатов, эпидот и хлорит сопровождаются кальцитом, а в наиболее магнезиальных разностях наряду с хлоритом и кальцитом может появиться тальк. Пропилитизация идет как метаморфический процесс при постоянном давлении без появления добавочного вполне подвижного минерала.

При пропилитизации порфиритов плагиоклаз большей частью замещается альбитом, но в зонах наиболее интенсивного воздействия восходящих растворов он в большей или меньшей степени замещается адуляром (ортоклазом). При пропилитизации пород, более богатых калием, адуляризация очень широко развивается. Соответственно на фиг. 55 в глиноземном угле треугольника поставлен знак альбита со стрелкой к знаку ортоклаза, что означает тенденцию к адуляризации. Заметим, что сохранение альбита связано с инертностью натрия в зонах менее интенсивного замещения.

В менее интенсивно пропилитизированных породах внутри зерен альбитизированного плагиоклаза сохраняются чешуйки серицита, который для фации, представленной на фиг. 55, является ненасыщенным кремнеземом минералом. Одновременно в той же породе внутри разложенных зерен исходных цветных минералов могут присутствовать кальцит и тальк. При более интенсивном

метаморфизме в условиях данной фации эти минералы должны взаимодействовать между собой, и число их должно сократиться в соответствии с закономерностями парагенезисов диаграммы (см. фиг. 55), которые осуществляются в достаточно перекристаллизованных породах. Горизонтальная ширина зон интенсивной пропилитизации часто достигает сотен метров, так что пропилитизация может быть отнесена к региональным послемагматическим метасоматическим процессам.



Фиг. 56. Диаграмма парагенезисов метасоматических пород флогопитовых месторождений

Ду — диопсид; Дол — доломит; Кв — кварц; Кор — корунд; Орт — ортоклаз; Ру — рутил; Ск — скаполит; Сф — сфен; Фл — флогопит; Форт — форстерит; Шп — шпинель; V — объемный коэффициент минерала; \updownarrow — вполне подвижные компоненты

В качестве другого примера возьмем флогопитовые месторождения. Анализ парагенезисов минералов метасоматических пород флогопитовых месторождений архея Восточной Сибири (Коржинский, 1945₁, 1947) показал, что большинство их относится к одной метасоматической фации, характеризующейся подвижностью и устойчивостью концентраций в порых растворах значительно числа компонентов, а именно, в порядке понижающейся подвижности: H_2O , CO_2 , SO_3 , Cl, K_2O , Na_2O , F, CaO, O_2 , Fe, так что главными петрогенными инертными компонентами в условиях этой метасоматической фации остаются только SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, TiO_2 . Так как, кроме того, формирование флогопитовых месторождений и боковых их пород приурочено к небольшому интервалу падающей температуры, судя по очень слабому развитию гистерогенных минералов, то разнообразие минеральных ассоциаций здесь оказывается функцией состава в отношении очень ограниченного числа инертных компонентов. Если пренебречь такими акцессорными инертными компонентами, как титан, фосфор и цирконий, входящими соответственно в состав акцессорных минералов сфена или рутила, апатита и циркона, то минеральный состав обычных метасоматических пород флогопитовых месторождений может быть представлен как функция отношения в них трех инертных компонентов: $AlO_{3/2} - SiO_2 - (Mg, Fe)O$ или Al — Si — (Mg, Fe) (кислород вполне подвижен), как это представлено на диаграмме фиг. 56. В условиях данной метасоматической фации в зависимости от соотношений в породе Al — Si — (Mg, Fe) порода имеет тот или иной минеральный состав с одновременным образованием до трех минералов (см. фиг. 56).

Поля составов переменных минералов нанесены на основании значительного числа химических анализов соответствующих минералов данных месторождений. Как мы указывали выше, при интенсивном метасоматозе, идущем обычно при постоянном объеме, число образующихся минералов может на единицу превосходить число инертных компонентов в результате возможного присутствия в поле подвижного минерала, сложенного вполне подвижными компонентами. Таким вполне подвижным минералом в данном случае является кальцит, который выполняет все трещины и отлагается в непостоянном количестве как одновременный минерал в различных метасоматических породах флогопитовых месторождений, как бы компенсируя вынос других компонентов. Наличие вполне подвижного кальцита во флогопитовых месторождениях объясняется тем, что эти месторождения возникают в результате метасоматоза в контактах карбонатных пород.

Пересчет химических анализов флогопита из флогопитовых месторождений показал, что увеличение содержания не только FeO , но и Fe_2O_3 сопровождается уменьшением содержания магнезии и увеличением содержания глинозема (Коржинский, 1945₁, стр. 21—22). Поэтому окисное железо флогопитов нельзя считать изоморфным с глиноземом, как ранее принималось некоторыми авторами. При построении диаграммы фиг. 56 принято, что все Fe, закисное и окисное, изоморфно с Mg, так как при этом поля составов флогопита и клинопироксена оказываются наиболее узкими. При допущении изоморфности с магнием одного закисного железа точки состава флогопитов рассеиваются в большей степени. На это обстоятельство в последнее время обратил внимание ряд авторов. Некоторые авторы высказали предположение, что первоначально все железо железо-магнезиальных слюд, а также роговых обманок и некоторых пироксенов находилось в закисном состоянии, изоморфном с магнием, с последующим окислением части железа при понижении температуры. Вместе с тем несомненно, что железо не полностью изоморфно в этих минералах с магнием, т. е. повышение отношения Fe/Mg в группе $(\text{Mg} + \text{Fe})$ приводит к изменению состава этих минералов в отношении других компонентов, в частности во флогопитах приводит к повышению содержания глинозема. Это лишает нас возможности точной передачи на одной диаграмме (см. фиг. 56) парагенетических отношений минералов для широкого диапазона колебаний концентраций железа в растворах, в то время как такие колебания имели место часто даже в пределах одного месторождения, поскольку железо при образовании флогопитовых месторождений обнаруживает умеренную подвижность. Диаграмма (см. фиг. 56) имеет в виду месторождения с низким химическим потенциалом железа, в которых образуются бедные железом флогопит и пироксен. Для флогопитовых месторождений, залегающих среди более железистых пород, например среди пироксеновых амфиболитов, не только характерны более железистые минералы, но изменяются и параге-

нетические отношения минералов. Так, вместо ассоциации диопсид + скаполит + флогопит (см. фиг. 56) становится устойчив паргасит (Коржинский, 1945, стр. 65—72).

Фосфор в составе пород флогопитовых месторождений встречался только в виде апатита. Поэтому апатит может быть выделен для анализируемой группы пород как безразличный минерал, присутствующий во всех парагенезисах, а химическая группа, соответствующая по составу апатиту, может быть выделена как обособленный компонент.

Аналогично этому цирконий встречается только в виде циркона $ZrSiO_4$, и поэтому группа $ZrSiO_4$ может быть выделена как обособленный компонент. Однако, исходя из теоретических соображений, вполне вероятно, что в породах данной метасоматической фации, сильно ненасыщенных кремнеземом, вместе с корундом, шпинелью или доломитом вместо циркона устойчив бадделейт ZrO_2 . Поэтому выделение циркона в качестве безразличного минерала данной фации является до некоторой степени условным и отражает лишь то, что до сих пор другие циркониевые минералы в данной фации не наблюдались.

Титан в породах данной метасоматической фации встречается в виде сфена $CaTiSiO_5$ и рутила TiO_2 , а также в виде примеси входит в состав флогопита. Таким образом, он является виртуальным инертным компонентом, и его парагенезисы требуют особого рассмотрения. Но поскольку содержание титана в породах обычно незначительно, мы здесь можем ограничиться указанием, какие титановые минералы появляются в рассматриваемых парагенезисах при ограниченном содержании в породе титана. Присутствие добавочного инертного компонента — TiO_2 — приводит к появлению в каждом из трехминеральных парагенезисов, представленных на диаграмме фиг. 56, одного добавочного титанового минерала, символ которого стоит в соответствующем парагенетическом поле диаграммы. В тройных парагенезисах $Кв + Орп + Ди$, $Орп + Ди + Ск$ и $Ск + Ди + Фл$ в качестве четвертого минерала может присутствовать сфен, тогда как в тройных ассоциациях $Ди + Фл + Фор$, $Фор + Фл + Шп$, $Дол + Фор + Шп$, $Фл + Ск + Шп$ и $Ск + Шп + Кор$ из-за ненасыщенности их кремнеземом вместо сфена устойчив рутил (см. фиг. 56).

Из вышеизложенного следует, что при нанесении на диаграмму составов минералов и пород соответствующей метасоматической фации надо основываться на соотношениях атомных количеств $Al - Si - (Mg + Fe)$ в данных их химического анализа, пренебрегая содержанием всех остальных компонентов. Уточнение пересчета необходимо лишь в случаях необыкновенно высокого содержания некоторых акцессорных компонентов. При содержании существенного количества ZrO_2 следует вычесть из общего содержания SiO_2 количество, эквивалентное ZrO_2 , соединяемое с ней в обособленный компонент $ZrSiO_4$. Содержание TiO_2 должно учитываться, только если порода достаточно богата кремнеземом

для образования сфена, что соответствует трем верхним парагенетическим полям диаграммы (см. фиг. 56). В этом случае также из общего количества кремнезема вычитается часть, идущая на образование сфена. При существенном содержании редких земель может понадобиться вычитание компонентов, идущих на образование ортита.

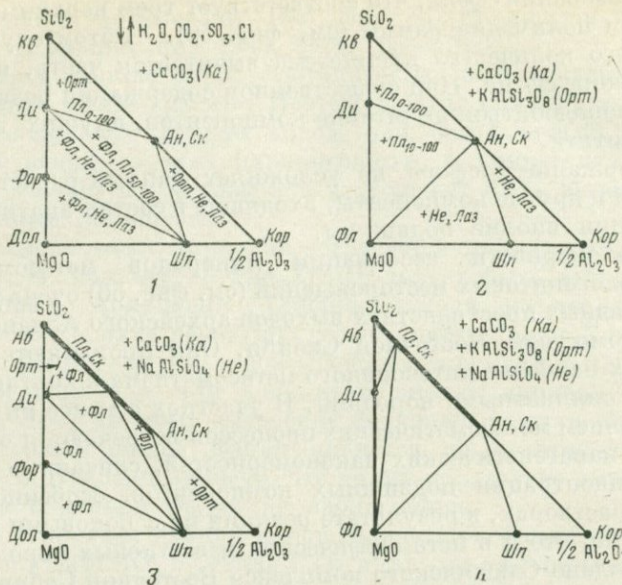
Содержание фосфора не усложняет данный расчет, так как кальций и другие компоненты, входящие в состав апатита, в данной фации вполне подвижны.

Закономерности ассоциации минералов метасоматической фации флогопитовых месторождений (см. фиг. 56) очень устойчивы на громадных пространствах выходов архейского Алдано-Слюдянского комплекса Восточной Сибири. Они проявляются во всех участках наиболее интенсивного метасоматизма в контактах доломитов с силикатными породами. В участках с менее интенсивным проявлением метасоматических процессов встречаются отклонения от этих парагенетических закономерностей, связанные с изменением концентрации подвижных компонентов, особенно Fe, K_2O , Na_2O в растворах, в результате реакции их с боковыми породами. Интересно, что и в метаморфических известковых породах архейского Алдано-Слюдянского комплекса Восточной Сибири, в которых кальцит является инертным избыточным компонентом, наиболее обычны парагенезисы, представленные на диаграмме фиг. 56, хотя встречаются, конечно, и иные парагенезисы в связи с большим колебанием при метаморфизме потенциалов K_2O , Na_2O , O_2 , Fe. Поразительное сходство парагенезисов обнаруживается и для флогопитовых месторождений архейских гнейсовых комплексов других стран (Канада, о-в Мадагаскар, о-в Шриланка, Индия, Корея).

Для иллюстрации метода изображения закономерностей парагенезисов в системе, содержащей более трех виртуальных компонентов, рассмотрим результаты исследования высокотемпературных метаморфических пород того же архейского Алдано-Слюдянского комплекса Восточной Сибири, ограничиваясь породами, насыщенными кальцием (содержащими избыток его в виде кальцита) и бедными железом (Коржинский, 1945₁). Вполне подвижны здесь, как и при всяком метаморфизме, H_2O , CO_2 , а также Si и SO_3 , входящие в небольшом количестве в состав скаполита. Избыточным компонентом является CaO или $CaCO_3$. В качестве обособленного минерала-компонента можно выделить апатит.

Рассмотрим прежде всего соотношение между тремя виртуальными инертными компонентами: $AlO_{3/2}$ — SiO_2 — MgO. Исходя из наблюдений в соответствующих горных породах данного геологического комплекса, соотношение между химическим составом $AlO_{3/2}$ — SiO_2 — MgO (мол.) и минеральным можно изобразить диаграммой (фиг. 57, I).

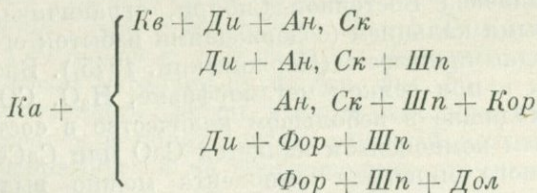
Здесь показаны следующие устойчивые трехминеральные парагенезисы, в каждом из которых в качестве четвертого минерала



Фиг. 57. Пример анализа парагенетических отношений в системе с пятью виртуальными инертными компонентами $\text{MgO} - \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ при помощи четырех (1—4) трехкомпонентных диаграмм. Парагенезисы кальцитсодержащих пород архейского гранито-гнейсового комплекса Восточной Сибири

Аб — альбит; Ан — анортит; Ду — диопсид; Дол — доломит; Ка — кальцит; Кв — кварц; Кор — корунд; Лаз — лазурит; Не — нефелин; Орт — ортоклаз; Пла₅₀₋₁₀₀ — плагиоклаз с содержанием 50—100% Ан; Ск — скаполит; Фл — флогопит; Фор — форстерит; Шпн — шпинель

может присутствовать избыточный по условию кальцит (объяснение обозначений минералов см. в подписи к фиг. 57):



Образование анортита, или вообще плагиоклаза, или вместо него скаполита зависит от концентрации в растворе вполне подвижных SO_3 и отчасти Cl . При низкой концентрации в растворе этих компонентов образуются плагиоклазы, а при более высокой — скаполиты. Аналогично этому высокая концентрация SO_3 , а также Cl и S приводит к появлению гаюина или лазурита вместо нефелина. Так как парагенетические отношения скаполита в остальном

совпадают с отношениями плагиоклаза, а гаюина и лазурита с такими нефелина, то на диаграмме и при обозначениях парагенезисов они объединены в группы как эквивалентные в данном отношении минералы: *Ан*, *Ск*, с одной стороны, и *Не*, *Лаз* — с другой.

Включим теперь в рассмотрение также и калий, который в данной фации входит в состав только двух минералов — флогопита и ортоклаза. Чтобы не переходить к пространственному изображению, ограничимся сначала системой, в которой более богатый калием минерал — ортоклаз — является избыточным. Это можно сделать потому, что соотношение инертных компонентов в ортоклазе постоянно, а содержание натрия в ортоклазах данной фации всегда ограничено. При условии избытка ортоклаза система по-прежнему имеет три виртуальных инертных компонента — $AlO_{3/2}$ — SiO_2 — MgO , только теперь на треугольник состава этой системы проектируется дополнительно состав флогопита. Если принять обычную упрощенную формулу флогопита $H_4K_2Mg_6Al_2Si_6O_{24}$, то при избыточном ортоклазе $KAlSi_3O_8$ состав флогопита спроектируется прямо в точку, занимаемую доломитом (так как $H_4K_2Mg_6Al_2Si_6O_{24} - 2KAlSi_3O_8 = 2H_2O + 6MgO$). Ассоциация доломита с ортоклазом в данной фации действительно не встречается. Но в метасоматических породах флогопитовых и лазуритовых месторождений флогопит обычно обладает некоторым избытком глинозема сравнительно с теоретической формулой (см. фиг. 56; состав флогопита лежит правее прямой, проведенной через точки ортоклаза и доломита). Соответственно на фиг. 57, 2, относящейся к случаю избытка ортоклаза, следовало бы состав флогопита принять переменным, закрывающим точку доломита и продолжающимся отсюда в сторону возрастающего содержания глинозема. Но для упрощения диаграмм фиг. 57 мы приняли условно состав флогопита постоянным. Теперь на основании наблюдений в ортоклазсодержащих породах данной фации надо установить парагенетическую триангуляцию в треугольнике составов $AlO_{3/2}$ — SiO_2 — MgO (см. фиг. 57, 2).

Наблюдения прежде всего показывают, что форстерит в присутствии ортоклаза не встречается, тогда как эквивалентная по составу ассоциация диопсид + флогопит широко распространена. Эквивалентность этих двух ассоциаций видна из того, что на диаграмме конноды ассоциации диопсид + флогопит перекрывают точку форстерита, который поэтому на фиг. 57, 2 не показан как неустойчивый в присутствии ортоклаза. Точно так же в присутствии ортоклаза неустойчива ассоциация диопсида со шпинелью, вместо которой становится устойчива ассоциация флогопита с анортитом (или скаполитом). Ассоциация ортоклаза с диопсидом устойчива, тогда как заменяющая ее ассоциация флогопита с кварцем (коннода которой перекрывает на фиг. 57, 2 точку диопсида) становится устойчивой только при гистерогенных, более низкотемпературных процессах. Точно так же устойчива шпинель в присутствии ортоклаза, тогда как исключаяющая ее ассоциация

флогопита с корундом становится устойчивой лишь при более низкотемпературных гистерогенных процессах. На основании этих данных и произведена триангуляция диаграммы фиг. 57, 2. В каждом из полученных треугольных парагенетических полей в качестве четвертого минерала может присутствовать ортоклаз.

Возьмем к фиг. 57, 1. В каждом из частных парагенетических треугольников этой диаграммы при небольшом содержании калия должен появиться один добавочный минерал — флогопит или ортоклаз. При составлении фиг. 57, 2 мы указывали, что в ассоциациях с доломитом, с форстеритом или с диопсидом + шпинелью ортоклаз неустойчив, т. е. он реагирует с этими минералами с образованием флогопита. Поэтому очевидно, что в ассоциациях: *Дол + Фор + Шп*; *Фор + Шп + Ду*; *Ду + Шп + Ан*, *Ск* (см. фиг. 57, 1) в качестве четвертого минерала может появиться флогопит, но не ортоклаз. С другой стороны, флогопит в рассматриваемых условиях неустойчив с кварцем и с корундом, поэтому в тройных ассоциациях с этими минералами в качестве четвертого может появиться ортоклаз, но не флогопит. Соответственно и расставлены символы ортоклаза (Орт) и флогопита (Фл) в парагенетических треугольниках (см. фиг. 57, 1). Совокупность диаграмм фиг. 57, 1 и 2 дает полное представление о парагенезисах в четырехкомпонентной системе $AlO_{1.5} - SiO_2 - MgO - K_2O$ в условиях данной фации. В этой системе возможны семь четырехминеральных парагенезисов: 1) *Дол + Фор + Шп + Фл*; 2) *Фор + Шп + Ду + Фл*; 3) *Ду + Шп + Ан, Ск + Фл*; 4) *Фл + Ду + Ан, Ск + Орт*; 5) *Фл + Ан, Ск + Шп + Орт*; 6) *Ан, Ск + Шп + Кор + Орт*; 7) *Ду + Ан, Ск + Кв + Орт*.

Окись натрия входит в состав только двух минералов данной системы — плагиоклаза и нефелина, причем последний в зависимости от концентрации порового раствора может заменяться минералом группы лазурита — гайюина (*Лаз*). Для анализа парагенезисов этих минералов составим диаграмму с виртуальными компонентами, как на фиг. 57, 1, но с нефелином $NaAlSi_3O_8$ в качестве избыточного минерала-компонента. Вычитая этот компонент из состава альбитовой молекулы плагиоклаза ($NaAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 = 2SiO_2$), видим, что состав альбита спроектируется на точку состава кварца, а состав ряда плагиоклазов изобразится отрезком прямой от точки *Кв* до точки *Ан, Ск* (см. фиг. 57, 3). Теперь нужно провести триангуляцию треугольника составов фиг. 57, 3 на основании наблюдений над нефелин- (или лазурит)-содержащими породами данной фации. Эти наблюдения показывают, что нефелин или лазурит встречаются в ассоциации со всеми минералами, указанными на фиг. 57, 1, кроме кварца, с которым нефелин реагирует с образованием альбита. Кроме того, нефелин или лазурит не встречаются с ассоциацией *Ду + Ан, Ск*, вместо чего образуется ассоциация шпинели с плагиоклазом (см. фиг. 57, 3). Тройной ассоциации *Ду + Шп + Пл* (в присутствии *Не, Лаз*) должен соответствовать вполне определенный состав плагиоклаза.

Наблюдения показали, что это плагиоклаз с содержанием около 50% анортитовой молекулы. Так выводится триангуляция диаграммы (см. фиг. 57, 3), изображающей тройные парагенезисы, в которых четвертым минералом при наличии натрия будет нефелин или лазурит. Полученные данные позволяют расставить символы *Pl* или *He*, *Лаз* на фазовых полях диаграммы (см. фиг. 57, 1). Как мы видели при составлении фиг. 57, 3, нефелин или лазурит возможны в ассоциации с *Дол* + *Фор* + *Шп*; *Фор* + *Шп* + *Ду*; *Шп* + *Ан*, *Ск* + *Кор* — фиг. 57, 1, где мы и ставим символ *He*, *Лаз*. В ассоциациях *Кв* + *Ду* + *Ан*, *Ск* и *Шп* + *Ду* + *Ан*, *Ск* нефелин невозможен, вместо него устойчив плагиоклаз, причем в первой ассоциации устойчив любой состав плагиоклаза (Pl_{0-100}), тогда как во второй ассоциации устойчивы только основные плагиоклазы (Pl_{50-100}). Таким образом, в четырехкомпонентной системе $AlO_{3/2} - SiO_2 - MgO - Na_2O$ данной фации, как видно из фиг. 57, 1 и 3, возможны следующие четырех- и трехминеральные парагенезисы (последние с переменным составом плагиоклаза): 1) *He*, *Лаз* + *Дол* + *Фор* + *Шп*; 2) *He*, *Лаз* + *Фор* + *Ду* + *Шп*; 3) *He*, *Лаз* + *Шп* + *Ан*, *Ск* + *Кор*; 4) *Шп* + *Ду* + Pl_{50-100} ; 5) *He*, *Лаз* + Pl_{50} + *Шп* + *Ду*; 6) *Кв* + *Ду* + Pl_{0-100} ; 7) *He*, *Лаз* + Pl_{0-50} + *Ду*.

Теперь можно обратиться к той же системе $AlO_{3/2} - SiO_2 - MgO$ при одновременном избытке и ортоклаза, и нефелина (лазурита). Для этого можно исходить либо из фиг. 57, 3, допуская дополнительно избыток нефелина, либо из фиг. 57, 2, допуская дополнительно избыток ортоклаза. В первом случае вместо ассоциации кварца с анортитом при избытке нефелина станет устойчив изоморфный ряд альбит — анортит или соответствующий ему ряд скаполита маршалит — мейонит. Остальные минералы диаграммы (см. фиг. 57, 2) — диопсид, флогопит, шпинель и корунд — встречаются в присутствии ортоклаза и нефелина одновременно и потому сохраняют свои места на фиг. 57, 4. Теперь нужно установить триангуляцию в видоизмененной таким образом диаграмме на основе наблюдений над ассоциацией минералов в породах данной фации, содержащих кальцит, ортоклаз и нефелин (или лазурит-гауин). Наблюдения показали, что корунд и шпинель в данных условиях встречаются с наиболее основными плагиоклазами, близкими к анортиту (более 82% анортитовой молекулы), тогда как флогопит в присутствии ортоклаза и нефелина дает ассоциации с плагиоклазом состава от 10 до 82% *Ан*. Это и приводит к триангуляции, показанной на фиг. 57, 4.

После получения диаграммы фиг. 57, 4 не составляет особых затруднений расставить символы ортоклаза и нефелина в соответствующих фазовых полях фиг. 57, 2 и 3. В парагенезисах *Кор* + *Ан* + *Шп* и *Фл* + *Шп* + *Ан* (точнее *Pl* с 82% *Ан*) фиг. 57, 2 могут присутствовать не только *Орт*, но и *He*, как следует из фиг. 57, 4. В парагенезисах с кварцем, в частности в парагенезисе кварца с диопсидом, нефелин неустойчив, но могут присут-

ствовать плагиоклазы любого состава (0—100% *Ан*). В парагенезисе диопсида с флогопитом в присутствии ортоклаза устойчивы не только анортит, но и любые плагиоклазы состава от 10 до 100% *Ан*. С более кислыми плагиоклазами флогопит неустойчив, так как он может реагировать с ними с образованием диопсида с нефелином.

Аналогично на фиг. 57, 3 можно расставить теперь символы флогопита и ортоклаза. Согласно фиг. 57, 4, в ассоциациях *Кор* + *Шп* + *Ан* и *Ди* + *Аб*, кроме нефелина, может присутствовать и ортоклаз, поэтому ставим символ *Орт* в соответствующие поля фиг. 57, 3. Остальные поля фиг. 57, 3 отсутствуют на фиг. 57, 4, т. е. для них присутствие ортоклаза в дополнение к нефелину невозможно, но возможно присутствие флогопита.

Следует иметь в виду, что для доказательства неустойчивости какой-либо ассоциации необходимо не только убедиться в отсутствии этой ассоциации в породах данного состава, но и найти ассоциации минералов, исключающие данную. Так, например, при составлении диаграмм фиг. 57, 3 и 4 для доказательства неустойчивости ассоциации корунда с кислым плагиоклазом необходимо было найти устойчивые ассоциации нефелина или лазурита с основным плагиоклазом, близким к анортиту (в действительности встречены ассоциации нефелина и лазурита с плагиоклазом состава до 82% *Ан*).

На четырех диаграммах фиг. 57, 1—4 представлены все возможные для изученной минеральной фации парагенезиса пятикомпонентной системы $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - K_2O - Na_2O$ в присутствии избыточного кальция в виде кальцита. Изображены следующие парагенезисы с наибольшим числом минералов:

- | | | | | |
|---|---------------|---------------|---|---------------|
| 1) $Ka + He + Oрт + Ди + Пл_{0-10}$ | } | (фиг. 57, 4), | | |
| 2)* $Ka + He + Oрт + Ди + Пл_{10} + Фл$ | | | | |
| 3) $Ka + He + Oрт + Фл + Пл_{10-90}$ | | | | |
| 4)* $Ka + He + Oрт + Фл + Пл_{90} + Шп$ | | | | |
| 5)* $Ka + He + Oрт + Ан + Шп + Кор$ | | | | |
| 6)* $Ka + He + Фл + Дол + Фор + Шп$ | } | (фиг. 57, 3), | | |
| 7)* $Ka + He + Фл + Ди + Фор + Шп$ | | | | |
| 8) $Ka + He + Фл + Ди + Пл_{10-50}$ | | | | |
| 9)* $Ka + He + Фл + Ди + Пл_{50} + Шп$ | | | | |
| 10) $Ka + He + Фл + Пл_{50-100} + Шп$ | | | | |
| 11) $Ka + Oрт + Фл + Ди + Пл_{10-100}$ | | | } | (фиг. 57, 2), |
| 12) $Ka + Oрт + Кв + Ди + Пл_{0-100}$ | | | | |
| 13) $Ka + Фл + Шп + Ди + Пл_{50-100}$ | (фиг. 57, 1). | | | |

* Ассоциации с максимальным числом минералов.

В этой пятикомпонентной системе помимо кальцита возможна одновременная устойчивость до пяти минералов невариантного состава или четырех минералов моновариантного состава, что в данном случае выражается в переменности состава плагиоклаза в четырехминеральных (не считая кальцита) парагенезисах.

При графическом анализе парагенезисов глиноземистых кристаллических сланцев системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ Дж. Томпсон (Thompson, 1957) принимает в качестве подвижного компонента H_2O , а в качестве избыточных минералов-компонентов — кварц SiO_2 и мусковит (компонент KA_3O_5), так что в системе остается только три инертных виртуальных компонента $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{FeO}$. При этом составы биотита и ортоклаза проектируются за пределами треугольника составов в отношении последних трех компонентов.

ОБЪЕМНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ МИНЕРАЛОВ НА ДИАГРАММАХ СОСТАВ — ПАРАГЕНЕЗИС

Составы горных пород наносят на диаграммы состав — парагенезис, как правило, по данным химических анализов, пересчитанных на молекулярные количества. Но можно наносить составы пород и по данным количественного объемного минерального их состава, полученного, например, количественно-минералогическим подсчетом в шлифах. Для этого необходимо вычислить объемные коэффициенты для каждого минерала диаграммы состав — парагенезис.

Каждая точка диаграммы составов изображает, как указывалось, определенное единичное количество вещества. Если виртуальные компоненты диаграммы a , b , c выражены в молекулярных количествах, то единичное количество для любой точки диаграммы будет такое, в котором сумма молекулярных количеств $(a + b + c) = 1$ независимо от содержания всех остальных компонентов в минералах ассоциации, соответствующей данному составу. Это дает возможность вычислить объем единичного количества каждого минерала диаграммы состав — парагенезис. Объем единичного количества минерала диаграммы можно называть также объемным коэффициентом минерала на диаграмме.

Если обозначить молекулярный вес минерала M , сумму молекулярных количеств виртуальных компонентов в молекуле минерала m , а объемный (практически удельный) вес минерала d , то объемный коэффициент V минерала на диаграмме (объем его единичного количества) равен: $V = M/md$. В качестве примера вычислим объемные коэффициенты к диаграмме парагенезисов флогопитовых месторождений, представленной на фиг. 56. Здесь виртуальные компоненты Al , Si , $(\text{Mg} + \text{Fe})$ или $\text{AlO}_{3/2}$, SiO_2 , $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} + \text{FeO}_{3/2}]$. Избыточен CaO , остальные компоненты минералов вполне подвижны. Для кварца объемный коэффициент

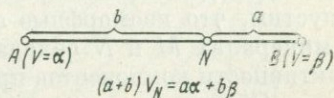
совпадает с молекулярным объемом: $M = 60$, $m = 1$, $d = 2,65$, $V = M/dm = 22,5$. Для ортоклаза ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) $M = 556$, $m = 8$ ($2Al$ и $6Si$), $d = 2,56$, отсюда $V = 27$. Для чисто магниевого диопсида ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) $M = 216$, $m = 3$ (Mg , $2Si$), $d = 3,27$, отсюда $V = 22$. Изменение соотношения изоморфных компонентов (поскольку они объединены) мало изменяет объемные коэффициенты. Так, для геденбергита $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$, крайнего члена изоморфного ряда диопсид — геденбергит, получили бы: $M = 248$, $m = 3$, $d = 3,36$, $V = 23$ вместо $V = 22$ для диопсида. Так как в минералах данной фации железо-замещает магний только в ограниченном количестве, то вызванные этим колебания объемных коэффициентов не имеют практического значения. Подобным же образом вычислены объемные коэффициенты для форстерита (14, 5), доломита (64), шпинели (13), корунда (13). Для минералов более сложного состава, не выражаемых простой формулой, желательно использование химических анализов минералов данной фации с удельным (объемным) весом, определенным для анализируемого образца. В качестве примера рассчитаем объемный коэффициент для флогопита по следующему полному химическому анализу (Коржинский, 1945₁, стр. 20, табл. 6, анализ 1), из которого опускаем все компоненты, не входящие в данном случае в число виртуальных: SiO_2 — 40,20 вес. % (молекулярное количество, т. е. весовой процент, деленный на молекулярный вес, равно 0,670); Al_2O_3 — 14,14 (0,138); Fe_2O_3 — 0,44 (0,003); FeO — 0,32 (0,004); MgO — 27,91 (0,698); сумма — 100,30; $d = 2,83$. Чтобы получить число атомов Al и Fe , умножаем молекулярные числа Al_2O_3 и Fe_2O_3 на 2 и складываем их с молекулярными числами остальных виртуальных компонентов, получаем $m = 1,654$. Вместо молекулярного веса минерала берем сумму весовых процентов всех окислов $M = 100,3$ и получаем: $V = M/md = 21,5$. Аналогично для скаполита берем полный анализ скаполита из Слюдянского флогопитового месторождения (Калинин, 1939, стр. 209, табл. 63, анализ 1): SiO_2 — 43,26 вес. % (мол. кол. 0,720); Al_2O_3 — 28,15 (0,275); Fe_2O_3 — 0,16 (0,004); FeO — 0,12 (0,004); MgO — 0,34 (0,008); сумма — 100,06; удельный вес d (там же, стр. 208) — 2,808. Умножаем молекулярные числа Al_2O_3 и Fe_2O_3 на 2, после чего, складывая их с молекулярными числами остальных виртуальных компонентов, получаем $m = 1,281$. Так как $M = 100,06$ и $d = 2,808$, получаем $V = 28$.

Полученные объемные коэффициенты поставлены на диаграмме фиг. 56 около символов соответствующих минералов. Аналогично можно было бы вычислить весовые коэффициенты, представляющие веса единичных количеств минералов по формуле: весовой коэффициент = M/m . Но весовые коэффициенты сильно изменяются в зависимости от изоморфных примесей, и по существу они менее полезны, чем объемные.

Чтобы пояснить способ пользования объемными коэффициентами, рассмотрим смесь N , сложенную из двух минералов A и B

по формуле: $N = aA + bB$, где N , A и B — единичные количества соответствующих минералов и их смеси, причем $a + b = 1$. На диаграмме точка смеси N будет делить отрезок между точками A и B в отношении $b : a$ (фиг. 58). Если обозначить объемы единичных количеств N , A и B как γ , α , β соответственно, то очевидно $\gamma = a\alpha + b\beta$. Обозначив объемы минералов A и B в смеси N как W_A и W_B , имеем $\frac{1}{\gamma} W_A : W_B = a\alpha : b\beta$ или $a : b = W_A/\alpha : W_B/\beta$.

Фиг. 58. Соотношение объемов V в механической смеси N минералов A и B



Следовательно, отношение объемов двух минералов A и B в смеси N , деленных на объемные коэффициенты этих минералов, дает отношение отрезков, в котором точка N делит на диаграмме химического состава отрезок AB . Наоборот, по отношению отрезков $a : b$ легко найти отношение $W_A : W_B$.

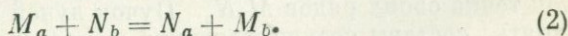
Возможность наносить на диаграмму составы горных пород по объемным отношениям минералов в них имеет большое значение при систематических исследованиях метасоматических и других образований, так как этим отчасти восполняется обычный недостаток химико-аналитических данных.

СООТВЕТВИЕ СОСТАВОВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

В случае равновесного сосуществования двух или более минералов переменного состава между их составами должно существовать известное соответствие, корреляция. Так, например, если в двух сосуществующих минералах Mg изоморфен с Fe , то повышение железистости (т. е. отношения $Fe/(Mg + Fe)$) в одном из минералов должно сопровождаться повышением железистости также и в другом минерале. Изучение этой корреляции имеет большое значение потому, что она изменяется с температурой и давлением, а потому может быть использована для геологической термометрии и барометрии.

Проблеме соответствия составов минералов в последние годы посвящено большое количество основательных исследований. Особенно систематически изучается эта проблема Л. Л. Перчуком (1967, 1968, 1970), обозначающим эту корреляцию как «фазовое соответствие».

Пусть компоненты a и b , входящие в минералы M и N , строго изоморфны. Крайние изоморфные члены этих двух минералов обозначим как M_a , M_b и N_a , N_b . Между этими крайними членами возможна реакция:



При некотором определенном для данных T и p условий составе того и другого минерала установится равновесие, при котором, согласно закону действия масс, должно удовлетворяться условие

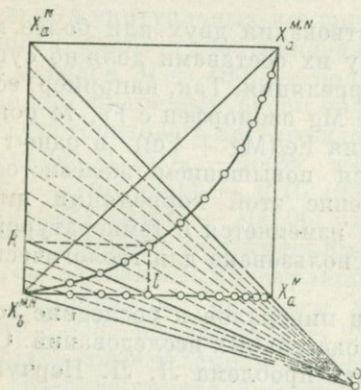
$$\frac{[N_a][M_b]}{[M_a][N_b]} = K, \quad (3)$$

где в квадратных скобках — активности компонентов, K — определенная для данных минералов и внешних условий константа.

Допустим, что изоморфные смеси компонентов M_a , M_b и N_a , N_b в минералах M и N обладают свойствами идеальных смесей, т. е. активности компонентов пропорциональны их мольным долям в смесях. Обозначив мольную долю компонента M_a в минерале M как x_a^M , получим из (3):

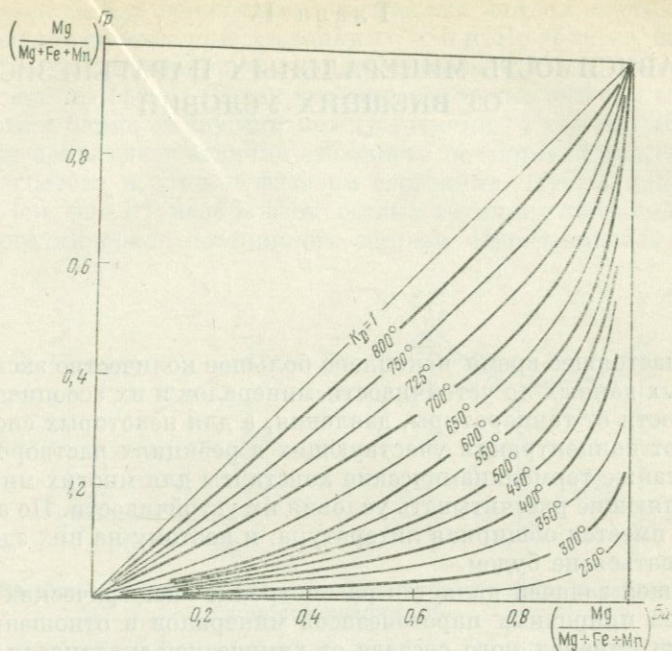
$$x_a^N/x_b^N = K(x_a^M/x_b^M). \quad (4)$$

Это выражение может быть использовано для графической корреляции составов сосуществующих минералов. Пусть точки на абсциссе (фиг. 59) представляют состав минерала M в отношении двух крайних его изоморфных компонентов M_a и M_b , а точки ординаты — то же для минерала N . Тогда при применимости для сосуществующих фаз формулы (4) составы сосуществующих минералов должны быть связаны проективным соответствием, как это следует из вида формулы (4). Для нахождения центра проекции S надо знать либо величину постоянной K , либо состав пары сосуществующих составов. На фиг. 59 принято, что $K = 1/4$, и,



Фиг. 59. Проективное соответствие между составами сосуществующих минералов M и N , представляющих совершенные смеси крайних своих минералов: $M_a - M_b$ и $N_a - N_b$ в простейшем случае, когда $(x_a/x_b)^N = K(x_a/x_b)^M$ при $K = 1/4$

следовательно, составу M с отношением $a : b = 1$ (точка l) соответствует состав N с отношением $a : b = 1/4$ (точка k). Соединим точки k и l прямой и продолжим ее до пересечения с диагональю квадрата, проходящей через точки крайних составов M_a и N_a , которые тоже, конечно, соответствуют друг другу, так же как и совпадающая точка обоих рядов $M_b N_b$. Пучок лучей из точки S будет соединять составы сосуществующих минералов M и N . Используя



Фиг. 60. Соответствие между магниальностью биотитов и гранатов в зависимости от температуры (Перчук, 1970)

эти пары точек как координаты, строим ряд точек, дающих корреляцию составов минералов M и N . Этот ряд точек располагается на некоторой дугообразной кривой, которая отходит от диагонали $x_a^{M,N} - x_b^{M,N}$ тем дальше, чем более K отличается от единицы.

Коэффициент K зависит от температуры и давления, а потому расположение корреляционной кривой на диаграммах типа фиг. 59 изменяется с T и p . На основании изучения составов сосуществующих минералов в породах разных температур образования Л. Л. Перчуком составлено большое количество диаграмм «фазового соответствия» для разных пар минералов. Здесь приводим только одну из таких диаграмм, коррелирующую железистость биотита и граната (фиг. 60, Перчук, 1970). На каждой корреляционной линии указана температура, для которой она действительна. Градуировка проведена Л. Л. Перчуком на основании ряда других геотермометров.

Далее (в главе V) мы остановимся на более сложных случаях соответствия составов с образованием экстремумов.

ЗАВИСИМОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ОТ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ

В настоящее время накоплено большое количество экспериментальных данных по устойчивости минералов и их ассоциаций в зависимости от температуры, давления, а для некоторых систем также и от концентрации участвующих в реакциях растворов. Известны также термодинамические константы для многих минералов, позволяющие рассчитывать условия их устойчивости. По этим вопросам имеется обширная литература, и поэтому на них здесь останавливаться не будем.

Нашей задачей является рассмотрение специфических методов анализа природных парагенезисов минералов в отношении зависимости минерального состава от химической активности подвижных компонентов. При отсутствии экспериментальных и термодинамических данных эти методы дают только качественную, топологическую трактовку зависимости природных парагенезисов минералов от внешних условий. Но и такая качественная трактовка вскрывает многие закономерности природного минералообразования. Полученные диаграммы при наличии экспериментальных данных и термодинамических констант могут быть в той или иной степени приведены к количественному масштабу с сохранением их топологических свойств, основанных на анализе природных образований.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЕМ И ВЕЛИЧИНОЙ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КОМПОНЕНТА

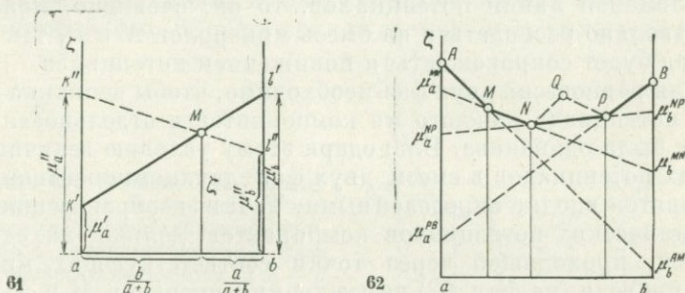
При постоянных температуре T и давлении p устойчиво состояние с наименьшей величиной изотермо-изобарического потенциала G , который для двухкомпонентной системы выражается через содержание (в молях) компонентов a и b и их химические потенциалы следующим образом:

$$G = a\mu_a + b\mu_b; \quad \frac{G}{a+b} = \zeta = \frac{a}{a+b}\mu_a + \frac{b}{a+b}\mu_b, \quad (1)$$

где ζ — мольный изотермо-изобарический потенциал.

На основании этой формулы строится известная диаграмма состав — мольный потенциал, которая очень наглядно поясняет

взаимосвязь между величинами химических потенциалов в двухкомпонентной системе при постоянных T и p . По абсциссе, начиная от точки a , откладывается величина отношения $b/(a+b)$ для составов системы (фиг. 61), так что все возможные составы системы изобразятся барицентрически между точками a и b оси абсцисс. Ордината показывает величину мольного потенциала для системы данного состава в данном фазовом состоянии. Пусть, например, точка M (см. фиг. 61) изображает состав и величину потенциала для некоторого минерала постоянного состава. Проведем через точку



Фиг. 61. Взаимосвязь химических потенциалов компонентов в двухкомпонентном соединении M

Фиг. 62. Связь между составом и величиной химических потенциалов компонентов в двухкомпонентной системе $a = b$ с минералами постоянного состава A, M, N, P, Q, B

M произвольную прямую $k'l'$. Отсекаемые этой прямой отрезки крайне левой и крайне правой ординат ak' и bl' , согласно элементарным геометрическим соображениям, удовлетворяют уравнению, сопоставляемому с уравнением (1):

$$\zeta = ak' \frac{a}{a+b} + bl' \frac{b}{a+b} = \frac{a}{a+b} \mu_a' + \frac{b}{a+b} \mu_b'$$

т. е. ak' и bl' представляют одну из возможных пар значений химических потенциалов μ_a и μ_b компонентов в минерале M . Любая другая прямая, проходящая через точку M , тоже дает пару возможных значений химических потенциалов компонентов в соединении M , например, прямая $k''l''$ дает пару значений μ_a'' , μ_b'' . Таким образом, диаграммы типа изображенных на фиг. 61 выражают взаимосвязь между возможными величинами химических потенциалов в данной фазе постоянного состава. Повышение химического потенциала одного компонента вызывает понижение химического потенциала другого компонента.

Пусть теперь в системе $a - b$ устойчиво несколько минералов A, M, N, Q, P, B разного состава. Мольный потенциал смеси двух минералов может быть найден по формуле смешения, аналогичной формуле (1), из потенциалов слагающих смесь минералов, так что

точка, отвечающая смеси, на нашей диаграмме всегда лежит на прямой, соединяющей точки, соответствующие потенциалам слагающих минералов. Поэтому соединив отрезками прямых точки, изображающие состав и потенциалы устойчивых минералов, получим ломаную прямую A, M, N, P, B , выражающую зависимость потенциала нашей системы от ее состава (фиг. 62). Эта ломаная линия должна быть выпуклой книзу на всем ее протяжении. В самом деле, если минерал Q (см. фиг. 62) нарушает это условие выпуклости, будучи расположен выше одного из звеньев NP выпуклой ломаной линии потенциалов, то он, очевидно, может самопроизвольно распадаться на смесь минералов N и P , так как этот распад будет сопровождаться понижением потенциала.

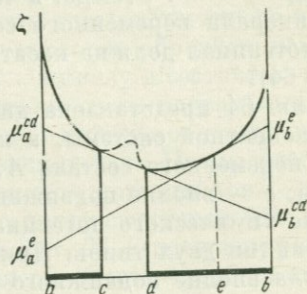
Для равновесия двух фаз необходимо, чтобы величина химического потенциала каждого из компонентов в отдельности в обеих фазах была одинакова. Благодаря этому условию величины химических потенциалов в смеси двух фаз двухкомпонентной системы становятся вполне определенными. Точки, изображающие величину химических потенциалов компонентов, должны находиться на прямой, проходящей через точки соответствующих минералов. Так, проведя (на фиг. 62) через точки минералов M и N прямую, найдем в пересечении ею крайних ординат диаграммы точки, выражающие величины химических потенциалов μ_a^{MN} и μ_b^{MN} компонентов в смеси минералов M и N . При наличии одного минерала M химический потенциал компонента b в нем не может быть выше, чем μ_b^{MN} , так как иначе в минерале M стали бы самопроизвольно зарождаться участки минерала N , и не может быть ниже, чем μ_b^{AM} (см. фиг. 62), так как иначе станут зарождаться участки минерала A .

Диаграммы типа изображенных на фиг. 62 очень наглядно показывают, как должно изменяться состояние системы из одного инертного компонента a при постепенном изменении химического потенциала вполне подвижного компонента b . Если в системе устанавливается очень низкий химический потенциал компонента b , то инертный компонент a обусловит существование минерала A , сложенного одним компонентом a , так как во всех остальных минералах M, N, P, B потенциал компонента b слишком высок, и они будут разлагаться с освобождением этого компонента. Если величина химического потенциала компонента b во внешней среде (например, в растворе, просачивающемся через породу, сложенную компонентом a) превзойдет μ_b^{AM} , т. е. величину химического потенциала, соответствующего пересечению ординаты компонента b с прямой AM , то минерал A станет реагировать с внешней средой, замещаясь минералом M . Дальнейшее повышение μ_b не внесет изменений в состояние системы, пока оно не превзойдет величины μ_b^{MN} , что вызовет замещение минерала M минералом N с поглощением компонента b из внешней среды. Дальнейшее повышение μ_b вызовет замещение $N \rightarrow P$ при $\mu_b > \mu_b^{NP}$. Таким образом, при

непрерывном изменении химического потенциала μ_b вполне подвижного компонента b реакции будут протекать прерывно, при определенных значениях μ_b , тогда как изменение μ_b между этими значениями не будет влиять на минералы постоянного состава. Значения химического потенциала инертного компонента μ_a в каждый данный момент будут определяться величинами химического потенциала вполне подвижного компонента μ_b .

Для двухкомпонентных минералов переменного состава величина мольного потенциала в зависимости от состава выразится некоторой кривой (фиг. 63). Эта кривая должна быть выпуклой книзу

Фиг. 63. Зависимость между составом и величиной химических потенциалов компонентов в двухкомпонентной фазе с областью несмесимости $c - d$



на всем интервале изменности состава, в пределах которого минерал устойчив. В самом деле, если в интервале состава $c - d$ это условие выпуклости книзу нарушается, то все переменные составы в этом интервале становятся неустойчивыми, так как делается возможным самопроизвольный распад их на смесь минералов состава c и состава d с понижением мольного потенциала. Для нахождения границ области несмесимости $c - d$ надо провести прямую $\mu_a^{cd} - \mu_b^{cd}$, касающуюся данной кривой в двух ее точках (см. фиг. 63), абсциссы которых и представляют точки c и d .

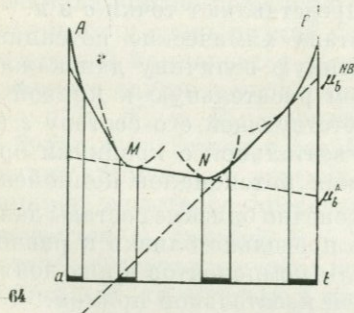
Для минерала переменного состава химические потенциалы компонентов имеют вполне определенную величину для каждого данного состава минерала. Проведем касательную к кривой потенциалов минерала в точке, соответствующей его составу e (см. фиг. 63). Точки пересечения этой касательной с крайними ординатами и дадут величины химических потенциалов компонентов μ_a^e и μ_b^e . Это следует из того, что бесконечно близкие составы данного минерального ряда должны быть предельно близки к равновесию, для чего химические потенциалы компонентов в них должны быть равны, т. е. определяться одной касательной прямой.

Из выпуклости книзу кривой потенциала минерала переменного состава следует, что повышение содержания в нем одного из компонентов обязательно влечет за собой повышение химического потенциала этого компонента, т. е. что $d\mu_i/di > 0$. Если повышение содержания компонента приводит к реакции с образованием минерала отличного состава (например, при замещении минерала

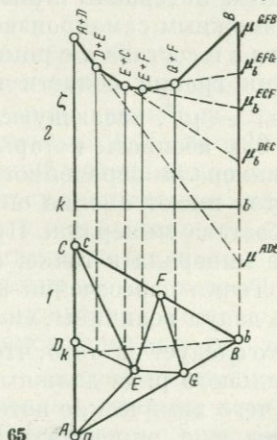
состава с минералом состава d , см. фиг. 63), то в течение реакции величины химических потенциалов постоянны, т. е. $d\mu_i/di = 0$. Следовательно, при любых реакциях $d\mu_i/di \geq 0$. Эта производная при обратимых процессах не может быть отрицательна, что, как увидим далее, действительно для систем любой сложности.

Величины потенциалов отсчитываются от условного уровня. Они могут быть отрицательны и даже иметь бесконечно большую отрицательную величину. Действительно, величина химического потенциала компонента i в растворе выражается через его мольную долю x_i следующим образом: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$, что и дает для $x_i = 0$; $\mu_i = -\infty$. Отсюда, в частности, видно, что линия потенциала минерала переменного состава на наших диаграммах состав — потенциал должна касаться ординаты чистого компонента (фиг. 63, 64).

На фиг. 64 представлена диаграмма состав — потенциал для двухкомпонентной системы, в которой устойчивы несколько минералов переменного состава A, M, N, B . Пусть a представляет инертный, b — вполне подвижный компонент. Тогда непрерывное изменение химического потенциала μ_b вызовет в системе попеременно реакции двух типов. При некоторых особых значениях μ_b потенциала вполне подвижного компонента b протекают прерывные превращения с замещением одного минерала другим, с поглощением или выделением компонента b (например, при $\mu_b = \mu_b^{MN}$ может идти реакция замещения $M \rightarrow N$ или обратная реакция). Изменение b в интервалах между этими особыми значениями может



Фиг. 64. Зависимость между составом и величиной химических потенциалов компонентов в двухкомпонентной системе с минералами переменного состава A, M, N, B



Фиг. 65. Диаграмма состав — парагенезис трехкомпонентной системы $a - b - c$ (1) и сечение поверхности ее потенциалов (2)

привести только к непрерывному изменению содержания компонента b в минералах переменного состава. Так, при возрастании μ_b от значения μ_b^{MN} до μ_b^{NB} минерал N сохраняет устойчивость, но постепенно обогащается компонентом b .

Рассмотрим теперь соотношение между содержанием и химическим потенциалом для одного из компонентов трехкомпонентной системы. Пусть нижняя часть фиг. 65, 1 изображает зависимость минерального состава трехкомпонентной системы, устойчивого при постоянных p и T , от соотношения компонентов a , b , c . Если в каждой точке этого треугольника составов построить вектор, перпендикулярный к чертежу и по величине равный потенциалу единичного количества вещества системы соответствующего химического и фазового состава, то концы векторов образуют некоторую поверхность. Эта поверхность выпукла книзу и состоит из плоских треугольников, поскольку потенциалы трехминеральных смесей получаются из потенциалов отдельных минералов по правилу смешения, т. е. связаны линейной зависимостью. Но мы рассмотрим только одно из сечений этой поверхности потенциалов.

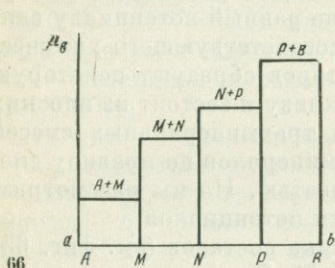
Из координатной точки b треугольника составов (см. фиг. 65) проведем произвольный луч bk и на фиг. 65, 2 построим разрез поверхности потенциалов для сечения bk . Этот разрез по строению аналогичен рассмотренным ранее диаграммам состав — потенциал для двухкомпонентных систем. Но вместо простого компонента a в данном случае имеется суммарный компонент $k = a + c$, с определенным постоянным соотношением компонентов a и c . В точках пересечения луча bk с коннодами фиг. 65, 1 система состоит из двух минеральных ассоциаций. Между точками устойчивы по три минерала одновременно. При постоянном составе всех минералов линия мольных потенциалов на фиг. 65, 2 должна иметь вид ломаной прямой, выпуклой книзу, как на фиг. 62. Если минералы имеют переменный состав, то линия потенциалов для любого разреза модели состав — потенциал трехкомпонентной системы имеет такой же вид, как на фиг. 64.

Свойства линии потенциалов сохраняются и в том случае, если k представляет сумму любого числа компонентов. Поэтому та связь между содержанием компонента b и его химическим потенциалом, которая была получена нами для двухкомпонентных систем, действительна и для систем с любым числом компонентов.

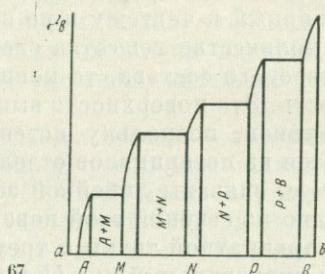
Таким образом, в системе с любым числом компонентов обратимые изотермо-изобарические реакции, при которых изменяется содержание в системе только одного компонента b , могут быть двух родов. Если реакция сопровождается образованием или исчезновением одного или более минерала, то она протекает при постоянном химическом потенциале компонента b и постоянном составе всех минералов. Если же реакция заключается в изменении состава существующих минералов, то поглощение компонента b обязательно приводит к повышению его химического потенциала в системе, а выделение — к понижению.

Математически эти положения выражаются известным уравнением термодинамики: $\partial\mu_i/dN_i \geq 0$. Знак равенства здесь относится к реакциям с новообразованием фаз, а знак неравенства — к реакциям без новообразования фаз.

Минералы постоянного состава можно рассматривать как предельный случай минералов переменного состава с очень узким интервалом переменности состава, так что конечное приращение химического потенциала какого-либо компонента приводит лишь к бесконечно малому приращению содержания этого компонента.



66



67

Фиг. 66. Зависимость химического потенциала μ_b компонента b от состава системы $a - b$ с минералами A, M, N, P, B постоянного состава

Фиг. 67. Зависимость химического потенциала μ_b компонента b от состава системы $a - b$ с минералами A, M, N, P, B переменного состава

Для иллюстрации связи между содержанием $b/(a + b)$ и химическим потенциалом μ_b компонента b приведем диаграммы (фиг. 66 и 67), которые отличаются от диаграмм состав — мольный потенциал ζ (см. фиг. 63 и 64) только тем, что вместо общего мольного потенциала системы ζ по оси ординат откладывается химический потенциал компонента b . Фиг. 66 относится к случаю минералов постоянного состава, а фиг. 67 — минералов переменного состава. Компонент a может либо быть одиночным компонентом, и тогда A, M, N, P — отдельные минералы, либо представлять сумму нескольких компонентов, взятых в определенном соотношении, и тогда A, M, N, P — различные минеральные ассоциации. На диаграмме минералов постоянного состава (см. фиг. 66) можно особенно наглядно показать различие между процессами с инертным и вполне подвижным поведением компонента b . Если независимым параметром является содержание компонента b (b инертен), то, как правило, возникают ассоциации с наибольшим числом минералов ($A + M, M + N, N + P$). Ассоциации с меньшим числом минералов (A, M, N, P), соответствующие некоторым определенным содержаниям компонента b , будут случайными исключениями. Если же независимым параметром является химический потенциал компонента b (b вполне подвижен), то, как правило, мы будем иметь ассоциации, в которых число минералов на единицу меньше, чем в предыдущем случае (A, M, N, P), тогда как ассо-

циации с большим числом минералов ($A + M$, $M + N$ и т. д.) будут случайными исключениями как соответствующие особым значениям μ_b . При помощи диаграмм типа изображенных на фиг. 62 и 65 первоначально и было выведено понятие о подвижности и инертности компонентов (Коржинский, 1936₁).

Уравнение $\partial\mu_b/\partial N_b \geq 0$ остается справедливым и для многокомпонентных систем, содержащих вполне подвижные и избыточные компоненты, несмотря на то, что в этом случае увеличение содержания компонента b может сопровождаться изменением содержания в рассматриваемых минералах как других вполне подвижных, так и избыточных компонентов при постоянстве величин химических потенциалов тех и других. Для вполне подвижных компонентов, сохраняющих постоянство химических потенциалов, это явствует из того, что их содержания и химические потенциалы не входят в выражение изотермо-изобарического потенциала G_m открытой системы [см. стр. 41, уравнение (32)], а потому все наши рассуждения при построении диаграмм состав — потенциал, поскольку они основываются на выражении изотермо-изобарического потенциала системы, остаются в силе независимо от содержания в системе вполне подвижных компонентов.

Избыточные компоненты аналогичны вполне подвижным в том отношении, что для всех допускаемых состояний системы (при постоянных T , p) их химические потенциалы постоянны (например, для SiO_2 в кварцсодержащих породах). Если рассматривать только часть системы, содержащая из системы избыточные минералы (общие для всех рассматриваемых парагенезисов и сложные избыточными компонентами), то система становится открытой (поскольку содержание избыточных компонентов в рассматриваемых минералах с изменением соотношения виртуальных компонентов изменяется), а избыточные компоненты получают значение вполне подвижных. Поэтому наличие в системе, кроме рассматриваемых виртуальных, также избыточных и вполне подвижных компонентов, не нарушает выведенных закономерностей связи между содержанием компонента и его химическим потенциалом.

МЕТОД ЭКВИПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИНИЙ НА ДИАГРАММАХ СОСТАВ — ПАРАГЕНЕЗИС

На обычных трехкомпонентных диаграммах состав — парагенезис каждой точке диаграммы соответствуют определенный химический состав и определенное фазовое состояние, а потому и определенная величина химического потенциала для каждого из компонентов. Если соединить на диаграмме состав — парагенезис точки с одинаковой величиной химического потенциала одного из виртуальных инертных компонентов, то получим эквипотенциальную линию для этого компонента. Рассмотрим свойства эквипотенциальных линий.

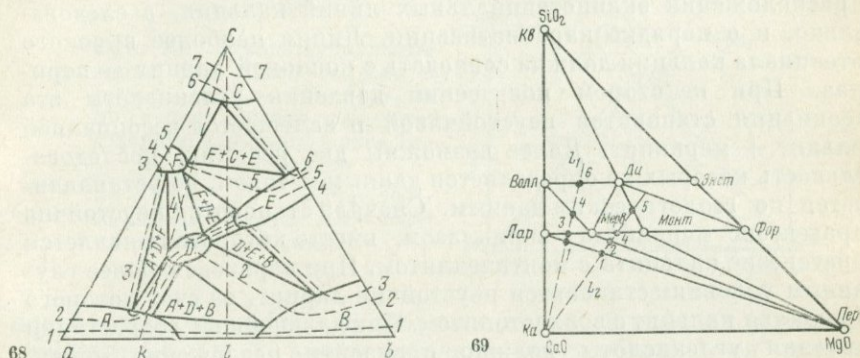
В двухфазовых (двухминеральных) областях диаграммы эквипотенциальные линии должны иметь вид прямых, совпадающих с коннодами диаграммы, так как конноды соединяют взаимно равновесные составы минералов с равной величиной химических потенциалов для каждого из компонентов в отдельности. Три минерала трехфазовой области должны иметь одинаковый потенциал для каждого из компонентов в отдельности, поэтому в трехфазовых областях эквипотенциальные линии как бы расплываются в треугольные поля. В одноминеральных областях эквипотенциальные линии криволинейны.

На основании рассмотренной выше связи между содержанием компонента и его химическим потенциалом устанавливаются некоторые закономерности во взаимном расположении эквипотенциальных линий. Эквипотенциальные линии для одного из виртуальных компонентов диаграммы должны быть расположены так, чтобы луч, проведенный на диаграмме из координатной точки этого компонента, пересекал каждую из эквипотенциальных линий только один раз, причем с приближением по лучу к координатной точке данного компонента должны пересекаться линии все более высокого потенциала этого компонента, что непосредственно следует из формулы $\partial \mu_i / \partial N_i \geq 0$ (см. фиг. 65). Это дает возможность установить относительное расположение эквипотенциальных линий компонента в областях, которые могут быть пересечены одним и тем же лучом из точки соответствующего компонента. Но, конечно, с помощью этого метода нельзя судить об относительной величине потенциала для таких двух областей диаграммы, которые целиком расположены по разные стороны одного из лучей, т. е. не могут быть пересечены одним и тем же лучом, проведенным из координатной точки данного компонента.

На фиг. 68 показано возможное расположение эквипотенциальных линий одного из компонентов (компонента c) на трехкомпонентной диаграмме состав — парагенезис с минералами переменного состава. Основные особенности расположения этих линий вытекают из расположения парагенетических полей и коннод на диаграмме, как в этом можно убедиться с помощью лучей, проведенных из точки c диаграммы. Так, например, с помощью луча ck можно убедиться, что в тройной ассоциации $A + D + F$ потенциал c должен быть выше, чем в ассоциации $A + D + B$, а в ассоциации $F + D + E$ выше, чем в ассоциации $A + D + F$, так как исходящий из точки c луч ck пересекает сначала поле $F + D + E$, потом поле $A + D + F$, а затем приближается к полю $A + D + B$. Но этим методом нельзя установить соотношение потенциалов μ_c между ассоциациями $A + D + F$ и $D + E + B$, так как соответствующие области или переходные парагенезисы не могут быть пересечены одним лучом. Поэтому вместо показанного на фиг. 68 варианта возможен и такой, в котором эквипотенциальная линия 3 проходила бы через поля минералов F, A, D, B , минуя область E , а линия 4 — через поля F, D, B , что соответ-

вовало бы более высокому потенциалу μ_c в ассоциации $D + E + B$, чем в ассоциации $A + D + F$.

В качестве примера рассмотрим применение метода эквипотенциальных линий к выводу последовательности карбонатизации минералов кальция и магния. Такой вывод был сделан мною в связи с выделением минеральных фаций глубинности на основе гипотезы



Фиг. 68. Диаграмма составов — парагенезис с проведенными на ней эквипотенциальными для компонента с линиями

Фиг. 69. Нахождение последовательности реакций карбонатизации при возрастании давления углекислоты методом эквипотенциальных линий на диаграмме состав — парагенезис системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

Волл — волластонит; Ди — диопсид; Ка — кальцит; Кв — кварц; Лар — ларнит; Мерс — мервинит; Монт — монтчеллит; Пер — периклаз; Фор — форстерит; Энст — энстатит

о возрастании давления углекислоты в метаморфизирующих растворах с глубиной (Коржковский, 1937₁, 1940). Минерал кальцит имеет постоянный состав, и поэтому его изотермо-изобарический потенциал G при постоянной температуре постояен и равен для одной молекулы CaCO_3 сумме химических потенциалов CaO и CO_2 : $G_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2}$ или $\mu_{\text{CaO}} = G_{\text{CaCO}_3} - \mu_{\text{CO}_2}$. Поэтому с повышением давления, а следовательно, и химического потенциала углекислоты потенциал кальция в кальците понижается. Одновременно и во всех других минералах потенциал кальция должен понижаться, поскольку из-за подвижности углекислоты становится возможным разложение минералов с более высоким потенциалом кальция с образованием кальцита. Пренебрегая незначительным влиянием общего давления на потенциалы минералов и их инертных компонентов, следует ожидать, что при постепенном возрастании глубинности минералообразования и связанном с этим повышением давления и потенциала углекислоты должна происходить карбонатизация силикатов кальция в порядке убывания в них потенциала кальция. Чтобы установить относительные величины потенциала кальция в минералах, воспользуемся методом эквипотенциальных линий на диаграммах состав — парагенезис.

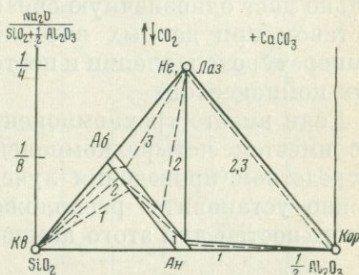
Для наиболее высокотемпературных парагенезисов системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, осуществляющихся в контактах с интрузивными породами, может быть предложена диаграмма состав — парагенезис, составленная на основании имеющихся в литературе описаний контактовых известняков и доломитов (фиг. 69). Проведя из точки CaO лучи L_1 и L_2 , можно сделать следующие заключения о расположении эквипотенциальных линий кальция, а следовательно, и о порядке карбонатизации. Линия наиболее высокого потенциала кальция должна совпадать с коннодой ларнит — периклаз. При некотором повышении давления углекислоты эта ассоциация становится неустойчивой и замещается ассоциацией кальцит + мервинит. Далее возможны две реакции, последовательность которых не определяется данным методом, но устанавливается по геологическим данным. Сначала становится неустойчив парагенезис мервинита с периклазом, вместо которого выявляется парагенезис кальцита с монтichelлитом. При переходе к более глубинным условиям становится неустойчив ларнит, за счет которого образуется кальцит с волластонитом. При дальнейшем возрастании давления углекислоты должно произойти разложение мервинита ($\text{мервинит} + \text{CO}_2 = \text{кальцит} + \text{диопсид}$). После этого может произойти разложение либо монтichelлита, либо волластонита. Геологические данные по парагенезисам контактовых мраморов указывают, что в контактах, в которых присутствует монтichelлит, волластонит всегда возможен (в известковых, менее магниезиальных участках), тогда как во многих месторождениях с волластонитом вместо монтichelлита устойчива ассоциация кальцита с диопсидом и форстеритом. Отсюда заключаем, что монтichelлит обладает более высоким потенциалом кальция, чем волластонит, так как сначала происходит реакция монтichelлит + $\text{CO}_2 = \text{кальцит} + \text{диопсид} + \text{форстерит}$, а уже при более высоком давлении углекислоты — реакция волластонит + $\text{CO}_2 = \text{кальцит} + \text{кварц}$. После разложения монтichelлита и до разложения волластонита за счет карбонатизации периклаза образуется доломит: периклаз + кальцит + $\text{CO}_2 = \text{доломит}$ (ассоциация, обусловленная понижением потенциала магния в карбонате). Таким образом, увеличение глубинности метаморфизма приводит к тому, что поле парагенезисов карбонатов постепенно возрастает. Таким методом на основании диаграмм состав — парагенезис систем $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ мною были выделены минералогические признаки фаций различной глубинности для высокотемпературных контактов (Коржинский, 1937, 1940). Несколько позже аналогичный метод был применен Н. Боуэном (Bowen, 1940) при рассмотрении прогрессивного метаморфизма карбонатных пород.

В качестве другого примера рассмотрим часть представленной на фиг. 57 системы кальцитсодержащих высокотемпературных пород Алдано-Слюдянского гранито-гнейсового комплекса: систему $\text{SiO}_2 - \text{AlO}_{1/2} - \text{Na}_2\text{O}$ при избытке CaCO_3 и вполне подвижном CO_2 (Коржинский, 1945). Точку чистого компонента Na_2O сделаем

бесконечно удаленной (кверху) точкой, вследствие чего совокупность лучей, проведенных из точки компонента Na_2O , превратилась в совокупность вертикальных прямых (параллельных оси ординат, фиг. 70). Это имеет то преимущество, что движение любой точки состава кверху обозначает обогащение компонентом Na_2O при постоянном соотношении остальных двух компонентов. В данной фации устойчивыми минералами этой системы являются кварц,

Фиг. 70. Эквипотенциальные линии для окиси натрия в системе $\text{SiO}_2 - 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ при избытке кальцита; гранулитовая фация архея Восточной Сибири

Аб — альбит; *Ан* — анортит; *Кв* — кварц; *Кор* — корунд; *Лаз* — лазурит; *Не* — нефелин



плаггиоклазы от альбита до анортита, корунд и нефелин (при подвижности Cl , SO_3 , S вместо нефелина могут образоваться гаюин, лазурит, а вместо плаггиоклазов — скаполиты). Нефелин, как мы видели (см. фиг. 57), ассоциирует в этой фации с плаггиоклазами любого состава, вплоть до анортита, вследствие чего (в присутствии кальцита) ассоциация корунда с более кислыми плаггиоклазами, чем анортит, исключается. Применяя метод построения эквипотенциальных линий для окиси натрия, видим, что с повышением потенциала натрия конноды нефелин — плаггиоклаз и кварц — плаггиоклаз должны занимать на диаграмме фиг. 70 все более высокое положение, т. е. плаггиоклаз в этих ассоциациях должен все более обогащаться альбитовой молекулой. В соответствии с наблюдениями над метасоматическими породами, при образовании которых натрий был вполне подвижен, состав плаггиоклаза в ассоциации с кварцем и с нефелином показан на фиг. 70 разным для одной и той же эквипотенциальной линии. Это возможно благодаря тому, что потенциал натрия в плаггиоклазе зависит от содержания в нем не только альбитовой молекулы, но и кремнезема, хотя действительная переменность состава в отношении содержания кремнезема может быть и очень незначительной: на фиг. 70 она изображена для ясности в преувеличенном виде. Диаграмма показывает, как могут изменяться ассоциации минералов в мраморе в зависимости от потенциала натрия. При низком потенциале натрия нефелин и наиболее кислые плаггиоклазы в присутствии кальцита неустойчивы. Кварц здесь может ассоциировать со средним по составу плаггиоклазом. При процессах десиликации (в биметасоматических оторочках между пегматитом и доломитом) плаггиоклаз превращается во все более основной, вплоть до анортита, после чего за счет глинозема анортита может развиваться корунд. При высоком потенциале натрия кварц может ассоциировать с оли-

гоклаз-альбитом, несмотря на присутствие кальцита. При десиликации олигоклаз-альбит может несколько повысить свою основность, после чего будет замещаться нефелином (или лазуритом). Основные плагиоклазы в этих условиях неустойчивы.

Выводы относительно расположения эквипотенциальных линий на диаграммах состав — парагенезис по рассмотренному здесь методу совершенно надежны, если исходная диаграмма действительно дает однозначную связь между химическим и минеральным составом при данных внешних условиях, т. е. при постоянной температуре и давлении и постоянных потенциалах вполне подвижных компонентов.

Если вместо трехкомпонентной диаграммы состав — парагенезис имеется четырехкомпонентная пространственная модель, то посредством проведения лучей из точки одного из компонентов можно установить расположение в модели эквипотенциальных поверхностей для этого компонента.

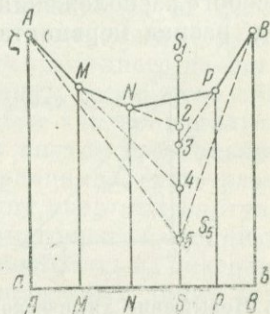
ПОСТЕПЕННОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ТРИАНГУЛЯЦИИ НА ДИАГРАММЕ СОСТАВ — ПАРАГЕНЕЗИС

С изменением внешних условий диаграмма состав — парагенезис должна изменяться. При постепенном изменении внешних условий диаграмма изменяется постепенно. При этом количественные изменения составов равновесных минералов могут происходить одновременно по всей диаграмме, но качественные изменения с появлением новых минералов и с реакциями между минералами, приводящими к появлению новых коннод, секущих старые, — эти реакции в общем случае должны происходить поочередно, чем и обусловлена постепенность изменения диаграммы. Особенно интересны закономерности изменения триангуляции диаграммы состав — парагенезис в том случае, когда отдельные минералы содержат компоненты, потенциал которых сильно изменяется с изменением внешних условий.

Пусть в системе ab один из возможных минералов S содержит кроме компонентов a и b также вполне подвижный компонент c , отсутствующий в других минералах системы. Изотермо-изобарический потенциал системы с подвижными компонентами складывается по правилу смещения из потенциалов одних инертных компонентов [см. выше стр. 41, уравнение (32)], так что для минерала S имеем: $\xi = N_a / (N_a + N_b) \cdot \mu_a + N_b / (N_a + N_b) \cdot \mu_b$. Вместе с тем потенциал минерала S (при постоянных температуре и давлении) при возрастании потенциала вполне подвижного компонента должен уменьшаться: $\partial \xi / \partial \mu_c = -N_c / (N_a + N_b)$ [см. стр. 46, уравнение (36)]. Величины мольных потенциалов системы с двумя виртуальными компонентами a и b в зависимости от состава в отношении a и b при определенных внешних условиях представлены на диаграмме фиг. 71. Пусть первоначально мольный по-

тенциал для минерала S настолько высок (см. фиг. 71, точка 1), что этот минерал неустойчив, а устойчивы в порядке убывания компонента a минералы A, M, N, P, B . Пусть теперь внешние условия изменяются: при постоянной температуре возрастает химический потенциал вполне подвижного компонента c , что вызывает понижение мольного потенциала ζ_S для минерала S , содержащего этот компонент. Когда ζ_S опустится на фиг. 71 ниже конноды NP , то

Фиг. 71. Повышение химического потенциала вполне подвижного компонента c , содержащегося только в минерале S , понижает его потенциал в отношении инертных компонентов a и b , что вызывает изменение парагенетических отношений в системе $a - b$

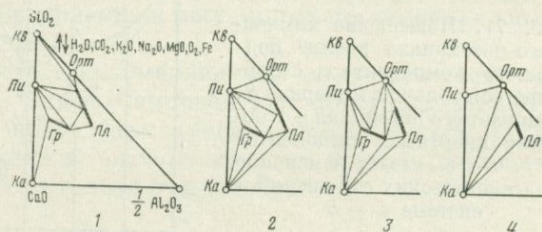


вместо ассоциации $N + P$ станет устойчив минерал S , и ряд устойчивых минералов (перечисленных опять в порядке понижения содержания a) получит следующий вид: A, M, N, S, P, B . При дальнейшем возрастании μ_c , когда точка ζ_S опустится ниже точки 2 (см. фиг. 71), минерал N станет неустойчивым и будет распадаться на смесь минералов M и S с понижением величины потенциала. Ряд устойчивых минералов при этом получит вид: A, M, S, P, B . При дальнейшем опускании ζ_S ниже точки 3 (см. фиг. 71) станет неустойчивым минерал P , так как реакция $P \rightarrow S + B$ будет сопровождаться понижением потенциала. Ряд устойчивых минералов получит вид: A, M, S, B . Наконец, при опускании ζ_S ниже точки 4, например до точки 5, неустойчивым станет и минерал M , а устойчивым будет ряд минералов: A, S, B . Линия потенциалов для устойчивых состояний системы в этом случае проведена на фиг. 71 пунктиром: $A - S_5 - B$.

Рассмотренный случай показывает, что при постепенном повышении химического потенциала вполне подвижного компонента, содержащегося только в одном минерале данной системы, устойчивость этого минерала возрастает, и область составов, в которой он образуется, возрастает посредством ряда реакций, каждая из которых увеличивает поле парагенезисов данного минерала за счет поля одного из остальных минералов.

В системе с тремя виртуальными инертными компонентами повышение химического потенциала вполне подвижного компонента, содержащегося только в одном минерале, точно так же приводит к цепи реакций, каждая из которых увеличивает поле парагенезисов этого минерала в общем случае только на одно треугольное поле.

При помощи метода эквипотенциальных линий уже рассмотрен случай, когда возрастание потенциала вполне подвижной CO_2 вызвало постепенное возрастание поля парагенезисов кальцита как минерала, содержащего CO_2 (см. фиг. 69). Тот же результат можно было бы получить и без проведения лучей L_1 и L_2 (см. фиг. 69), применяя лишь правило постепенного возрастания поля парагенезисов кальцита, по одному треугольнику. Только вследствие особого расположения состава мервинита на линии кальцит — диопсид распад мервинита ведет к увеличению поля кальцита



Фиг. 72. Повышение химического потенциала окиси калия вызывает изменение диаграммы состав — парагенезис скарновых пород: возрастает поле парагенезисов с участием ортоклаза в последовательности 1, 2, 3, 4

сразу на два треугольника (ассоциации кальцита с волластонитом и диопсидом и кальцита с диопсидом и монтичеллитом становятся устойчивы одновременно вместо первоначальных парагенезисов волластонит — диопсид — мервинит и диопсид — мервинит + монтичеллит).

Возьмем теперь пример, когда точка состава минерала, поле парагенезисов которого должно возрастать, не лежит в углу треугольника составов. Диаграмма фиг. 72, 1 дает соотношение между химическим и минеральным составом для скарных контактов Турьинских медных рудников (Коржинский, 1948). Ряд компонентов, расположенных рядом с треугольником состава (см. фиг. 72, 1), в этой фации вполне подвижен. Каковы должны быть изменения этой диаграммы состав — парагенезис при постепенном возрастании химического потенциала одного из вполне подвижных компонентов, например калия, при постоянстве остальных внешних условий? Калий входит в состав только одного минерала диаграммы — ортоклаза, поэтому повышение потенциала калия (в просачивающихся через горные породы растворах) должно привести к возрастанию поля парагенезисов ортоклаза. Ряд диаграмм фиг. 72 (1—4) с теми же виртуальными компонентами дает главные моменты в последовательности этого изменения. Если первоначально ортоклаз ассоциировал только с кварцем и плагиоклазом (см. фиг. 72, 1), то по мере повышения химического потенциала калия он становится устойчивым также в ассоциации с клинопироксеном (см. фиг. 72, 2), затем с гранатом (см. фиг. 72, 3) и, наконец, с кальцитом (см. фиг. 72, 4). Непрерывно возрастает ос-

новность плагиоклаза, с которым может ассоциировать ортоклаз. И действительно, в то время как парагенезисы минералов, представленные на фиг. 72, 1, типичны для контактов изверженных пород, бедных калием (кварцевые диориты), в контактах пород гранодиоритового состава обычны парагенезисы типа изображенных на фиг. 72, 2, а в контактах таких калиевых пород, как сиениты, появляются парагенезисы типа, представленного на фиг. 72, 3, и в исключительных случаях (оспенные магнетитовые руды горы Благодать) даже парагенезисы типа, изображенного на фиг. 72, 4.

Поскольку любые три точки диаграммы состава, не лежащие на одной прямой, могут рассматриваться как координатные, то расположение точки состава минерала внутри треугольника составов или в его углу не составляет принципиального различия. В последнем примере можно было группу инертных виртуальных компонентов, слагающих ортоклаз, рассматривать как один составной компонент и по отношению к нему построить на диаграмме состав — парагенезис систему эквипотенциальных линий (при помощи лучей из точки ортоклаза). Повышение химического потенциала калия равносильно понижению потенциалов виртуальных инертных компонентов в ортоклазе и поэтому приводит к тому, что с ортоклазом ассоциируют минералы со все более низкими потенциалом и содержанием компонента, объединяющего инертные компоненты ортоклаза. Отсюда видно, что метод эквипотенциальных линий и правило постепенности в расширении парагенетических полей минералов при изменении внешних условий тесно связаны между собой.

Заметим, что изменение химического потенциала вполне подвижного компонента не может изменить термодинамический потенциал тех минералов, которые не содержат этого компонента, а потому не может изменить равновесных соотношений и расположения коннод между минералами, не содержащими данного подвижного компонента.

ДИАГРАММЫ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Равнозначность диаграмм химических потенциалов с диаграммами логарифмов активностей или фугитивностей

В анализе парагенезисов минералов широко применяются диаграммы зависимости минерального состава от химических потенциалов, активностей или фугитивностей двух компонентов. Эти диаграммы особенно полезны, когда нужно выяснить зависимость состояния системы от режима двух ее наиболее подвижных компонентов. Но в некоторых случаях целесообразно и формальное выделение химических потенциалов двух компонентов в качестве координат диаграммы состояния системы для изображения на плос-

кости диаграммы парагенетических соотношений в многокомпонентной системе.

Величина химического потенциала μ_i компонента выражается через его активность α_i и фугитивность f_i следующим образом:

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{T,p} + RT \ln \alpha_i = (\mu_i^0)_p + RT \ln f_i \quad (2)$$

Числовые величины здесь зависят от условных стандартных состояний. Для активности за стандартное состояние обычно принимается состояние чистого кристаллического вещества или единичная молярная концентрация при данной температуре и данном давлении. В этом состоянии принимается $\alpha_i = 1$ и, следовательно, $\mu_i = (\mu_i^0)_{T,p}$. Для фугитивности за стандартное принимается состояние идеального газа при давлении $p = 1 \text{ атм}$, когда, следовательно, $f_i = 1$; $\mu_i = (\mu_i^0)_p$. Числовое значение химических потенциалов μ_i^0 , в свою очередь, зависит от стандартных состояний, устанавливаемых для расчета свободных энергий образования этих компонентов. Обычно нулевое значение химических потенциалов (свободных энергий) приписывается элементам в свойственных им при 25° С состояниях. В таком случае химические потенциалы всех окислов и других устойчивых соединений отрицательны. При понижении активности или фугитивности компонента его химический потенциал стремится к минус бесконечности. Таким образом, химический потенциал — величина менее наглядная, чем активность, приближенно отображающая концентрацию, или фугитивность, приближенно отображающая парциальное давление пара компонента.

Если имеются термодинамические константы, позволяющие рассчитать числовые значения активностей или фугитивностей компонентов в растворе или в газовой фазе при реакциях минералообразования, то, конечно, предпочтительнее пользоваться диаграммами логарифмов активностей или фугитивностей этих компонентов. Методы построения таких количественных диаграмм подробно освещены в известной монографии (Garrels, Christ, 1965), и нет надобности на этом останавливаться. Однако для большинства минеральных реакций числовые данные отсутствуют, и приходится удовлетворяться качественной диаграммой состояния, отражающей лишь топологию природных систем. Использование активностей или фугитивностей компонентов здесь теряет свои преимущества, тем более, что форма, в которой удобно брать компоненты реакций, может сильно отличаться от формы, в которой вещества реально находятся в растворе или газе.

Если отвлечься от количественного значения координат, то диаграммы химических потенциалов ничем не будут отличаться от диаграмм логарифмов активностей или фугитивностей. Действительно, из выражения (2) следует:

$$\left(\frac{d\mu_i}{d\mu_j} \right)_{p,T} = \frac{d \ln \alpha_i}{d \ln \alpha_j} = \frac{d \ln f_i}{d \ln f_j} \quad (3)$$

т. е. наклоны линий моновариантных равновесий на диаграммах химических потенциалов компонентов не отличаются от их наклона на диаграммах логарифмов активностей или фугитивностей компонентов.

При рассмотрении термодинамических соотношений химические потенциалы имеют то преимущество, что они более непосредственно, чем активности или фугитивности, связаны с основными формулами термодинамики. Поэтому мы в дальнейшем будем говорить в основном о диаграммах химических потенциалов. При этом следует иметь в виду, что эти качественные диаграммы совершенно не изменятся, если химические потенциалы двух виртуальных подвижных компонентов заменены логарифмами их активностей или фугитивностей.

Если по осям диаграммы будем откладывать активности или фугитивности компонентов вместо их логарифмов, то это внесет ненужные усложнения, так как все линии равновесия реакций между минералами постоянного состава (с участием обоих подвижных компонентов) вместо прямых становятся параболическими кривыми.

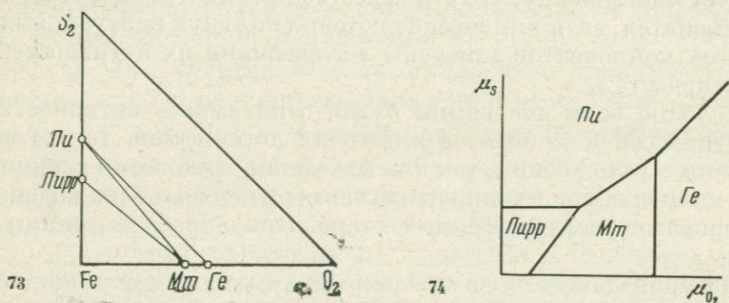
На приводимых ниже диаграммах химических потенциалов безусловны только наклоны линий моновариантного равновесия и взаимное расположение точек неинвариантного равновесия, тогда как величина координат неинвариантных точек и разностей этих координат для разных точек условна, т. е. диаграммы эти безмасштабны и только топологически верны.

Простейший пример диаграммы химических потенциалов трехкомпонентной системы

В качестве простейшего примера рассмотрим систему $\text{Fe} - \text{O}_2 - \text{S}_2$ (Коржинский, 1948) с магнетитом Fe_3O_4 , гематитом Fe_2O_3 , пирротинном FeS и пиритом FeS_2 . Диаграмма фиг. 73 дает соотношение между химическим и минеральным составом в этой системе с характерным парагенезисом магнетита с пиритом при неустойчивости ассоциации пирротина с гематитом. Но в громадном большинстве случаев в одно время возникает только один из этих минералов, что указывает на вполне подвижное поведение двух из трех этих компонентов. Геологические наблюдения над парагенезисами не оставляют сомнения в том, что при образовании руд особенно подвижна сера, в меньшей степени — кислород, которые могут приноситься и уноситься растворами, в то время как железо обнаруживает значительную инертность. Поэтому во многих случаях можно рассматривать нашу трехкомпонентную систему как сложную одним инертным компонентом — железом и двумя вполне подвижными — кислородом и серой. Состояние такой системы в зависимости от химических потенциалов кислорода и серы иллюстрируется диаграммой фиг. 74, которую нетрудно построить

исходя из диаграммы состав — парагенезис, изображенной на фиг. 73.

Действительно, в трехкомпонентной системе при постоянных T и p ассоциация трех минералов, согласно правилу фаз, инвариантна, т. е. ей соответствует вполне определенная величина каждого химического потенциала, в частности μ_{O_2} и μ_{S_2} , т. е. определенная точка на диаграмме фиг. 74. Таких тройных точек на нашей диаграмме будет две — для тройных ассоциаций $Пирр + Мт + Пи$ и $Мт + Ге + Пи$. От каждой тройной точки отходят три



Фиг. 73. Диаграмма состав — парагенезис системы $Fe - O_2 - S_2$

Фиг. 74. Диаграмма химических потенциалов серы и кислорода для минералов железа, выведенная на основе диаграммы состав — парагенезис (см. фиг. 73)

прямыми, соответствующих устойчивости двухминеральных ассоциаций, которые, по правилу фаз, моновариантны (при постоянных p и T). Направление этих моновариантных линий можно получить, если составить реакции превращения одних минералов данной системы в другие при условии сохранения содержания инертного компонента — железа и с участием вполне подвижных компонентов. Так, например, из реакции: $Fe_3O_4 (Mт) + 3S_2 = 3FeS_2 (Пи) + 2O_2$, согласно закону действующих масс [см. стр. 48, уравнение (45)], получаем: $3\mu_{S_2} - 2\mu_{O_2} = \text{const}$. Дифференцируя это равенство, имеем: $d\mu_{S_2}/d\mu_{O_2} = 2/3$, что и дает тангенс угла наклона линии двухминерального равновесия $Мт + Пи$ на диаграмме фиг. 74. Аналогично, исходя из уравнений реакций превращения минералов, получаем и наклоны всех остальных моновариантных линий.

Полученная диаграмма наглядно показывает характер зависимости рудного минерала от режима кислорода и серы. Так, необходимым условием образования пирротина являются низкие потенциалы не только серы, но и кислорода.

Если изменение температуры и общего давления не меняет диаграмму состав — парагенезис, то общее строение диаграммы химических потенциалов и наклон линий на ней тоже не изменяются,

но должно произойти некоторое параллельное смещение этих линий, причем могут измениться расстояния между тройными точками.

В настоящее время для данной минеральной системы Fe — O₂ — S₂ составлены для разных температур количественные диаграммы с координатами p_{O₂} — p_{S₂} (Holland, 1959; Garrels, Christ, 1965).

ПОВЕРХНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ И ЕЕ ПРОЕКЦИИ

Рассмотрим систему из трех инертных компонентов a , b , c при постоянных внешних условиях, т. е. постоянных температуре, общем давлении и химических потенциалах вполне подвижных компонентов. Возьмем три взаимно перпендикулярные координатные оси в пространстве, по которым будем откладывать величину химических потенциалов данных инертных компонентов μ_a , μ_b , μ_c . Согласно правилу фаз, при наличии только одного минерала наша система имеет две степени свободы (при постоянных внешних условиях), т. е. каждому минералу соответствует некоторая поверхность химических потенциалов. Двухминеральные ассоциации моновариантны, т. е. им соответствуют линии пересечения двух мономинеральных поверхностей химических потенциалов. Трехминеральные ассоциации нонвариантны: каждой такой ассоциации соответствует точка пересечения трех мономинеральных поверхностей. Таким образом, трехкомпонентной системе при постоянных внешних условиях соответствует некоторая поверхность химических потенциалов (в системе координат $\mu_a - \mu_b - \mu_c$), которая складывается из поверхностей потенциалов отдельных минералов, линий и точек их пересечения.

Пусть a^M , b^M , c^M означают мольные количества компонентов a , b , c , входящих в состав минерала M ; μ_a , μ_b , μ_c — химические потенциалы компонентов минерала; G^M — изотермо-изобарический потенциал минерала M , равный:

$$G^M = a^M \mu_a + b^M \mu_b + c^M \mu_c, \quad (4)$$

причем, согласно уравнению (25) (стр. 41), при постоянных внешних условиях T и p :

$$dG^M = \mu_a da^M + \mu_b db^M + \mu_c dc^M. \quad (5)$$

Дифференцируя (4) и вычитая (5), получим:

$$a^M d\mu_a + b^M d\mu_b + c^M d\mu_c = 0, \quad (6)$$

что представляет уравнение поверхности химических потенциалов минерала M в дифференциальной форме.

Для минерала постоянного состава (a^M , b^M , c^M постоянны), согласно (6), поверхность химических потенциалов должна быть

плоской. Для минералов переменного состава она вообще кривая.

Уравнение линии пересечения поверхностей потенциалов двух минералов M и N , имеющих уравнения:

$$\begin{aligned} a^M d\mu_a + b^M d\mu_b + c^M d\mu_c &= 0, \\ a^N d\mu_a + b^N d\mu_b + c^N d\mu_c &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

согласно формулам дифференциальной геометрии, имеет следующий вид:

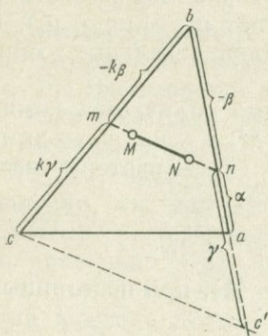
$$\begin{aligned} d\mu_a : d\mu_b : d\mu_c &= (b^M c^N - b^N c^M) : -(a^M c^N - a^N c^M) : (a^M b^N - a^N b^M) = \\ &= \alpha : \beta : \gamma. \end{aligned} \quad (8)$$

Коэффициенты α , β , γ получаются при раскрытии следующего определителя — детерминанта (о свойствах определителей см. стр. 183):

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ a^M & b^M & c^M \\ a^N & b^N & c^N \end{vmatrix} = \alpha a + \beta b + \gamma c = 0, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= b^M c^N - b^N c^M; & \beta &= -(a^M c^N - a^N c^M); \\ \gamma &= a^M b^N - a^N b^M, \end{aligned}$$

α , β , γ представляют миноры при раскрытии определителя (9) по верхней строке. Этот определитель дает уравнение конноды, проходящей через точки состава минералов M и N , отнесенное либо к



Фиг. 75. Графический метод нахождения отрезков, пропорциональных коэффициентам $\alpha : \beta : \gamma$ в уравнении $d\mu_a : d\mu_b : d\mu_c = \alpha : \beta : \gamma$ для ассоциации двух минералов M и N трехкомпонентной системы $a - b - c$

барицентрической диаграмме состава abc (фиг. 75), либо к пространственной системе декартовых координат $0 - a$, $0 - b$, $0 - c$.

Действительно, легко убедиться в том, что уравнение (8), во-первых, представляет уравнение линии и, во-вторых, линии, являющейся пересечением поверхностей (7). Первое видно из того, что в выражении (8) три переменные $d\mu_a$, $d\mu_b$, $d\mu_c$ связаны между собой и с тремя постоянными α , β , γ двумя независимыми уравнениями: $d\mu_a : d\mu_b = \alpha : \beta$; $d\mu_b : d\mu_c = \beta : \gamma$, т. е. остается одна степень

свободы, что и соответствует линии. Второе видно из совместимости уравнения (8) с обоими уравнениями (7). В самом деле, подставляя в уравнение (7) вместо $d\mu_a$, $d\mu_b$, $d\mu_c$ пропорциональные им согласно (8) числа α , β , γ и сравнивая с (9), получим:

$$a^M d\mu_a + b^M d\mu_b + c^M d\mu_c = a^M \alpha + b^M \beta + c^M \gamma = \begin{vmatrix} a^M & b^M & c^M \\ a^M & b^M & c^M \\ a^N & b^N & c^N \end{vmatrix} = 0,$$

$$a^N \alpha + b^N \beta + c^N \gamma = \begin{vmatrix} a^N & b^N & c^N \\ a^M & b^M & c^M \\ a^N & b^N & c^N \end{vmatrix} = 0$$

(оба определителя оказываются равными нулю, поскольку каждый из них содержит по две одинаковые строки). Замечу, что данный мною ранее вывод уравнения (8) при помощи закона действующих масс (Коржинский, 1944, стр. 67), быть может, имеет преимущество большей наглядности.

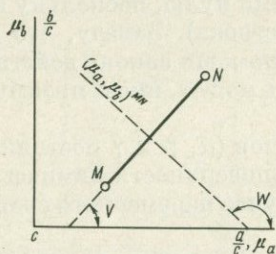
При постоянстве составов минералов (α , β и γ постоянны) линия двухминеральной ассоциации на поверхности химических потенциалов будет прямой, а в общем случае переменного состава минералов — кривой.

Поверхность химических потенциалов трехкомпонентной системы можно представить в проекциях на плоскости. Так, например, при построении проекции $\mu_a - \mu_b$ пользуемся частным соотношением уравнения (8): $d\mu_a : d\mu_b = \alpha : \beta$. На проекции, как и на самой поверхности, каждому минералу соответствует поле; двухминеральной ассоциации — линия, а трехминеральной — точка. Далее рассмотрим такие проекции подробнее. Представленная на фиг. 74 диаграмма $\mu_O - \mu_S$ системы Fe — O — S является только одной из трех возможных проекций поверхности химических потенциалов этой системы. Каждой точке проекции $\mu_a - \mu_b$ соответствует совершенно определенная величина химического потенциала μ_c третьего компонента, конечно, различная для разных точек.

В некоторых случаях для облегчения вычисления коэффициентов α , β , γ полезно пользоваться графическим методом. Пусть в треугольнике состава a , b , c (см. фиг. 75) нанесены составы минералов M и N . Уравнение конноды MN имеет вид определителя (9), так как этот определитель превращается в нуль при замене переменных a , b , c и на a^M , b^M , c^M и на a^N , b^N , c^N , т. е. это есть уравнение прямой, проходящей через точки составов M и N . Проведем на фиг. 75 эту конноду MN и продолжим ее до пересечения с двумя сторонами треугольника составов. Для точки пересечения конноды MN со стороной ab имеем $c = 0$, и, следовательно, (9) дает: $\alpha a + \beta b = 0$ или $\alpha/\beta = -b/a$. Согласно правилу рычага, для двухкомпонентного состава, изображаемого точкой n , отношение

содержаний компонентов b/a выразится отношением отрезков $\overline{na}/\overline{nb}$. Следовательно, $\alpha/\beta = -b/a = -\overline{na}/\overline{nb}$. Аналогично точка m пересечения конноды MN со стороны bc даст отношение отрезков $\overline{mb}/\overline{mc} = c/b = -\beta/\gamma$. Спроектировав при помощи параллельных прямых $cc' \parallel MN$ отрезки \overline{mb} и \overline{mc} на сторону ab , получим на этой стороне три отрезка, пропорциональные α, β, γ ($\overline{na}: \overline{nb}: \overline{nc}' = \alpha: \beta: \gamma$). При этом отрезки, находящиеся по разные стороны от n , имеют разный знак, так что если на фиг. 75 длины отрезков \overline{na} и \overline{nc}' считать положительными, то \overline{nb} надо считать отрицательным.

Эти соотношения еще более упрощаются, если исходная диаграмма состав — парагенезис построена по методу концентрационных диаграмм, т. е. по осям координат откладывают отношения содержаний компонентов a и b к постоянному количеству третьего



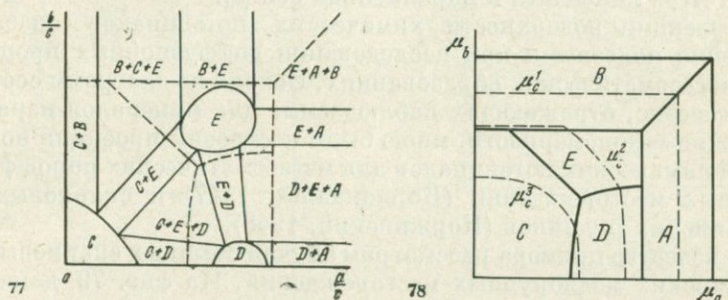
Фиг. 76. Взаимная перпендикулярность конноды смеси минералов $M + N$ на концентрационной диаграмме $a/c - b/c$ и соответствующей двухминеральной линии на проекции поверхности химических потенциалов $\mu_a - \mu_b$

компонента c (фиг. 76). При таком методе точки чистых компонентов a и b становятся бесконечно удаленными точками координатных осей. Представим себе, что на фиг. 76 наложены друг на друга две диаграммы: 1) концентрационная диаграмма составов с отложением по оси абсцисс a/c и по оси ординат b/c ; 2) проекция поверхности химических потенциалов трехкомпонентной системы abc с отложением по оси абсцисс μ_a , а по оси ординат μ_b . В таком случае оказывается, что проекция двухминеральной линии поверхности химических потенциалов перпендикулярна к соответствующей конноде концентрационной диаграммы составов.

Действительно, пусть на концентрационной диаграмме составов (см. фиг. 76) точки M и N представляют составы минералов, причем коннода MN образует с осью абсцисс угол v , так что $\operatorname{tg} v = \Delta \frac{b}{c} / \Delta \frac{a}{c} = \frac{\Delta b}{\Delta a}$, где Δ — знак приращения при переходе от минерала M к минералу N . Вместе с тем из уравнения конноды (9), которое должно в данном случае удовлетворять точкам состава минералов M и N , следует: $\alpha a^M + \beta b^M + \gamma c^M = 0$ и $\alpha a^N + \beta b^N + \gamma c^N = 0$, откуда $\alpha \Delta (a/c) + \beta \Delta (b/c) = 0$ или $\Delta b / \Delta a = -\alpha/\beta$, т. е. $\operatorname{tg} v = \Delta b / \Delta a = -\alpha/\beta$. С другой стороны, на проекции $\mu_a - \mu_b$ поверхности химических потенциалов для $\operatorname{tg} w$ — тангенса угла наклона w двухминеральной линии MN к оси μ_a из уравнения (8) имеем: $\operatorname{tg} w = d\mu_b/d\mu_a = \beta/\alpha$, а следовательно, $\operatorname{tg} w = \beta/\alpha =$

$= -1/\operatorname{tg} v$ или $w = v \pm 90^\circ$, что и указывает на взаимную перпендикулярность рассматриваемых двух линий.

В качестве примера приводим концентрационную диаграмму состав — парагенезис (фиг. 77), на которой пунктиром намечены направления двухминеральных линий в проекции поверхности химических потенциалов, если по оси составов a/c откладывать μ_a , а по оси b/c — μ_b . Направления этих линий проведены согласно



Фиг. 77. Концентрационная диаграмма состав — парагенезис a/c — b/c с минералами переменного состава C , D , E

Фиг. 78. Проекция μ_a — μ_b поверхности химических потенциалов, соответствующая диаграмме состав — парагенезис (см. фиг. 77).

полученному правилу так, что они перпендикулярны соответствующим коннодам. Вследствие веерообразного расхождения коннод в двухминеральных областях $E + D$ и $C + D$ соответствующие двухминеральные линии на поверхности химических потенциалов криволинейны. Полученные направления линий потенциалов перенесены на отдельную диаграмму (фиг. 78), представляющую проекцию μ_a — μ_b поверхности химических потенциалов, соответствующую диаграмме состав — парагенезис фиг. 77. На фиг. 78 каждое поле соответствует одному минералу и обозначено так же, как на фиг. 77.

Кроме того, на фиг. 78 пунктиром проведены линии равных потенциалов третьего компонента c , т. е. линии $\mu_c = \text{const}$. Они представляют как бы горизонтали на проекции поверхности химических потенциалов. Направление этих эквипотенциальных линий в поле каждого минерала M может быть получено из уравнения поверхности химических потенциалов для данного минерала: $a^M d\mu_a + b^M d\mu_b + c^M d\mu_c = 0$. Для эквипотенциальной линии $d\mu_c = 0$ и поэтому:

$$d\mu_a/d\mu_b = -b^M/a^M.$$

Эквипотенциальная линия $\mu_c = \text{const}$, следовательно, перпендикулярна к вектору, проведенному на концентрационной диаграмме состава от начала координат (точка c) к точке состава минерала,

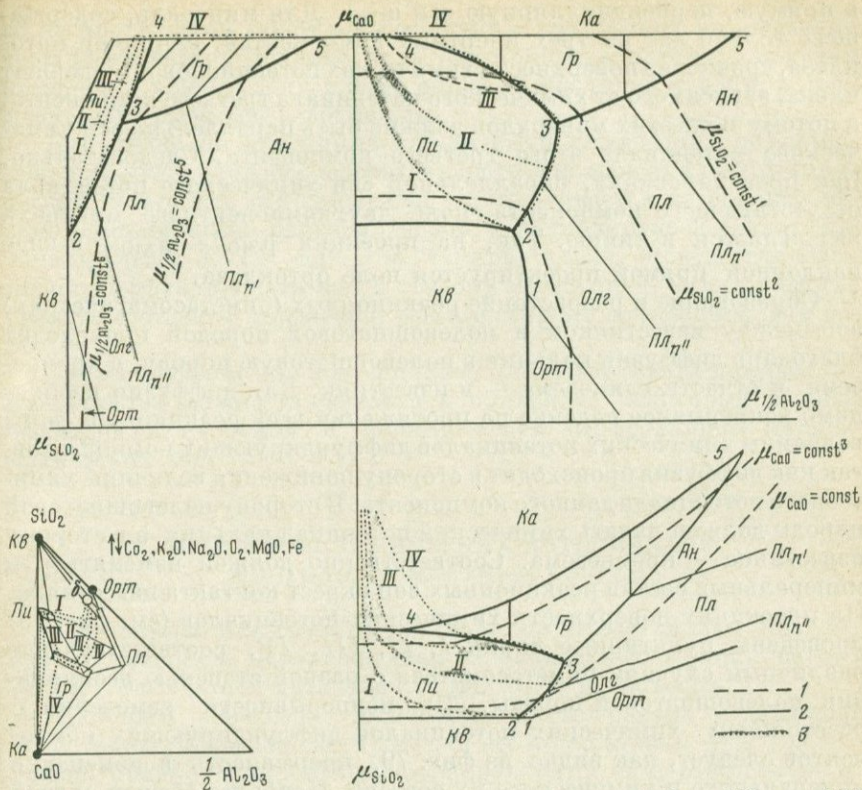
по полю которого в проекции поверхности химических потенциалов она проводится. В поле минералов переменного состава эти эквипотенциальные линии будут кривыми.

Диаграмма потенциалов (см. фиг. 78) имеет в виду случай, когда минерал *B* не содержит компонента *a*, минерал *A* — компонента *b*, но оба могут содержать компонент *c*. Поэтому поверхность химических потенциалов для минерала *B* линейчатая и параллельна оси μ_a , а для *A* — линейчатая и параллельна оси μ_b .

Проекция поверхности химических потенциалов оказались особенно полезными при исследовании диффузионных процессов в биметасоматических образованиях. Исходя из диаграмм состав — парагенезис, отражающих наблюдаемые для минералов парагенетические закономерности, мною были построены проекции поверхности химических потенциалов для метасоматических пород флогопитовых месторождений (Коржинский, 1947) и скарновых зон Турьинских рудников (Коржинский, 1948).

В качестве примера рассмотрим случай обычных скарновых зон Турьинских меднорудных месторождений. На фиг. 79 дана диаграмма состав — парагенезис $\text{CaO} - \text{AlO}_{3/2} - \text{SiO}_2$ для метасоматических пород скарновых зон этого месторождения и три проекции поверхности химических потенциалов $\mu_{\text{AlO}_{3/2}} - \mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{SiO}_2}$, выведенные из этой диаграммы. Компоненты CO_2 , K_2O , Na_2O , O_2 , MgO , Fe , входящие в состав минералов системы, вполне подвижны, и их химические потенциалы приняты постоянными. Устойчивость потенциалов более подвижных компонентов здесь объясняется тем, что реакционное взаимодействие контактирующих пород с диффузией компонентов возможно лишь в зонах фильтрации растворов, чем и обеспечивается постоянство концентрации в них более подвижных компонентов.

Построение проекций проводилось при помощи изложенного выше графического метода рассечения сторон треугольника составов коннодами (см. фиг. 75). В частности, на основе этого метода проведены и линии одинакового состава для минералов моновариантного переменного состава — плагиоклазов и гранатов. В плагиоклазах переменное соотношение альбитовой и анортитовой молекул, в гранатах — гроссуляровой и андрадитовой. Если представить эти ряды прерывными, то конноды, соединяющие составы соседних членов ряда, будут направлены вдоль ряда. Пользуясь этим, можно использовать направление ряда как направление коннод для построения направления линии равновесия двух ближайших составов на проекции поверхности химических потенциалов. Эти линии и будут линиями равного состава. Для минералов строго моновариантного состава (двухкомпонентные изоморфные ряды) линии равных составов должны быть прямыми. Эти линии показаны на полях плагиоклаза и граната (см. фиг. 79) тонкими сплошными линиями. На каждой проекции пунктирными линиями даны направления эквипотенциальных линий третьего компонента, служащие горизонталями на проекции поверхности.



Фиг. 79. Диаграмма состав — парагенезис системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при вполне подвижных H_2O , CO_2 , K_2O , Na_2O , O_2 , MgO , Fe для скарновых зон Турьинских медных рудников и соответствующая ей поверхность химических потенциалов, данная в трех проекциях $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{SiO}_2}$

1—5 — тройные точки поверхности потенциалов. 1 — направления эквипотенциальных линий для третьего компонента, играющие роль горизонтальной поверхности химических потенциалов; 2 — определенное соотношение двух основных изоморфных компонентов минерала переменного состава; 3 (I — IV) — биметасоматоз с различной десиликацией полевошатовой породы.

Ан — анортит; Гр — гранат; Ка — кальцит; Кв — кварц; Олз — олигоклаз; Опт — ортоклаз; Пц — широксен диопсид-геденбергит-авгитовой области составов; Пл — плагио-
клаз

Следует еще остановиться на поверхностях потенциалов одно- и двухкомпонентных минералов. Кварц состоит из одного кремнезема. Поэтому уравнение поверхности потенциалов для него имеет вид: $\mu_{\text{SiO}_2} = \text{const}$ или $d\mu_{\text{SiO}_2} = 0$. Это будет плоскость, перпендикулярная координатной оси μ_{SiO_2} . Точно так же поле кальцита, который из инертных компонентов системы содержит только кальций, представляет плоскость, перпендикулярную оси μ_{CaO} , и поэтому на проекциях $\mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и $\mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{SiO}_2}$ вырождается

в прямую, перпендикулярную оси μ_{CaO} . Для минерала, содержащего только два из трех инертных компонентов, например ортоклаза, уравнение поверхности химических потенциалов не содержит члена, зависящего от химического потенциала третьего компонента, а потому поле этих минералов должно быть параллельно оси химического потенциала этого третьего компонента. Следовательно, при проектировании, параллельном оси химического потенциала отсутствующего компонента, поле двухкомпонентного минерала вырождается в линию. Так, на проекции $\mu_{SiO_2} - \mu_{Al_2O_3}$ в виде наклонной прямой проектируется поле ортоклаза.

Образование и разрастание реакционных (биметасоматических) зон между известняком и полевошпатовой породой происходит благодаря диффузии кальция в полевошпатовую породу, а кремнезема и отчасти глинозема — в известняк. Для диффузии необходимо непрерывное падение на протяжении всей реакционной зоны величины химических потенциалов диффундирующих компонентов, так как диффузия происходит в сторону понижения величины химического потенциала данного компонента. В сторону полевошпатовой породы должен падать химический потенциал кальция, а в сторону известняка — кремнезема. Соответственно должен изменяться и минеральный состав реакционных зон вкrest контакта известняка. На проекциях поверхности химических потенциалов (см. фиг. 79) проведены пунктирные линии *I*, *II*, *III*, *IV*, соответствующие различным случаям биметасоматоза с разной степенью десиликации полевошпатовой породы. Из непрерывности изменения с расстоянием химических потенциалов диффундирующих компонентов следует, как видно из фиг. 79, прерывность в изменении минерального и химического их состава. Наиболее обычен случай биметасоматоза, отмеченный линией *III*, которой соответствует такая последовательность зон: 1) кварц-ортоклаз-олигоклазовая и затем кварц-диопсид-олигоклазовая околоскарновая порода, образовавшаяся за счет изменения исходной полевошпатовой породы, но еще вне зоны биметасоматоза (*I* и *2* тройные точки поверхности потенциалов, см. фиг. 79); 2) клинопироксен-плаггиоклазовая околоскарновая порода; в ней с приближением к следующей зоне плаггиоклаз постепенно становится все более основным, а пироксен обогащается глиноземом (между *2* и *3* тройными точками, см. фиг. 79); 3) клинопироксен-гранатовый скарн; с приближением к следующей зоне гранат и клинопироксен становятся все более железистыми; 4) клинопироксеновый (часто геденбергитовый) скарн; 5) мраморизованный известняк.

В пределах каждой зоны происходит постепенное изменение химического состава. Между зонами изменение химического и минерального состава прерывно, с образованием резких фронтов замещения. Если мы представим себе трехминеральную зону, например, клинопироксен-плаггиоклаз-гранатового состава, на протяжении которой (от одного бока к другому) количественный минеральный состав изменяется при постоянстве состава минералов,

то на протяжении такой зоны величины химических потенциалов всех компонентов должны быть постоянны, а потому диффузия компонентов через зону и само образование такой зоны при диффузионном процессе невозможны.

Как видно на проекциях поверхности химических потенциалов, при указанной последовательности зон максимальный химический потенциал для глинозема устанавливается на границе между клинопироксен-плагноклазовой и клинопироксен-гранатовой зонами (точка *З*, см. фиг. 79). Следовательно, отсюда глинозем может диффундировать как в сторону известняка, входя в состав граната и отчасти пироксена, так и в сторону околоскарновой породы.

Таким образом, при помощи проекций поверхности химических потенциалов можно предвидеть и объяснить некоторые важные особенности строения и парагенезисов диффузионных метасоматических зон.

ДИАГРАММЫ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Диаграммы химических потенциалов представляют частный случай диаграмм, изображающих зависимость состояний системы от двух каких-либо интенсивных факторов равновесия.

Наиболее известны диаграммы температура — давление. В системе из k компонентов каждая ассоциация из $k + 2$ фаз, согласно правилу фаз Гиббса, невариантна, и ей соответствует на диаграмме $p - T$ определенная точка. При исчезновении одной из фаз ассоциация остающихся $k + 1$ фаз становится моновариантной, т. е. ей должна соответствовать на диаграмме $p - T$ некоторая кривая, исходящая из невариантной точки. В общем случае из $k + 2$ фаз может быть получено $k + 2$ различных ассоциаций по $k + 1$ фазе, т. е. из невариантной точки должно исходить $k + 2$ моновариантных кривых, образующих один пучок, который может быть назван пучком Скрейнемакерса. Каждое поле между двумя кривыми пучка соответствует условиям температуры и давления, при которых в данной системе в устойчивой ассоциации находится не более k фаз одновременно. Для каждого поля существует однозначное соответствие между соотношением содержаний k компонентов и фазовым составом, которое может быть представлено диаграммой или моделью. Можно сказать, что каждое поле соответствует одной определенной минеральной фации.

Особенности строения диаграмм $p - T$ для многокомпонентных систем, с математической и физико-химической точек зрения, были подробно исследованы Ф. А. Скрейнемакерсом (1948). В широко известных книгах П. Ниггли (1946) метод Скрейнемакерса был изложен для геологов. Существенны также исследования Е-ан Зена (E-an Zen, 1966_{1,2}).

Для построения диаграмм температура — давление необходимо знать тепловые и объемные эффекты всех моновариантных реакций системы. Но такие эффекты известны лишь для немногих реакций, и это ограничивает возможность широкого применения диаграмм $p - T$.

При изучении минеральных парагенезисов в многокомпонентных системах большое значение имеют диаграммы, в которых по координатным осям откладываются величины химических потенциалов (либо логарифмы активностей или фугитивностей) двух компонентов системы. Поскольку химические потенциалы, подобно p и T , являются интенсивными параметрами, диаграммы химических потенциалов имеют такое же строение, как и диаграммы $p - T$. В качестве координат могут быть выбраны потенциалы любых двух компонентов, но особенно полезны диаграммы, показывающие зависимость парагенезисов от химических потенциалов тех компонентов, которые при образовании данной группы пород ведут себя вполне подвижно.

Пусть рассматриваются парагенезисы системы из k_i виртуальных инертных компонентов в зависимости от потенциалов двух вполне подвижных ее компонентов при постоянных и произвольных величинах p , T и μ других вполне подвижных компонентов. Поскольку для двух из вполне подвижных компонентов f и g допускается изменение химических потенциалов, а остальные внешние условия считаются постоянными, правило фаз получает форму: $n = k_i + 2 - r$. Отсюда максимальное число минералов равно $k_i + 2$. Каждой ассоциации с таким числом минералов, на диаграмме $\mu_f - \mu_g$ соответствует неинвариантный элемент — точка, из которой в общем случае исходит $k_i + 2$ моновариантных кривых, соответствующих каждой ассоциации $k_i + 1$ минерала. Ассоциации с числом минералов k_i дивариантны, и им соответствуют поля между моновариантными кривыми. Для каждого дивариантного поля зависимость фазового состава от соотношения инертных компонентов должна быть изображена особой диаграммой или моделью. Наиболее наглядны такие диаграммы $\mu_f - \mu_g$ при наличии в системе только трех виртуальных инертных компонентов, когда парагенезисы каждого дивариантного поля могут быть показаны в обычном треугольнике состава в зависимости от отношения трех инертных компонентов.

В системе из трех виртуальных инертных компонентов a , b , c при определенной величине химических потенциалов вполне подвижных его компонентов μ_f и μ_g и при постоянстве и произвольности других внешних условий возможна ассоциация до пяти минералов. Пусть наблюдениями установлена равновесность ассоциации пяти минералов $A + B + C + D + E$, которой на диаграмме $\mu_f - \mu_g$ отвечает определенная точка. Из этой точки исходят пять линий соответственно возможности существования следующих пяти четырехминеральных ассоциаций: $B + C + D + E$, $A + C + D + E$, $A + B + D + E$, $A + B + C + E$, $A + B + C +$

+ *D*. Эти пять ассоциаций можно получить последовательным вычеркиванием из пятиминеральной ассоциации по одному минералу *A*, *B*, *C*, *D*, *E*. В полях между этими линиями устойчивы не более трех минералов одновременно. Четырехминеральные кривые дают условия равновесия реакций, которые могут совершаться при переходе от одного поля к другому. Для построения направления четырехминеральной линии следует составить уравнение соответствующей реакции. Пусть уравнение переходной реакции имеет вид $a'A + b'B + c'D + d'E + (f'f) + (g'g) = 0$, где коэффициенты a' , b' , c' , d' , f' , g' частью положительны, частью отрицательны. Для сохранения четырехминерального равновесия необходимо, согласно закону действующих масс, чтобы [см. стр. 48, уравнение (44)]:

$$f'd\mu_f + g'd\mu_g = 0; \quad \frac{d\mu_g}{d\mu_f} = -\frac{f'}{g'}$$

что и дает направление четырехминеральной линии $A + B + C + D$ на диаграмме $\mu_f - \mu_g$. Реакция может сопровождаться поглощением также и других вполне подвижных компонентов, но поскольку по условию их химические потенциалы постоянны, а дифференциалы потенциалов равны нулю, т. е. выпадают из уравнения (44), то они не влияют на направление линии равновесия. Отношение $d\mu_g/d\mu_f$ будет отрицательным, если компоненты f и g при реакции одновременно поглощаются либо выделяются, и положительным, если поглощение одного сопровождается выделением другого.

Линии равновесия для реакций между минералами постоянного состава на диаграммах химических потенциалов будут прямыми, поскольку изменение химических потенциалов вполне подвижных компонентов не влияет в данном случае на их количества, поглощаемые или выделяемые при реакции. Для реакций между минералами переменного состава линии равновесия могут быть кривыми, если изменение химических потенциалов вполне подвижных компонентов f и g изменяет их содержания в минералах, а следовательно, и количества, участвующие в реакции.

Каждая кривая реакции в общем случае действительна только по одну сторону от невариантной точки, служащей центром пучка. Обозначим, следуя предложению Скрейнемакерса, каждую мовариантную линию одного пучка заключенным в скобку символом того минерала, который в реакции, соответствующей данной линии, не участвует. В рассматриваемом случае, следовательно, линия равновесия $B + C + D + E$ обозначится (*A*), линия $A + C + D + E$ как (*B*) и т. д. Возможны частные случаи, когда в реакциях не участвует два или более минералов. Для таких случаев линия равновесия может быть устойчива по обе стороны от центра пучка реакции.

Пусть построена линия (*A*) реакции: $(A)b'B + c'C + f'f = d'D + e'E + g'g$, в которой все коэффициенты положительны.

Согласно принципу Ле-Шателье, от линии равновесия в сторону возрастающего μ_f и убывающего μ_g устойчива ассоциация $D + E$ (фиг. 80) как более богатая компонентом f и более бедная g , а по другую сторону линии (A) ассоциация $D + E$ неустойчива, вместо нее устойчива ассоциация $B + C$. В равновесии $(B) = A + C + D + E$ и $(C) = A + B + D + E$ участвует ассоциация $D + E$, а потому устойчивые части лучей (B) и (C) пучка должны находиться в полуплоскости $D + E$, т. е. правее и ниже луча (A). Аналогично устойчивые части линий равновесия (D) и (E) должны находиться в полуплоскости $B + C$ (см. фиг. 80). Такое правило расположения (правило Скрейнемакерса) должно соблюдаться по отношению к любому лучу пучка.

В качестве примера остановимся на метасоматических породах лазуритовых месторождений архея Южного Прибайкалья. При процессах образования этих месторождений вполне подвижное поведение обнаруживают H_2O , CO_2 , Cl , S , SO_3 , K_2O , Na_2O . Первые два компонента сохраняют постоянство своих потенциалов, а остальные обнаруживают их колебания. Колебания потенциалов Cl , S , SO_3 выражаются в том, что в некоторых случаях вместо лазурита или гаюина образуется нефелин, очевидно, вследствие недостаточно высоких потенциалов Cl , S , SO_3 . Для простоты будем иметь в виду случаи образования нефелина, когда компоненты Cl , S , SO_3 в систему не входят. Колебания потенциала калия и натрия обычны, что выражается в изменчивости парагенезисов. Потенциалы калия и натрия примем за факторы, определяющие тип парагенезиса. Поскольку рассматриваемые породы залегают среди мраморов и содержат кальцит или насыщены кальцием, последний является избыточным компонентом. Железо в данных породах содержится в ничтожном количестве как изоморфная примесь.

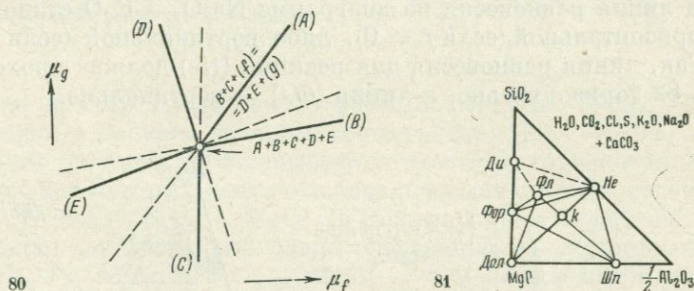
Виртуальными инертными компонентами являются Al_2O_3 , SiO_2 , MgO . Итак, принимаем в рассматриваемом примере: 1) вполне подвижные компоненты с постоянными потенциалами — H_2O , CO_2 ; 2) виртуальные вполне подвижные компоненты — K_2O , Na_2O ; 3) избыточный вполне подвижный компонент — CaO ; 4) виртуальные инертные компоненты — $AlO_{3/2}$, SiO_2 , MgO ; 5) T и p постоянны.

Для этих условий мною была построена полная сеть пучков моновариантных линий, соответствующих всем величинам потенциалов калия и натрия, проявляющаяся в метасоматических, насыщенных кальцитом породах архейского комплекса Прибайкалья (Куржинский, 1947, фиг. 2). Здесь мы остановимся только на одном пучке, соответствующем одной ассоциации с наибольшим числом минералов: доломит (*Дол*) + шпинель (*Шпн*) + нефелин (*Не*) + флогопит (*Фл*) + форстерит (*Фор*). Как отмечалось выше, устойчивость такого парагенезиса была установлена посредством систематического анализа парагенезисов в метаморфических породах данного гнейсового комплекса.

Рассматриваемые минералы имеют следующий состав:

Доломит (<i>Дол</i>)	$MgO \cdot CaO \cdot 2CO_2$
Шпинель (<i>Шп</i>)	$MgO \cdot Al_2O_3$
Нефелин (<i>Не</i>)	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Флогопит (<i>Фл</i>)	$2H_2O \cdot K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Форстерит (<i>Фор</i>)	$2MgO \cdot SiO_2$

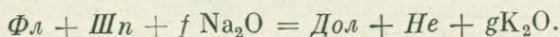
Расположение составов этих минералов на треугольнике $MgO - AlO_{3/2} - SiO_2$ показано на фиг. 81. При принятых условиях ассоциация из пяти минералов невариантна и ей соответствует на диаграмме $\mu_{Na_2O} - \mu_{K_2O}$ (фиг. 82) некоторая точка. Каждой из четырехминеральных ассоциаций соответствует луч, исходящий из невариантной точки. Для построения лучей пучка



Фиг. 80. Расположение устойчивых частей линий моновариантных реакций около невариантной точки согласно правилу Скрейнемакера. Поскольку ассоциация $B + C$ устойчива левее и выше линии равновесия $(A) : B + C = D + E$, устойчивые части линий моновариантных ассоциаций (B) и (C) расположены правее и ниже линии (A)

Фиг. 81. Расположение составов диоксида (*Ди*), доломита (*Дол*), флогопита (*Фл*), форстерита (*Фор*), шпинели (*Шп*) на треугольнике составов $MgO - AlO_{3/2} - SiO_2$

необходимо составить уравнения всех реакций, возможных между минералами системы, при условии замкнутости системы в отношении инертных компонентов и открытости в отношении вполне подвижных. На фиг. 81 каждой реакции соответствует пересечение двух коннод, соединяющих минералы попарно. Так, состав точки k может быть представлен либо ассоциацией $Фл + Шп$, либо $Дол + Не$, т. е. в зависимости от потенциалов K_2O и Na_2O возможна прямая или обратная реакция:

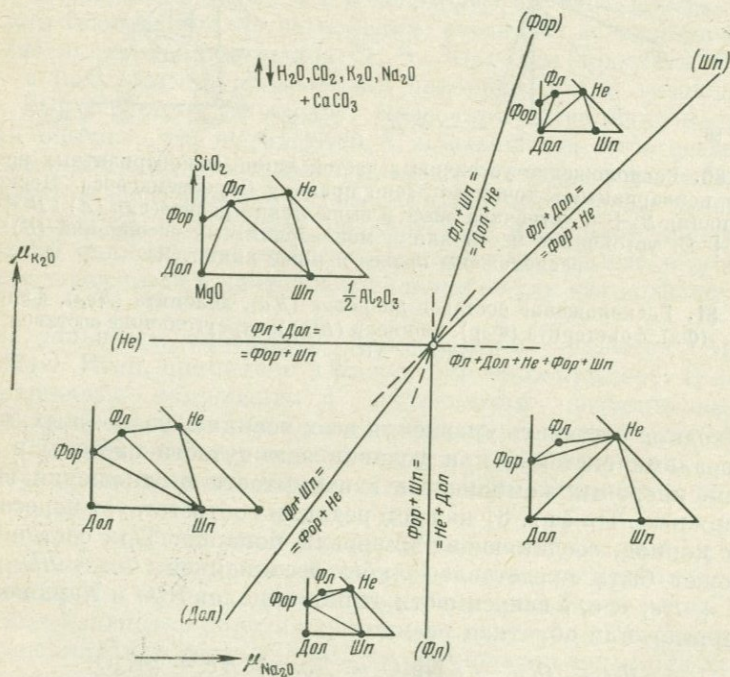


Принимая во внимание, что Na_2O содержится только в нефелине, а K_2O только во флогопите, и основываясь на относительном расположении составов минералов на диаграмме фиг. 81, получим следующие уравнения возможных реакций между пятью минералами

(пренебрежем участием в реакции CaO , H_2O , CO_2):

1. $(\text{He}) \quad n_{\text{Дол}}^1 \text{Дол} + n_{\text{Фл}}^1 \text{Фл} = n_{\text{Фор}}^1 \text{Фор} + n_{\text{Шн}}^1 \text{Шн} + g^1 \text{K}_2\text{O}$,
2. $(\text{Фл}) \quad n_{\text{Дол}}^2 \text{Дол} + n_{\text{He}}^2 \text{He} = n_{\text{Шн}}^2 \text{Шн} + n_{\text{Фор}}^2 \text{Фор} + f^2 \text{Na}_2\text{O}$,
3. $(\text{Фор}) \quad n_{\text{Дол}}^3 \text{Дол} + n_{\text{He}}^3 \text{He} + g^3 \text{K}_2\text{O} = n_{\text{Шн}}^3 \text{Шн} + n_{\text{Фл}}^3 \text{Фл} + f^3 \text{Na}_2\text{O}$,
4. $(\text{Дол}) \quad n_{\text{Дол}}^4 \text{Шн} + n_{\text{Фл}}^4 \text{Фл} + f^4 \text{Na}_2\text{O} = n_{\text{Фор}}^4 \text{Фор} + n_{\text{He}}^4 \text{He} + g^4 \text{K}_2\text{O}$,
5. $(\text{Шн}) \quad n_{\text{Дол}}^5 \text{Дол} + n_{\text{Фл}}^5 \text{Фл} + f^5 \text{Na}_2\text{O} = n_{\text{Фор}}^5 \text{Фор} + n_{\text{He}}^5 \text{He} + g^5 \text{K}_2\text{O}$.

Для определения наклона моновариантной линии четырехминерального равновесия при помощи закона действующих масс нам необходимо знать отношение коэффициентов g/f . Если в реакции участвует только один из двух виртуальных подвижных компонентов, то отношение g/f становится равным 0 или ∞ , т. е. соответствующая линия равновесия на диаграмме $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ становится либо горизонтальной (если $f = 0$), либо вертикальной (если $g = 0$). Так, линия равновесия для реакции (He) должна проходить на фиг. 82 горизонтально, а линия (Фл) — вертикально.



Фиг. 82. Диаграмма химических потенциалов Na_2O и K_2O для многокомпонентной системы с тремя виртуальными инертными компонентами $\text{MgO} - \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при избытке кальция; фация метасоматических лазуритовых месторождений архея Прибайкалья

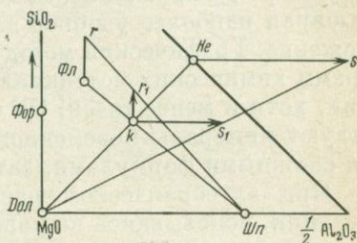
Условные обозначения те же, что на фиг. 81

Если в реакции участвуют оба виртуальных вполне подвижных компонента, то величины f и g могут быть получены либо графически, либо алгебраическими методами.

Для графического расчета на миллиметровой бумаге можно пользоваться диаграммами с дополнительными векторами, позволяющими изображать пятикомпонентные составы. На фиг. 83

Фиг. 83. Графическое определение коэффициентов f и g в реакции $Дол + He + g K_2O = \Phi л + Шп + f Na_2O$ при помощи дополнительных векторов, $r = K_2O : (MgO + \frac{1}{2} Al_2O_3 + SiO_2)$ во флогопите и $s = Na_2O : (MgO + \frac{1}{2} Al_2O_3 + SiO_2)$ в нефелине

Условные обозначения те же, что на фиг. 81



показан пример графического расчета реакции $(\Phi лор)$. На этой диаграмме к точкам, дающим соотношение $MgO - AlO_{3/2} - SiO_2$ в данном составе, прикладываются векторы, горизонтальная составляющая которых равна отношению молекулярных содержаний $Na_2O : (AlO_{3/2} + SiO_2 + MgO)$ в произвольном масштабе, а вертикальная составляющая равна отношению молекулярных количеств $K_2O : (AlO_{3/2} + SiO_2 + MgO)$ в том же масштабе. Векторы $\Phi л - r$ и $He - s$ выражают содержания K_2O и Na_2O во флогопите и нефелине (см. фиг. 83). Точка k пересечения коннод $Дол + He$ и $\Phi л + Шп$ представляет состав, который может быть сложен как той, так и другой из этих ассоциаций. В единичном количестве $(AlO_{3/2} + SiO_2 + MgO = 1)$ ассоциации $Дол + He$ содержание Na_2O равно длине горизонтального вектора ks_1 . В ассоциации $\Phi л + Шп$ содержание Na_2O равно нулю, а содержание K_2O — длине вертикального вектора kr_1 . Следовательно, отношение отрезков $ks_1 : kr_1$, равное в данном случае 3, непосредственно дает отношение количеств Na_2O и K_2O , участвующих в реакции, а потому дает и тангенс наклона моновариантной линии на диаграмме химических потенциалов (см. фиг. 82):

$$(\Phi лор) d\mu_{K_2O} : d\mu_{Na_2O} = f/g = ks_1/kr_1 = 3.$$

Знак отношения будет положительным, так как в реакции $(\Phi лор)$ поглощение K_2O сопровождается освобождением Na_2O .

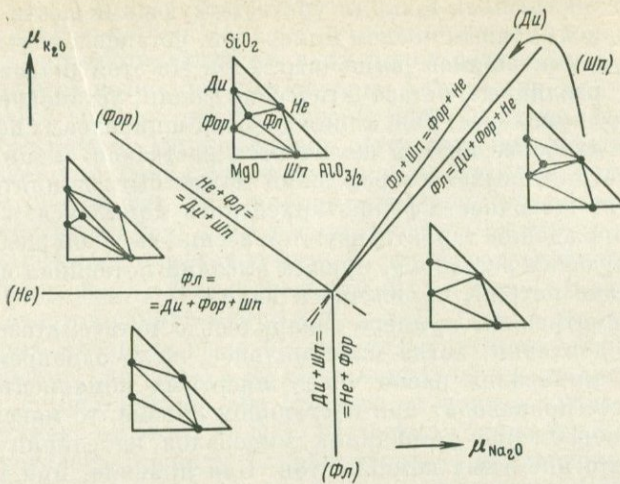
Графическое построение незначительно осложняется, если минералы содержат по два виртуальных вполне подвижных компонента (K_2O и Na_2O), т. е. их составы выражаются наклонными векторами. В этом случае опять, как и на фиг. 83, прежде всего находим состав k , т. е. такое соотношение трех виртуальных инертных компонентов $AlO_{3/2} : SiO_2 : MgO$, которое может существовать в двух различных минеральных ассоциациях. Затем для

каждого из двух составляющих векторов графическая операция проводится отдельно, т. е. сначала определяется содержание K_2O в составе k до и после превращения (разность этих количеств равна коэффициенту g), а потом аналогичную операцию делают для другой составляющей вектора — для содержания Na_2O . Для увеличения точности построения чертеж надо делать возможно более крупным. Направления составляющих векторов можно изменять, выбирая наиболее удобное для расчета данной реакции их расположение. Графический метод расчета реакций для построения диаграмм химических потенциалов более практичен, чем алгебраический, хотя и менее точен. Он особенно выгоден, если в реакции участвуют минералы переменного состава, состав которых выражается сложными формулами, затрудняющими алгебраический расчет.

При алгебраическом расчете надо вычислить коэффициенты реакции, основываясь на равенстве содержаний каждого из виртуальных инертных компонентов в минеральных ассоциациях двух частей уравнения. Общий метод такого расчета будет рассмотрен в следующем разделе. В более простых случаях удается подобрать коэффициенты n при помощи пробных подстановок простейших чисел. После установления коэффициентов n легко подобрать коэффициенты для участвующих в реакции избыточных (CaO) и вполне подвижных компонентов (H_2O , CO_2 , K_2O , Na_2O). В частности, для реакции (Φop) получаем: $8CaMgC_2O_6$ ($Дол$) + $6NaAlSiO_4$ (He) + (K_2O) + $(2H_2O)$ = $2H_2KMg_3AlSi_3O_{12}$ ($\Phi л$) + $2 MgAl_2O_4$ ($Ш n$) + $8CaCO_3$ (Ka) + $(3 Na_2O)$ + $(8 CO_2)$.

Аналогично графически или алгебраически получаем угловые коэффициенты для остальных двух реакций: для реакции ($Ш n$) $d\mu_{K_2O} : d\mu_{Na_2O} = j/g = 1$ и для ($Дол$) — $7/5$. Соответствующее отношение для реакции (He) равно 0, а для ($\Phi л$) равно ∞ .

Теперь надо определить для каждой из моновариантных линий, по какую сторону от неинвариантной точки лежит ее устойчивая часть. Рассмотрим сначала горизонтальную линию реакции (He): $\Phi л + Дол = \Phi op + Ш n$. Эта реакция идет налево с поглощением калия вследствие образования флогопита. Поэтому ассоциация $\Phi л + Дол$ должна быть устойчива выше, а ассоциация $\Phi op + Ш n$ — ниже этой линии (He) (см. фиг. 82). Но отсюда, согласно изложенному выше правилу Скрейнемакерса (см. фиг. 80), следует, что моновариантные линии ($Дол$) и ($\Phi л$) должны быть устойчивы ниже горизонтальной линии (He), а линии (Φop) и ($Ш n$) — выше ее. Обратимся теперь к какой-либо другой линии, например к вертикальной линии ($\Phi л$): $\Phi op + Ш n = He + Дол$. Образование ассоциации $Дол + He$ сопровождается поглощением натрия, поэтому эта ассоциация должна быть равновесна правее линии ($\Phi л$), т. е. от нее в сторону возрастающего потенциала натрия. Отсюда следует, что линия равновесия реакции (He) (включающей равновесие $\Phi op + Ш n$) должна быть устойчива налево от точки пересечения ее с линией ($\Phi л$). Так определилось направление каждого из лучей пучка (см. фиг. 82).



Фиг. 84. Продолжение диаграммы фиг. 82 для более низких потенциалов калия и натрия. Луч (Ду) является продолжением вниз луча (Дол)

Между пятью лучами пучка (см. фиг. 82) имеется пять дивариантных полей, каждое из которых характеризуется определенным однозначным соотношением между минеральным составом и соотношением трех виртуальных инертных компонентов $Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$, как это показано триангуляцией на маленьком треугольнике, помещенном в каждом из полей фиг. 82. Каждое поле, следовательно, соответствует одной определенной метасоматической фации. Действительно, при изучении материала по лазуритовым месторождениям Южного Прибайкалья встречены четыре из этих пяти фаций. Наблюдая парагенезисы минералов в горных породах, можно на основании диаграмм типа фиг. 82 делать заключения об относительной величине химических потенциалов вполне подвижных компонентов при формировании этих пород. Так, парагенезис нефелина с доломитом и форстеритом (см. фиг. 82, правое нижнее поле) указывает на весьма высокий потенциал натрия при невысоком потенциале калия.

Моновариантная² четырехминеральная ассоциация (Дол) : $Фл + Шп + Фор + He$ устойчива при понижении потенциала калия вплоть до определенного значения μ_{K_2O} , при котором к этим минералам может присоединиться пятый минерал — диопсид, т. е. луч (Дол) заканчивается внизу в новой неинвариантной точке, из которой, в свою очередь, исходят пять моновариантных лучей. Схема этого пучка, соответствующего более низким потенциалам K_2O и Na_2O , дана на фиг. 84. В другой работе (Коржинский, 1947) мною была дана полная диаграмма $\mu_{Na_2O} - \mu_{K_2O}$ для насыщенных кальцием и бедных железом высокотемпературных пород архея, на которой разбита сеть моновариантных линий с ше-

стью новариантными точками, соответствующими шести парагенезисам с максимальным числом минералов, установленным для этих пород и упоминавшимся выше (стр. 138). На этой диаграмме представлены различные метасоматические фации, установленные для архейского комплекса. Так, фация диопсид-шпинелевых пород соответствует наиболее низкой щелочности растворов. Фация образования флогопитовых месторождений может быть принята за нормальную по щелочности фацию архейского комплекса. Лазуритовые месторождения характеризуются весьма высокой щелочностью воздействующих растворов, причем высокий потенциал здесь имеет не только натрий, но обычно и калий.

В рассмотренном примере говорилось о метасоматозе при постоянном давлении, когда максимальное число одновременно устойчивых минералов равно числу инертных компонентов. Если метасоматоз происходит при постоянном объеме, то максимальное число одновременно устойчивых минералов на единицу превосходит число инертных компонентов. Как правило, при таком метасоматозе имеется один избыточный вполне подвижный минерал, который перестраивается в зависимости от изменения давления по мере замещения, обеспечивая постоянство объема замещаемой породы. Такой минерал компенсирует изменение объема, занимаемого минералами, сложенными инертными компонентами. В рассматриваемом случае высокотемпературных метасоматических процессов при образовании флогопитовых, лазуритовых и прочих месторождений архея таким вполне подвижным минералом является кальцит. Диаграммы, выведенные выше, остаются в силе и для метасоматоза при постоянном объеме, если CaO считать не избыточным инертным компонентом, но вполне подвижным (для зон данного метасоматоза), входящим в состав вполне подвижного минерала кальцита. Из внешних условий постоянными принимаются в этом случае температура и химические потенциалы H_2O , CO_2 , CaO , тогда как давление в минералах становится зависимым переменным.

Взаимное расположение составов реагирующих минералов на треугольнике составов в отношении виртуальных инертных компонентов может быть различным, в соответствии с чем и строение пучков моновариантных линий различно. Нет необходимости останавливаться далее на этом вопросе, с одной стороны, потому, что полное исследование возможных типов пучков дано в работах Ф. А. Скрейнмакера (1948) и отчасти П. Ниггли (1946), а с другой стороны, потому, что при указанном способе построения диаграмм химических потенциалов разнообразие в расположении составов реагирующих минералов не представит особого затруднения. Отметим лишь такой часто встречающийся случай, когда составы трех минералов A , B и C попадают в треугольнике составов в отношении инертных компонентов на одну прямую. В этом случае в зависимости от потенциалов вполне подвижных компонентов между этими тремя минералами возможна реакция $aA + bB +$

$+ cC = 0$ (где часть коэффициентов a, b, c отрицательна), в которой остальные минералы D и E не участвуют, так что реакция (D) и (E) и соответствующие им лучи пучка совпадают.

При этом возможны два случая. Равновесие $A + B + C$ может быть стабильно по обе стороны или только по одну сторону от центра пучка. Эти два случая легко отличить уже при простом применении правила Скрейнмакерса (см. фиг. 80). Так, например, при построении фиг. 82 с помощью правила Скрейнмакерса получили, что лучи (Dol) и ($Шn$) направлены в разные стороны. Если бы в треугольнике составов фиг. 81 точка состава флогопита легла на конноду $Фор + He$, то реакция $Фл = Фор + He$ совершалась бы без участия одновременно и Dol , и $Шn$ (т. е. в этой реакции два последних минерала были бы «индифферентными» фазами), а следовательно, лучи (Dol) и ($Шn$) по направлению слились бы в одну линию, стабильную по обе стороны от центра пучка.

В отличие от этого на фиг. 84 весьма сближенные лучи ($Ди$) и ($Шn$), согласно правилу Скрейнмакерса, направлены своей стабильной частью в одну сторону от центра пучка. Если бы точка флогопита расположилась на конноде $Фор + He$, т. е. фазы $Ди$ и $Шn$ не участвовали в реакции $Фл = Фор + He$, то лучи ($Ди$) и ($Шn$) слились бы в один луч, направленный в одну сторону от центра пучка. Можно различить эти два случая и по взаимному расположению составов фаз в треугольнике составов, как это показано Ф. А. Скрейнмакерсом (1948). В первом случае точки состава Dol и $Шn$ в треугольнике составов фиг. 81 расположены по одну сторону от конноды $Фор + Фл + He$. Соответственно линия ($Dol, Шn$) равновесия $Фор + Фл + He$ была бы на фиг. 82 действительна по обе стороны от центра соответствующего пучка. Во втором случае точки $Ди$ и $Шn$ расположены по разные стороны от конноды $Фор + Фл + He$, и соответственно слившиеся лучи ($Ди, Шn$) были бы на фиг. 84 направлены лишь в одну сторону от центра пучка.

Диаграмма химических потенциалов может быть использована при анализе систем с различным числом компонентов. При наличии двух виртуальных вполне подвижных компонентов, влияние которых на минеральный состав подлежит исследованию, и при постоянстве T и p и химических потенциалов остальных вполне подвижных компонентов правило фаз, как мы уже отмечали, принимает вид: $n = k_i + 2 - r$. Если число инертных компонентов равно 2, то в невариантной точке диаграммы устойчива ассоциация из четырех минералов. Каждой из четырех возможных трехминеральных ассоциаций соответствует моновариантная линия, исходящая из невариантной точки, а между этими кривыми расположены дивариантные поля с двухминеральными ассоциациями. Диаграмма химических потенциалов такой системы будет отличаться от фиг. 82 тем, что из невариантной точки исходят не пять, а четыре луча и парагенезисы дивариантных полей будут охарактеризованы не треугольниками состава, а двухкомпонент-

ными рядами. При наличии четырех инертных компонентов в невариантной точке находятся в равновесии шесть минералов, из невариантной точки исходят шесть линий моновариантного равновесия, а в условиях дивариантных полей между ними будут равновесны четырехминеральные парагенезисы, для представления которых вместо треугольников состава потребуются тетраэдры состава.

Для выяснения зависимости парагенезисов от более чем двух вполне подвижных компонентов необходимы более чем одна диаграмма химических потенциалов. Сначала можно составить диаграмму химических потенциалов двух наиболее подвижных компонентов (например, K_2O , Na_2O), считая все менее подвижные компоненты инертными. Каждое поле такой диаграммы представляет определенную минеральную фацию, в которой колебания химических потенциалов двух из наиболее подвижных компонентов не приводят к качественным изменениям парагенетических соотношений минералов. Затем для каждого из таких полей составляется отдельная диаграмма, на которой показывают изменение парагенезисов в зависимости от двух менее подвижных компонентов (например, MgO и FeO).

Диаграммы химических потенциалов компонентов f и g дают возможность вывести те минеральные фации, которые могут возникнуть в условиях вполне подвижного поведения компонентов f и g . Вместе с тем на такой диаграмме невариантные точки и моновариантные кривые представляют все те парагенезисы, для осуществления которых необходима инертность компонентов f и g . Поэтому диаграммы химических потенциалов могут иметь значение, когда изучаются и системы с одними инертными компонентами. В этом случае два компонента выделяются в качестве вполне подвижных вполне условно, только для того, чтобы развернуть парагенезисы многокомпонентной системы на одну плоскость. Так, фиг. 82 на одной плоскости дает представление о всех парагенезисах пятикомпонентной системы, которые для полного изображения при помощи модели связи между химическим и минералогическим составом требуют четырехмерного математического пространства.

АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПОМОЩИ ОПРЕДЕЛИТЕЛЕЙ

Для составления уравнения реакции между минералами известного состава необходимо подобрать коэффициенты при формулах минералов так, чтобы содержание инертных компонентов в минералах правой и левой частей уравнения было одинаковым. Это сводится к решению системы уравнений первой степени, легче всего при помощи метода определителей (детерминант). В отношении теории определителей в данном случае нужны только элементар-

ные сведения. Напомним главнейшие, нужные для наших целей свойства определителей.

Определителем называется квадратная таблица величин с числом столбцов, равным числу строк, которая символически изображает определенный многочлен. Число столбцов или строк в определителе называется его порядком. Способ раскрытия определителей поясняется следующими примерами:

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} = a_1 b_2 - a_2 b_1,$$

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} &= a_1 \begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} - a_2 \begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} + a_3 \begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix} = a_1 (b_2 c_3 - b_3 c_2) - \\ &- a_2 (b_1 c_3 - b_3 c_1) + a_3 (b_1 c_2 - b_2 c_1) = \\ &= a_1 \begin{vmatrix} b_2 & c_2 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} - b_1 \begin{vmatrix} a_2 & c_2 \\ a_3 & c_3 \end{vmatrix} + c_1 \begin{vmatrix} a_2 & b_2 \\ a_3 & b_3 \end{vmatrix} = \\ &= a_3 \begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix} - b_3 \begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{vmatrix} + c_3 \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

и т. д.

Вообще определитель может быть раскрыт по членам любой строки или любого столбца. Для этого каждый член выбранной строки или столбца умножается на определитель более низкого порядка («минор»), который получается из данного посредством вычеркивания из него строки и ряда данного члена. Знаки берутся попеременно: если перед произведением с первым членом строки или ряда взят знак плюс, то перед произведением со вторым членом берется знак минус, перед произведением с третьим членом опять знак плюс и т. д. Знак перед произведением с первым членом строки или ряда зависит от расположения этого ряда или строки в определителе. С крайним верхним левым членом a_1 связан знак плюс, с соседними членами a_2 и b_1 знак минус, со следующими, более удаленными членами a_3 и c_1 опять знак плюс и т. д.

Из способа раскрытия определителей следует, что если все члены одного из рядов или одной из строк определителя равны нулю, то и весь определитель равен нулю. Далее очевидно, что умножение или деление всех членов одной строки (столбца) на какую-либо величину равносильно умножению или делению на эту величину всего определителя, например:

$$\begin{vmatrix} da_1 & b_1 & c_1 \\ da_2 & b_2 & c_2 \\ da_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = d \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}.$$

Величина определителя не изменится, если из членов одной строки (столбца) вычесть соответственные члены другой строки

(столбца), умноженные на один и тот же множитель, например:

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (a_1 - db_1), & b_1, & c_1 \\ (a_2 - db_2), & b_2, & c_2 \\ (a_3 - db_3), & b_3, & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ (a_2 - ea_3), & (b_2 - eb_3), & (c_2 - ec_3) \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}.$$

Это свойство широко используется для упрощения вычисления определителей, для чего стараются превратить в нуль возможно большее число членов одной строки (столбца).

Для применения метода определителей к составлению уравнений реакций в многокомпонентных системах большое значение имеет удобный и легко запоминающийся способ расположения вычислений. Рекомендуется следующий, по-видимому, оригинальный метод расчета реакции.

Пусть в системе из трех виртуальных инертных компонентов a , b , c в зависимости от величины двух интенсивных факторов равновесия (температуры и давления или химических потенциалов двух вполне подвижных компонентов) при постоянстве других внешних условий возможно одновременное существование до пяти минералов — A , B , C , D , E . Составы этих минералов в отношении виртуальных инертных компонентов, при пренебрежении всеми прочими компонентами, пусть выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} A &= a_A a + b_A b + c_A c, & D &= a_D a + b_D b + c_D c, \\ B &= b_B a + b_B b + c_B c, & E &= a_E a + b_E b + c_E c, \\ C &= a_C a + b_C b + c_C c, \end{aligned}$$

Здесь a , b , c выражают единичные количества разных компонентов, рассматриваемых как некоторые алгебраические величины. Символы a_A , a_B , ..., b_A , b_B , ... представляют числовые коэффициенты. Символы A , B , ..., E представляют каждый единичное количество одного из минералов.

Для расчета всех реакций, возможных между данными пятью минералами, составим следующую прямоугольную таблицу, которая может быть названа матрицей пучка:

A	a_A	b_A	c_A
B	a_B	b_B	c_B
C	a_C	b_C	c_C
D	a_D	b_D	c_D
E	a_E	b_E	c_E

В этой матрице число строк на единицу превышает число столбцов.

Поочередным вычеркиванием из этой матрицы пучка по одной строке можно получить пять определителей, в которых первый столбец представлен символами минералов. Величина каждого

из этих определителей, как увидим далее, равна нулю. Развертывание этих определителей и даст уравнения всех пяти реакций, возможных между пятью минералами. Так, для реакции (A) определитель получится вычеркиванием из матрицы строки A:

$$(A) = \begin{vmatrix} B & a_B & b_B & c_B \\ C & a_C & b_C & c_C \\ D & a_D & b_D & c_D \\ E & a_E & b_E & c_E \end{vmatrix} = 0.$$

Равенство этого определителя нулю следует из того, что если подставим значения символов минералов B, C, D, E и помножим второй его столбец на a, третий — на b и четвертый — на c, то получим следующее:

$$(A) = \begin{vmatrix} B & a_B & b_B & c_B \\ B & a_C & b_C & c_C \\ D & a_D & b_D & c_D \\ E & a_E & b_E & c_E \end{vmatrix} = \frac{1}{abc} \begin{vmatrix} a_B a + b_B b + c_B c; & a_B a, b_B b, c_B c \\ a_C a + b_C b + c_C c; & a_C a, b_C b, c_C c \\ a_D a + b_D b + c_D c; & a_D a, b_D b, c_D c \\ a_E a + b_E b + c_E c; & a_E a, b_E b, c_E c \end{vmatrix} = 0.$$

В полученном определителе члены первого столбца получаются суммированием соответственных членов других столбцов. Вычитая из членов первого столбца члены последующих столбцов, не изменяя величины определителя, превратим его в определитель, в котором все члены первого столбца равны нулю, а следовательно, и весь определитель равен нулю. Очевидно, равны нулю и аналогичные определители (B), (C), (D), (E).

В качестве примера рассматривавшийся выше пучок моновариантных линий на фиг. 82. Выпишем прежде всего таблицу составов реагирующих минералов:

	AlO _{3/2}	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	CO ₂	H ₂ O
<i>Дол</i>	0	0	1	0	0	1	2	0
<i>Шп</i>	2	0	1	0	0	0	0	0
<i>Не</i>	1	1	0	1/2	0	0	0	0
<i>Фл</i>	1	3	3	0	1/2	0	0	1
<i>Фор</i>	0	1	2	0	0	0	0	0

Перед нами стоит задача составить уравнения всех возможных реакций между этими пятью минералами при условии, что виртуальными инертными компонентами являются AlO_{3/2}, SiO₂, MgO, т. е. содержания этих трех компонентов в минералах обеих частей уравнений должны быть равны. Содержания остальных компонентов могут уравниваться добавлением их из раствора или избыточных минералов (CaO). При этих условиях матрица пучка име-

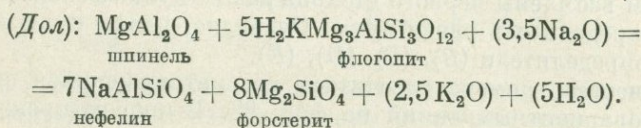
ет следующий вид (она выделена выше на общей таблице состава жирными линиями):

<i>Дол</i>	0	0	1
<i>Шп</i>	2	0	1
<i>Не</i>	1	1	0
<i>Фл</i>	1	3	3
<i>Фор</i>	0	1	2

Отсюда получаем пять определителей для расчета пяти реакций, каждая между четырьмя минералами:

$$\begin{aligned}
 (Дол) &= \begin{vmatrix} Шп & 2 & 0 & 1 \\ Не & 1 & 1 & 0 \\ Фл & 1 & 3 & 3 \\ Фор & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} Шп - \begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} Не + \\
 &+ \begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} Фл - \begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 3 \end{vmatrix} Фор = Шп - 7 Не + 5 Фл - 8 Фор = 0.
 \end{aligned}$$

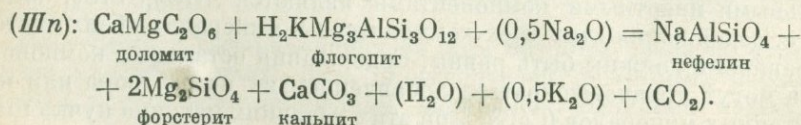
Заменяя символы минералов их формулами, согласно таблице составов, перенося отрицательные количества в правую часть уравнения и уравнивая содержания вполне подвижных и избыточных компонентов, получаем уравнение реакции (*Дол*):



Для реакции (*Шп*) получаем следующий определитель:

$$\begin{aligned}
 Дол & \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} Дол - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 3 & 3 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} Не + \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} Фл - \\
 & - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \end{vmatrix} Фор = Дол - Не + Фл - 2Фор = 0.
 \end{aligned}$$

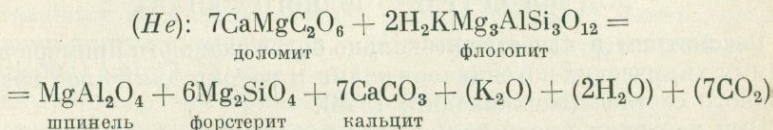
Заменяя символы минералов их формулами и дополняя прочими компонентами, получаем:



Аналогично из определителя

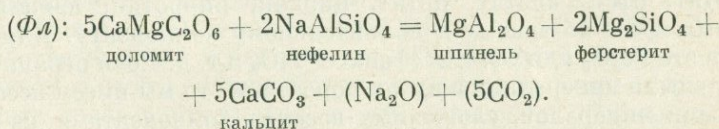
$$(He) = \begin{vmatrix} Dol & 0 & 0 & 1 \\ Шпн & 2 & 0 & 1 \\ Фл & 1 & 3 & 3 \\ Фор & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = 7Dol - Шпн + 2Фл - 6Фор = 0$$

получим уравнение реакции:



и далее

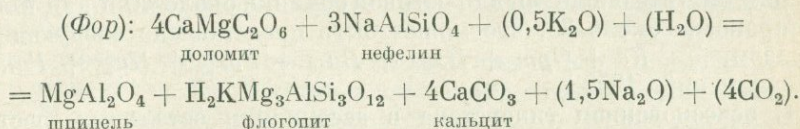
$$(Фл) = - \begin{vmatrix} Dol & 0 & 0 & 1 \\ Шпн & 2 & 0 & 1 \\ He & 1 & 1 & 0 \\ Фор & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = 5Dol - Шпн + 2He - 2Фор = 0,$$



Из определителя

$$(Фор) = \begin{vmatrix} Dol & 0 & 0 & 1 \\ Шпн & 2 & 0 & 1 \\ He & 1 & 1 & 0 \\ Фл & 1 & 3 & 3 \end{vmatrix} = 2(4Dol - Шпн + 3He - Фл) = 0$$

получим реакцию



Естественно, что этот способ применим не только для полного расчета всех моновариантных реакций между минералами невариантной ассоциации, но и для расчета отдельных моновариантных реакций, т. е. реакций, в которых число участвующих минералов (кроме избыточных) на единицу превосходит число виртуальных инертных компонентов. Для расчета уравнения такой реакции составляем определитель, каждая строчка которого состоит из символа одного из участвующих в реакции минералов и содержаний в нем виртуальных инертных компонентов, и раскрываем его, как указано выше. Раскрывая такой определитель, получим искомое

уравнение реакции. Вычисление определителей (детерминант) может быть значительно упрощено последовательными операциями сложения и вычитания строк и столбцов определителей, как будет пояснено далее. Метод упрощенного вычисления определителей на основе теоремы Макмиллана был изложен Л. Л. Перчуком (1964).

ДИАГРАММА ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ ДЛЯ ПОРОД ГРАНИТОИДНОГО СОСТАВА

Рассмотрим в качестве несколько более сложного примера диаграмму химических потенциалов калия и натрия для пород гранитоидного состава (Коржинский, 1946).

При изучении высокотемпературных минеральных ассоциаций в гнейсовом комплексе архея Прибайкалья мною была установлена устойчивость следующей ассоциации: кварц (*Кв*) + ортоклаз (*Орт*) + плагиоклаз (*Пл*) + биотит (*Бу*) + роговая обманка (*Рог*) + клинопироксен (*Пу*) + гиперстен (*Гун*), в состав минералов которой входят следующие компоненты: SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , MgO , FeO , H_2O . Кроме того, могут присутствовать: магнетит, сфен, апатит, ортит, циркон, пирротин, каждый из которых несет по одному дополнительному компоненту. Для магнетита это Fe_2O_3 или O_2 , для сфена — TiO_2 и т. д. Если ограничиться главными минералами и их компонентами, то мы имеем ассоциацию семи минералов, сложенных восемью компонентами, из которых H_2O при метаморфизме всегда вполне подвижна. Следовательно, в данной ассоциации число минералов равно числу инертных компонентов (семи). Но при произвольных (независимых) и постоянных температуре и давлении такая ассоциация неинвариантна, т. е. каждый из минералов должен иметь вполне определенный состав. Действительно, для данной ассоциации установлено, что плагиоклаз содержит около 33% анортитовой молекулы, а отношение $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) \cdot 100$ мол. % (*f*) для гиперстена около 25, для биотита около 45, для роговой обманки около 40 и для клинопироксена около 20, что может быть представлено следующим образом: $\text{Кв} + \text{Орт} + \text{Пл}_{33} + \text{Бу}_{45} + \text{Рог}_{40} + \text{Пу}_{20} + \text{Гун}_{25}$ (Коржинский, 1945₁).

С исчезновением гиперстена в ассоциации остальных шести минералов возможно моновариантное изменение состава минералов — возрастание в них железистости (коэффициента *f*).

В этой моновариантной (*p*, *T* постоянны) ассоциации ($\text{Кв} + \text{Орт} + \text{Пл} + \text{Бу} + \text{Рог} + \text{Пу}$) FeO изоморфно с MgO . Изоморфизм здесь не совершенный, так как с увеличением железистости цветных минералов происходит некоторое изменение составов минералов и в отношении других компонентов. В частности, состав плагиоклаза становится немного более основным. Но для упрощения задачи анализа системы придется пренебречь несовершенством этого изоморфизма. Это можно сделать потому, что в сильно метаморфизованных и особенно гранитизированных и маг-

матических породах гранитоидного состава железистость f минералов обычно колеблется в ограниченных пределах. Отчасти это связано с некоторой подвижностью кислорода, благодаря которой избыток закисного железа окисляется до магнетита, присутствующего почти во всех породах гранитоидного состава. Ограничившись такими породами с нормальной железистостью цветных минералов, можно допустить, что колебание в железистости цветных минералов во взятых небольших пределах не приводит к существенному изменению состава сосуществующих минералов в отношении других компонентов, т. е. допускаем совершенный изоморфизм FeO с MgO .

Таким образом, мы приходим к следующей системе.

Постоянные внешние факторы равновесия: p , T , μ_{H_2O} .

Виртуальные вполне подвижные компоненты: K_2O , Na_2O .

Инертные компоненты.

Избыточные компоненты: $FeO \cdot Fe_2O_3$ (магнетит).

Обособленные минералы-компоненты, соответствующие по составу апатиту, циркону, ортиту, сфену.

Компоненты-примеси: MnO , BaO и пр.

Изоморфные: FeO изоморфен с MgO .

Виртуальные инертные компоненты: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , $(Mg, Fe)O$.

Если отвлечься от избыточных и обособленных минералов и компонентов, в нашей системе будут четыре виртуальных инертных компонента и два виртуальных вполне подвижных. Следовательно, при произвольных p и T (две степени свободы: $n = 2$) и независимых (особых) значениях μ_{Na_2O} и μ_{K_2O} возможен устойчивый парагенезис шести минералов ($r = k + 2 - n = k = 6$), в частности $Kc + Ort + Pl_{33} + Bu + Pog + Пи$. Этой ассоциации должна соответствовать определенная точка диаграммы $\mu_{K_2O} - \mu_{Na_2O}$. Из этой неинвариантной точки исходят шесть линий пяти-минеральных моновариантных равновесий, разделяющих шесть дивариантных полей, в которых число минералов в равновесных ассоциациях равно числу виртуальных инертных компонентов, т. е. четырем.

Для расчета пучка моновариантных линий необходимо знать состав минералов ассоциации в отношении виртуальных компонентов. Мы принимаем следующие обычные формулы: для кварца — SiO_2 , ортоклаза — $KAlSi_3O_8$, плагиоклаза с 33% An — $2NaAlSi_3O_8 \cdot CaAlSi_2O_8$, клинопироксена — $Ca(Mg, Fe) Si_2O_6$. Для биотита возьмем средний состав биотита из гранитов и гранит-пегматитов, по В. Э. Трегеру (Tröger, 1935, стр. 344, ан. 29), а для роговой обманки — средний анализ обыкновенной роговой обманки из известково-щелочных гранитов (там же, стр. 344, ан. 15). Согласно указанию В. Э. Трегера, средний состав минералов им дается большей частью по П. Н. Чирвинскому. Эти данные в пересчете на молекулярные числа приведены в табл. 1. При составлении матрицы пучка отбрасываем содержание примесей (TiO_2); окись железа вместе с эквивалентным количеством закиси железа отбрасываем

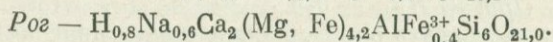
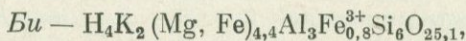
как избыточный компонент (магнетит), а остальную часть закиси железа присоединяем к MgO , как показано во второй и пятой строках таблицы. Наконец, упрощаем полученные числа так, чтобы относительные количества четырех виртуальных инертных компонентов выразились простыми числами.

Таблица 1

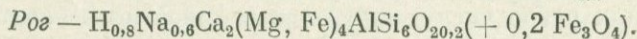
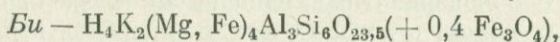
Средний химический состав биотитов и роговых обманок, по В. Э. Трегеру

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	FeO Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Биотит	593	31	316	44	201	157	253	15	24	88	200
Округленно	6	—	3	(0,4)		410 4		0	0	1	2
Роговая обманка	799	6	124	20	160	140	352	230	27	7	54
Округленно	6	—	1	(0,2)		492 4		2	0,3	0	0,4

Согласно этим анализам, получаем следующие эмпирические формулы минералов:



Если же выделить молекулу магнетита, то получаем:



Теперь мы можем составить следующую таблицу состава минералов, причем рамкой жирных линий выделим матрицу, нужную для расчета пучка:

	SiO ₂	AlO _{3/2}	(Mg, Fe)O	CaO	Fe ₃ O ₄	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
<i>Ko</i>	1	0	0	0	0	0	0	0
<i>Ort</i>	3	1	0	0	0	0	0,5	0
<i>Pl</i>	8	4	0	1	0	1	0	0
<i>Bi</i>	6	3	4	0	0,4	0	1	2
<i>Pog</i>	6	1	4	2	0,2	0,3	0	0,4
<i>Ph</i>	2	0	1	1	0	0	0	0

Из матрицы пучка поочередным вычеркиванием по одной строке получаем шесть определителей, раскрытие которых по первому столбцу (столбцу символов) дает уравнения шести моновариантных реакций, возможных в системе. Рассмотрим порядок расчета одной из этих реакций, например реакции (Пу):

$$(Pu) = \begin{vmatrix} Kв & 1 & 0 & 0 & 0 \\ Oрт & 3 & 1 & 0 & 0 \\ Пл & 8 & 4 & 0 & 1 \\ Бу & 6 & 3 & 4 & 0 \\ Pог & 6 & 1 & 4 & 2 \end{vmatrix} = 0.$$

Этот определитель можно упростить при помощи: деления чисел четвертого столбца (слева) на 4, вычитания из второго столбца третьего, умноженного на 2; вычитания из третьего столбца чисел четвертого. В результате этих операций получаем:

$$(Pu) = \begin{vmatrix} Kв & 1 & 0 & 0 & 0 \\ Oрт & 1 & 1 & 0 & 0 \\ Пл & 0 & 4 & 0 & 1 \\ Бу & 0 & 2 & 1 & 0 \\ Pог & 4 & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = 0.$$

Далее можно либо разлагать определитель по первому столбцу, вычисляя коэффициенты для каждого минерала непосредственно, как было показано выше, либо комбинировать горизонтальные строки, добиваясь уменьшения порядка определителя. Второй способ оказывается более практичным, и мы его здесь рассмотрим. Основан он на том свойстве, что если в какой-либо строке или столбце определителя все члены, кроме одного $a_{i,j}$, равны нулю, то можно вычеркнуть строку и столбец, содержащие этот член $a_{i,j}$, умножив получившийся определитель более низкого ранга на этот член $a_{i,j}$ со знаком плюс или минус в зависимости от нечетности или четности места, занимаемого этим членом в определителе. Например:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & 0 & a_{23} \\ a_{31} & 0 & a_{33} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} a_{12} & a_{11} & a_{13} \\ 0 & a_{21} & a_{23} \\ 0 & a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} = - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}.$$

Это свойство вытекает из того, что можно разворачивать определитель по любой его строке или столбцу. В нашем случае определитель реакции равен нулю, и поэтому перемену его знака или сокращение на общий множитель не надо учитывать.

Таким образом, для уменьшения порядка определителя следует комбинировать горизонтальные его строки, добиваясь уменьшения до нуля всех, кроме одного, членов одного из столбцов. Для этого в определителе (Пу) из второй сверху строки вычитаем пер-

вую, а из пятой строки — первую, помноженную на 4:

$$(Pu) = \begin{vmatrix} K\epsilon & 1 & 0 & 0 & 0 \\ (Opm - K\epsilon) & 0 & 1 & 0 & 0 \\ Пл & 0 & 4 & 0 & 1 \\ Бу & 0 & 2 & 1 & 0 \\ (Poz - 4K\epsilon) & 0 & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (Opm - K\epsilon) & 1 & 0 & 0 \\ Пл & 4 & 0 & 1 \\ Бу & 2 & 1 & 0 \\ (Poz - 4K\epsilon) & 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = 0.$$

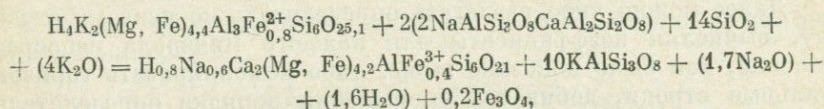
Вычитая затем учетверенную первую строку из второй и удвоенную первую из третьей и продолжая дальнейшее применение этого метода, получаем:

$$(Pu) = \begin{vmatrix} Пл - 4(Opm - K\epsilon); & 0; & 1 \\ Бу - 2(Opm - K\epsilon); & 1; & 0 \\ Poz - 4K\epsilon; & & 1; & 2 \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} Бу - 2(Opm - K\epsilon); & & & 1 \\ Poz - 12K\epsilon - 2Пл + 8Opm; & & & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

$$(Pu) = Бу - 10Opm + 14K\epsilon - Poz + 2Пл = 0.$$

Разделяя положительные и отрицательные члены, подставляя вместо символов минералов их формулы и уравнивая содержание избыточных и вполне подвижных компонентов, получаем:



т. е.

$$Бу + 2Пл_{33} + 14K\epsilon + (4K_2O) = Poz + 10Opm + 0,2Mm + (1,6H_2O) + (1,7Na_2O).$$

Вычисление облегчается участием в реакции минералов такого простого состава, как кварц. Поэтому наиболее сложен расчет реакции (*Kε*). Но при пользовании данным методом и этот расчет не представляет больших затруднений. Из общей матрицы пучка получаем для реакции (*Kε*) следующий определитель:

$$(K\epsilon) = \begin{vmatrix} Opm & 3 & 1 & 0 & 0 \\ Пл & 8 & 4 & 0 & 1 \\ Бу & 6 & 3 & 4 & 0 \\ Poz & 6 & 1 & 4 & 2 \\ Пу & 2 & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Opm & 1 & 1 & 0 & 0 \\ Пл & 0 & 4 & 0 & 1 \\ Бу & 0 & 3 & 4 & 0 \\ Poz & 4 & 1 & 4 & 2 \\ Пу & 2 & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Правая форма определителя (*Kε*) получена вычитанием удвоенного третьего столбца из второго. Далее вычитаем из строки *Poz* удвоенную строку *Пу*, а из строки *Пу* удвоенную строку *Opm*. В результате этого во втором столбце во всех строках, кроме строки *Opm*, остаются нули, что дает возможность вычеркнуть этот второй столбец и строку *Opm*, отчего определитель (*Kε*) пере-

ходит в следующий:

$$(K\epsilon) = \begin{vmatrix} Пл & 4 & 0 & 1 \\ Бу & 3 & 4 & 0 \\ (Poz - 2Пу) & 1 & 2 & 0 \\ (Пу - 2Орт) & \bar{2} & 1 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Бу & 3 & 4 \\ (Poz - 2Пу) & 1 & 2 \\ (Пу - 2Орт - Пл) & \bar{6} & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Черта над цифрой означает отрицательное значение. Последующее упрощение определителя достигнуто вычитанием первой строки из четвертой, что дало возможность вычеркнуть последний столбец и верхнюю строку. Дальнейшее вычитание из первой строки Бу удвоенной второй и из второй строки удвоенной третьей приводит к нулю члены крайнего правого столбца, кроме самого нижнего члена, что дает возможность вычеркнуть правый столбец и нижнюю строку и получить:

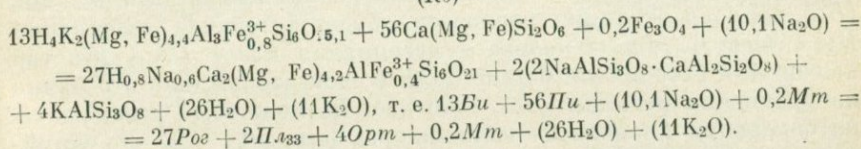
$$(K\epsilon) = \begin{vmatrix} (Бу - 2Poz = 4Пу) & 1 \\ (Poz - 4Пу + 4Орт + 2Пл) & 13 \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрытие этого определителя дает: $(K\epsilon) = 13 Бу + 56 Пу - 27 Poz - 2 Пл - 4 Орт = 0$.

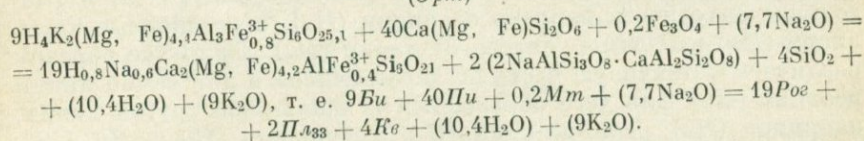
Подставляя сюда формулы минералов и уравнивая содержание в обеих частях уравнения вполне подвижных и избыточных компонентов, получим полное уравнение реакции.

Таким методом вычислены и все остальные уравнения. Выпишем все шесть уравнений моновариантных реакций, возможных между данными шестью минералами:

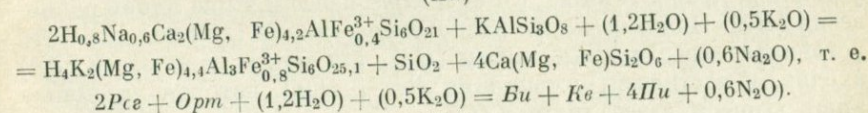
(Кε)



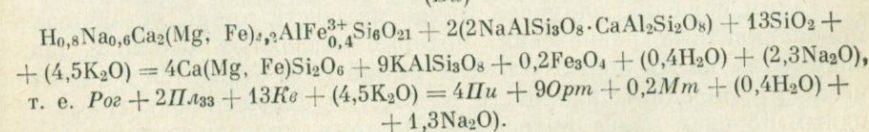
(Opm)



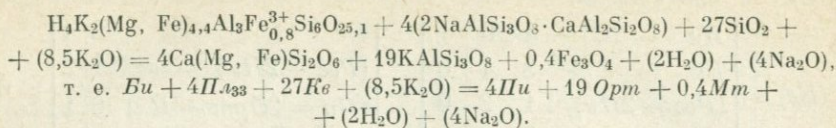
(Пл)



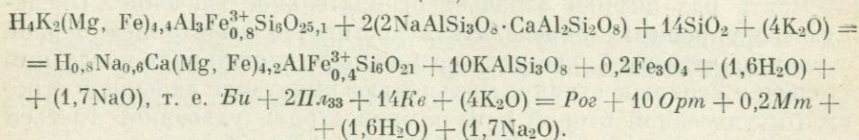
(Бу)



(*Рог*)

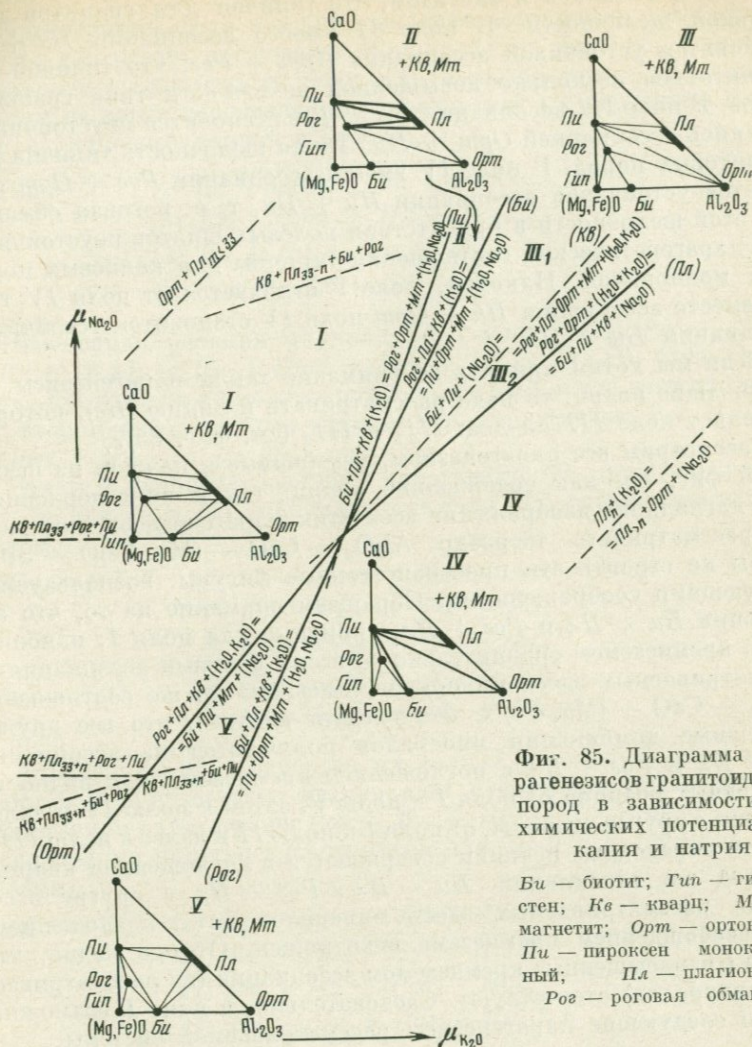


(*Пу*)



Эти уравнения реакций дают возможность построить направления всех линий моновариантных равновесий для пучка на диаграмме $\mu_{\text{K}_2\text{O}} - \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ (фиг. 85). Через произвольную точку этой диаграммы, принятую за центр пучка, строим направления всех моновариантных линий, основываясь на отношении молекулярных количеств участвующих в реакции K_2O и Na_2O , так как тангенс угла α наклона линий на диаграмме равен: $\text{tg } \alpha = d\mu_{\text{Na}_2\text{O}} : d\mu_{\text{K}_2\text{O}} = -\Delta\text{K}_2\text{O} : \Delta\text{Na}_2\text{O}$. Так, для реакции (*Бу*) $\text{tg } \alpha = 4,5 : 2,3 = 1,95$. Проведя, таким образом, направления линий равновесия для всех моновариантных реакций, надо установить для каждой линии устойчивую и неустойчивые части. Для этого около каждой линии пишем соответствующую реакцию так, чтобы каждая линия разделяла минеральные ассоциации, устойчивые по разные стороны от линии равновесия реакции. Так, для реакции (*Бу*) направо от линии равновесия будет устойчива ассоциация $\text{Пу} + \text{Орп} + \text{Мм}$, а налево — ассоциация $\text{Рог} + \text{Пл} + \text{Кв}$, так как первая ассоциация богаче калием, чем вторая, как это видно из уравнения реакции (*Бу*). Это дает возможность утверждать, на основании правила Скрейнемакерса (см. фиг. 80), что устойчивые части линий равновесия для реакций (*Рог*), (*Пл*) и (*Кв*) должны находиться направо от линии (*Бу*), а устойчивые части линий (*Пу*) и (*Орп*) — налево от линии (*Бу*). Таким же образом различаем устойчивую часть от неустойчивой и для самой линии реакции (*Бу*), для чего обращаемся к какой-либо другой линии, например (*Пл*). Для реакции (*Пл*) ассоциация $\text{Бу} + \text{Пу} + \text{Кв}$ устойчива правее и ниже, а $\text{Рог} + \text{Орп}$ левее и выше линии равновесия (*Пл*). Поэтому линия равновесия реакции (*Бу*) должна быть устойчива левее и выше линии (*Пл*), так как в равновесие (*Бу*) входит, в частности, ассоциация $\text{Рог} + \text{Орп}$, которая устойчива лишь выше и левее линии (*Пл*).

Таким образом, получаем пучок из шести линий устойчивых моновариантных равновесий, которые разделяют все поле диаграммы на шесть полей. Из этих линий (*Кв*) относится к парагенезисам, лишенным кварца, а потому по отношению к гранитoidным породам менее интересен. Поэтому проводим линию (*Кв*)



Фиг. 85. Диаграмма парагенезисов гранитоидных пород в зависимости от химических потенциалов калия и натрия

Би — биотит; Гип — гиперстен; Кв — кварц; Мт — магнетит; Орт — ортоклаз; Пир — пироксен моноклинный; Плаг — плагиоклаз; Рого — роговая обманка

пунктиром и рассмотрим преимущественно пять парагенетических полей, ограниченных пятью остальными линиями. Приняв кварц за избыточный минерал-компонент, сводим число виртуальных инертных компонентов к трем: $Al_2O_3 - CaO - (Mg, Fe)O$. Парагенезисы кварцсодержащих пород для каждого из пяти полей могут быть показаны на дополнительных диаграммах с этими тремя компонентами, вписанных в соответствующие поля диаграммы фиг. 85.

Поле I может быть названо полем нормальных гранитоидов. Оно характеризуется устойчивостью ассоциации плагиоклаза

с роговой обманкой и биотитом, что типично для гранитов нормальной щелочности. В поле II вместо ассоциации *Би + Пл* становится устойчивой ассоциация *Орт + Рог*, что типично для гранитоидов несколько повышенной щелочности типа граносиенитов. В поле III ассоциация *Пл + Рог* становится неустойчивой, сменяясь ассоциацией *Орт + Пи*. Такая щелочность типична для сиенитовых пород. В поле IV вместо ассоциации *Рог + Орт* становится устойчивой ассоциация *Пи + Би*, т. е. роговая обманка при этой щелочности в присутствии полевых шпатов неустойчива. Эти парагенетические соотношения типичны для калиевых пород типа монцонитов. Наконец, поле V отличается от поля IV тем, что вместо ассоциации *Пи + Орт* поля IV становится устойчивой ассоциация *Би + Пл*.

Если мы хотим принять во внимание также парагенезисы, не содержащие кварц, то надо рассматривать и линию (*Кв*), которая разделяет поле III на два: III₁ и III₂ (см. фиг. 85).

Рассмотрим все парагенезисы, устойчивые в каждом из шести полей фиг. 85, как содержащие кварц, так и не содержащие. Для наглядного изображения всех этих парагенезисов пришлось бы рассматривать тетраэдр $Al_2O_3 - CaO - (Mg, Fe)O - SiO_2$. Чтобы не строить эти пространственные фигуры, воспользуемся следующими соображениями. Обращаем внимание на то, что ассоциации *Би + Пл* и *Рог + Пл*, типичные для поля I, наиболее бедны кремнеземом сравнительно со всеми другими ассоциациями рассматриваемых здесь минералов, имеющих то же соотношение $Al_2O_3 - CaO - (Mg, Fe)O$. Это следует из того, что все другие возможные комбинации минералов получаются из ассоциаций *Би + Пл* и *Рог + Пл* с поглощением кремнезема, как видно из переходных реакций от поля I к полю V, затем к полю IV и далее III₂ или, с другой стороны, от поля I к полю II и далее к полю III₂. Все эти переходные реакции совершаются с поглощением кварца. Переход же ассоциаций *Би + Пл* и *Рог + Пл* в другие ассоциации рассматриваемых здесь минералов не с поглощением, а с освобождением кремнезема невозможен. Отсюда видно, что в поле I ненасыщенные кремнеземом ассоциации (из рассматриваемых минералов) отсутствуют. Следовательно, в поле I возможны только следующие парагенезисы рассматриваемой системы:

- Поле I
- 1) $Kв + Орт + Пл + Би,$
 - 2) $Kв + Пл + Би + Рог,$
 - 3) $Kв + Пл + Рог + Пи.$

Переходной реакцией к ассоциациям поля II является следующая: $Би + Пл + Kв + (K_2O) = Рог + Орт + Мт + (H_2O, Na_2O)$. Эта реакция при недостатке кварца не доходит до конца, что дает новую ассоциацию поля II, ненасыщенную кремнеземом: $Би + Пл + Рог + Орт.$

Присоединяя сюда кварцсодержащие ассоциации, изображенные на диаграмме парагенезисов поля II на фиг. 85, получаем следующие парагенезисы поля II (парагенезисы, одинаковые с одним из ранее перечисленных, повторяются с указанием прежнего порядкового номера в скобках):

- Поле II
- 4) $Kв + Орт + Би + Рог,$
 - 5) $Kв + Орт + Пл + Рог,$
 - (3) $Kв + Пл + Рог + Пи,$
 - 6) $Орт + Пл + Би + Рог.$

Переходная реакция от поля II к полю III₁: $Рог + Пл + Kв + (K_2O) = Пи + Орт + Мт + (H_2O, Na_2O)$ при недостатке кремнезема не может протекать до конца, что дает для поля III₁ второй ненасыщенный кремнеземом парагенезис: $Рог + Пл + Орт + Пи.$

Вместе с кварцсодержащими парагенезисами, показанными на фиг. 85 для поля III, получаем для поля III₁ следующие парагенезисы:

- Поле III₁
- (4) $Kв + Орт + Би + Рог,$
 - 7) $Kв + Орт + Рог + Пи,$
 - 8) $Kв + Орт + Пл + Пи,$
 - 9) $Орт + Пл + Рог + Пи,$
 - (6) $Орт + Пл + Би + Рог.$

Аналогично при переходе от поля I к полю V переходная реакция при недостатке кварца дает следующий ненасыщенный кремнеземом парагенезис: $Рог + Пл + Би + Пи.$ Вместе с кварцсодержащими парагенезисами имеем для поля V следующие ассоциации:

- Поле V
- (1) $Kв + Орт + Пл + Би,$
 - 10) $Kв + Пл + Би + Пи,$
 - 11) $Kв + Би + Рог + Пи,$
 - 12) $Пл + Би + Рог + Пи.$

Переходная реакция от поля V к полю IV при недостатке кварца дает следующий новый ненасыщенный кремнеземом парагенезис: $Би + Пл + Пи + Орт.$ Вместе с кварцсодержащими ассоциациями имеем, следовательно, для поля IV следующие парагенезисы:

- Поле IV
- 13) $Kв + Орт + Би + Пи,$
 - (8) $Kв + Орт + Пл + Пи,$
 - (11) $Kв + Би + Рог + Пи,$
 - 14) $Орт + Пл + Би + Пи,$
 - (12) $Пл + Би + Рог + Пи.$

Наконец, переходная реакция от поля IV к полю III₂ при недостатке кремнезема дает ассоциацию: *Би + Пи + Рог + Орт*. Вместе с кварцсодержащими парагенезисами поля III получены для поля III₂:

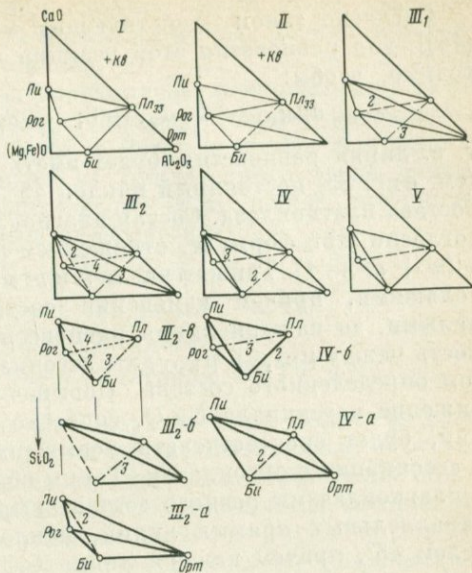
- Поле III₂
- (4) *Кв + Орт + Би + Рог*,
 - (7) *Кв + Орт + Рог + Пи*,
 - (8) *Кв + Орт + Пл + Пи*,
 - 15) *Орт + Би + Рог + Пи*,
 - (14) *Орт + Пл + Би + Пи*,
 - (12) *Пл + Би + Рог + Пи*.

Всего таким образом в системе $Al_2O_3 - CaO - (Mg, Fe)O - SiO_2$ при наличии избыточного магнетита в шести полях, отражающих условия щелочности обычных гранитоидных пород, возможны 15 различных четырехминеральных парагенезисов, перечисленных выше (что равно числу сочетаний из шести минералов по четыре), причем большинство этих парагенезисов устойчиво более чем в одном поле.

Для графического представления четырехминеральных дивариантных парагенезисов полей диаграмм типа фиг. 85 Л. Л. Перчуком (1964) были предложены графики в виде «бензольных колец». Символы всех шести минералов пучка расположены по вершинам шестиугольника, а сплошными или пунктирными соединительными линиями обозначается совместность или несовместность двойных и тройных ассоциаций этих минералов. Условные «парагенетические графы» применялись В. В. Доливо-Добровольским (1969). Мне кажутся более наглядными графики, отображающие химические составы минералов. Можно предложить, например, нижеследующий метод.

На диаграмме состава в отношении $Al_2O_3 - CaO - (Mg, Fe)O$ в полях гранитоидного пучка (см. рис. 85) недосыщенные кремнеземом парагенезисы минералов могут быть показаны при помощи дополнительных пунктирных коннод. Чтобы не усложнять фиг. 85, соответствующие треугольники состава для полей I—V показаны отдельно на фиг. 86. Для каждого из полей сплошными линиями проведены конноды насыщенных кремнеземом парагенезисов, как на фиг. 85. С исчезновением кварца и последующим уменьшением содержания и активности кремнезема одна из коннод перечеркивается новой коннодой, проведенной линией 2. Так, для наиболее сложного поля III₂ с понижением содержания кремнезема наряду с ассоциацией *Рог + Орт* становится устойчивой ассоциация *Пи + Би*, коннода (линия 2) которой перекрещивается с коннодой *Рог + Орт*. Четырехугольник *Пи + Орт + Би + Рог* является проекцией соответствующего пространственного тетраэдра, представляющего недосыщенный кремнеземом парагенезис перечисленных минералов. При дальнейшем уменьшении содержания кремнезема наряду с коннодой *Пи + Орт* появляется

Фиг. 86. Парагенезисы полей гранитоидного пучка фиг. 85 как насыщенные SiO_2 (треугольники, проведенные сплошными линиями), так и недосыщенные (пунктирные линии 2—4). При понижении содержания кремнезема, после исчезновения кварца, становятся устойчивыми конноды, проведенные пунктирными линиями 2, затем 3 и, наконец, 4. Для полей III_2 и IV внизу показаны проекции соответствующих четырехминеральных парагенетических тетраэдров



пересекающая ее коннода $\text{Бу} + \text{Пл}$ (линия 3). Возникший четырехугольник $\text{Пу} + \text{Орт} + \text{Бу} + \text{Пл}$ представляет проекцию тетраэдра, отражающего недосыщенный кремнеземом парагенезис этих четырех минералов. Наконец, при дальнейшем уменьшении содержания кремнезема появляется коннода 4, которая вместе с линиями 3 и 2 входит в состав проекции тетраэдра $\text{Пу} + \text{Пл} + \text{Бу} + \text{Роэ}$, изображающего наиболее недосыщенный кремнеземом парагенезис. Три перечисленных тетраэдра недосыщенных кремнеземом парагенезисов для поля III_2 изображены в разведенном виде внизу фиг. 86, как и два недосыщенных кремнеземом тетраэдра поля IV .

Изменение химических потенциалов калия и натрия в пределах каждого поля диаграммы (см. фиг. 85) приводит к изменению состава переменных минералов без изменения типа парагенезисов. При петрографической работе особенно большое значение имеет изменение состава плагиоклаза в характерных парагенезисах, так как состав плагиоклаза (отношение альбитовой и анортитовой молекул) легко может быть установлен оптическими методами. Поэтому заслуживает внимания метод дальнейшего разделения основных полей диаграммы парагенезисов гранитоидов (см. фиг. 85) на части, исходя из состава плагиоклаза в характерных парагенезисах.

Особенно большое значение имеет реакция: $n\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot m\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + (\frac{1}{2} \text{K}_2\text{O}) = n\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot (m-1)\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + (\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O})$, т. е. $\text{Пл}_{n:(m+n)} + (\text{K}_2\text{O}) = \text{Пл}_{n:(n+m-1)} + \text{Орт} + (\text{Na}_2\text{O})$.

Согласно закону действующих масс [см. стр. 48, уравнение (44)], для равновесия этой реакции при постоянных T и p необходимо, чтобы:

$$d\mu_{K_2O} - d\mu_{Na_2O} = 0; \quad d\mu_{Na_2O} : d\mu_{K_2O} = 1,$$

т. е. линия равновесия будет иметь на диаграмме $\mu_{K_2O} - \mu_{Na_2O}$ (см. фиг. 85) постоянный наклон 45° к оси абсцисс независимо от состава плагиоклаза. Состав плагиоклаза до реакции выражается, согласно этой формуле, отношением $n:(n+m)$, а после реакции — $n:(n+m-1)$. Так как числа n и m могут быть взяты произвольно большими, причем изменения состава окажутся произвольно малыми, то каждая линия равновесия будет изображать зависимость между μ_{Na_2O} и μ_{K_2O} для ассоциации ортоклаза с плагиоклазом определенного состава. Повышение потенциала K_2O или понижение потенциала Na_2O , согласно приведенной формуле реакции, будет способствовать повышению основности плагиоклаза в ассоциации с ортоклазом. Таким образом, равновесие ортоклаза с плагиоклазами разного состава выразится на фиг. 85 системой параллельных прямых линий, наклоненных к оси абсцисс под углом 45° , причем каждая линия будет соответствовать равновесию ортоклаза с плагиоклазом определенного состава. Чем более основным будет состав плагиоклаза в ассоциации с ортоклазом, тем правее и ниже проходит соответствующая линия равновесия. Через центр пучка проходит линия равновесия $Орт + Пл_{зз}$. Следовательно, в полях IV и V устойчивы ассоциации ортоклаза с плагиоклазом состава от $An_{зз}$ и до более основного, а в полях I , II и III устойчивы ассоциации ортоклаза с кислым плагиоклазом, содержащим не более 33% An . Существенно, что кварц не участвует в этой реакции, и поэтому равновесие между ортоклазом и плагиоклазом не зависит от насыщенности или ненасыщенности породы кремнеземом, во всяком случае в первом приближении. На диаграмме (см. фиг. 85) пунктиром в двух местах показано направление линий равновесия $Орт + Пл$.

Кроме того, могут быть проведены системы линий постоянного состава плагиоклаза в четырехминеральных парагенезисах. Как мы видели, ассоциация каждых четырех минералов из числа рассматриваемых шести минералов — $Кв$, $Орт$, $Пл$, $Би$, $Рог$, $Пи$ — при постоянных внешних условиях (T , p , μ_{H_2O}) — дивариантна. Если зададимся определенным соотношением анортитового и альбитового компонентов в плагиоклазе, то вариантность системы уменьшается на единицу, т. е. каждый четырехминеральный парагенезис при условии постоянного содержания анортитовой молекулы в плагиоклазе становится моновариантным, и ему должна соответствовать на диаграмме фиг. 85 определенная линия равновесия. Таким образом, для каждого четырехминерального парагенезиса, содержащего плагиоклаз, может быть проведена система линий, из которых каждая будет соответствовать устойчивости определенного по основности плагиоклаза в данной четырехми-

неральной ассоциации. Каждая система линий имеет реальное значение только в пределах тех полей, в которых данная четырех-минеральная ассоциация устойчива.

Линии постоянного состава плагиоклаза, равновесного с ортоклазом, уже были рассмотрены. Поэтому следует рассмотреть только те четверные парагенезисы, в которые из полевых шпатов входит плагиоклаз. Как видно из приведенного выше списка устойчивых четверных парагенезисов всех полей диаграммы фиг. 85, это следующие четыре парагенезиса:

- (2) $Kв + Пл + Би + Рог$ (поле I),
- (3) $Kв + Пл + Рог + Пи$ (поля I и II),
- (10) $Kв + Пл + Би + Пи$ (поле V),
- (12) $Пл + Би + Рог + Пи$ (поля V, IV и III₂).

Нетрудно для каждого из этих парагенезисов получить уравнение реакции с изменением основности плагиоклаза и отсюда найти наклон линии равновесия на диаграмме химических потенциалов. В этих реакциях альбитовый и анортитовый компоненты плагиоклаза реагируют независимо друг от друга, и поэтому коэффициенты, с которыми они входят в реакцию, должны быть найдены независимо, как будто это были два самостоятельных минерала. Следовательно, задача сводится к нахождению уравнения реакции между пятью минералами, сложенными четырьмя виртуальными инертными компонентами. Решение этой задачи при помощи определителей было рассмотрено выше. Ход решения такой. Составляем следующую таблицу состава минералов, например, для парагенезиса (2) $Kв + Пл + Би + Рог$:

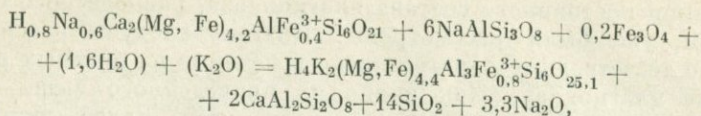
	SiO ₂	0,5 Al ₂ O ₃	(Mg, Fe) O	CaO
<i>Кв</i>	1	0	0	0
<i>Ан</i>	2	2	0	1
<i>Аб</i>	3	1	0	0
<i>Би</i>	6	3	4	0
<i>Рог</i>	6	1	4	2

Рассматривая таблицу полученных цифр вместе с символами минералов как определитель и приравнивая его нулю, имеем:

$$\begin{vmatrix} Kв & 1 & 0 & 0 & 0 \\ Ан & 2 & 2 & 0 & 1 \\ Аб & 3 & 1 & 0 & 0 \\ Би & 6 & 3 & 4 & 0 \\ Рог & 6 & 1 & 4 & 2 \end{vmatrix} = 0.$$

Посредством вычитания или сложения сначала столбцов, а потом строк этого определителя уменьшаем его ранг, как было показано выше, и получаем: $Рог + 6Аб = Би + 2Ан + 14Кв$.

Подставляя в это уравнение формулы минералов и уравновешивая содержание вполне подвижных компонентов, а также избыточного магнетита, получаем:



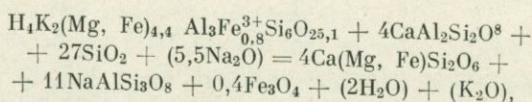
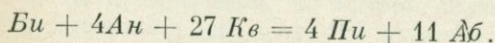
т. е. $Pog + Ab + Mm + (1,6\text{H}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O}) = Bu + An + Kв + (3,3 \text{Na}_2\text{O})$. Следовательно, для сохранения равновесия реакции при постоянных $T, p, \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ необходимо:

$$d\mu_{\text{Na}_2\text{O}} : d\mu_{\text{K}_2\text{O}} = -\Delta\text{K}_2\text{O}/\Delta\text{Na}_2\text{O} = 1,0/3,3 = 0,3,$$

что и дает направление линии равновесия в поле I фиг. 85. Если пренебречь для первого приближения возможными изменениями состава прочих минералов, участвующих в реакции, с изменением химических потенциалов калия и натрия, то эта линия равновесия, как и линии равновесия других рассматриваемых реакций, будет прямой. В действительности составы цветных минералов гранитоидов сильно зависят от щелочности магмы, и поэтому все линии равновесия с участием цветных минералов на фиг. 85 должны быть кривыми.

Аналогично получим уравнение реакции изменения основности плагиоклаза в парагенезисе (10) $Kв + Пл + Бу + Пу$:

	SiO_2	$\text{AlO}_{3/2}$	(Mg, Fe) O	CaO
<i>Kв</i>	1	0	0	0
<i>An</i>	2	2	0	1
<i>Ab</i>	3	1	0	0
<i>Bu</i>	6	3	4	0
<i>Pu</i>	2	0	1	1



т. е. $Bu + 4 An + 27 Kв + (5,5 \text{Na}_2\text{O}) = 4 Pu + 11 Ab + 0,4 Mm + (2 \text{H}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O})$,

$$d\mu_{\text{Na}_2\text{O}} : d\mu_{\text{K}_2\text{O}} = -\Delta\text{K}_2\text{O}/\Delta\text{Na}_2\text{O} = 1/5,5 = 0,18.$$

Для парагенезиса (3) $Kв + Пл + Pog + Пу$ нет необходимости вычислять коэффициенты в уравнении реакции, так как в этой реакции калиевые минералы не участвуют и реакция может сопровождаться поглощением одного натрия, т. е. линия равновесия на фиг. 85 должна быть горизонтальной прямой. Как видно на диаграмме парагенезисов кварцсодержащих пород, помещенной в поле I фиг. 85, коннода $Pog + An$ может перекрещиваться

с коннодой $Пи + Аб$, причем вторая ассоциация, несомненно, богаче кремнеземом, чем первая. Отсюда получаем уравнение реакции: $Кв + Рог + Ан + (Na_2O) = Пи + Аб + Мт + (H_2O)$, и, следовательно, $d\mu_{Na_2O}; d\mu_{K_2O} = 0$. Чем кислее состав плагиоклаза в ассоциации $Кв + Пл + Рог + Пи$, тем выше на фиг. 85 проходит соответствующая горизонтальная линия равновесия. Для $Пл_{33}$ эта линия равновесия проходит через центр пучка.

Указанным методом при помощи определителя можно вычислить наклон линий равновесия плагиоклаза постоянной основности для парагенезиса (12) $Пл + Би + Рог + Пи$, устойчивого в полях III₂, IV и V. Но здесь ограничимся кварцсодержащими парагенезисами. Проведя в полях I, II и V три системы линий, наклоны которых рассчитаны, получаем возможность более обстоятельного сравнения парагенезисов минералов в гранитоидах. Расстояния между линиями для разных составов плагиоклаза, как и вообще расстояния на диаграммах химических потенциалов, могут быть только условными, поскольку абсолютные величины химических потенциалов и их разностей для минеральных ассоциаций нам неизвестны. Но вместе с тем должно иметь место определенное сопряжение между системами различных линий. Так, например, для одного и того же состава плагиоклаза три линии (1) $Кв + Пл + Рог + Пи$, (2) $Кв + Пл + Би + Рог$ и (10) $Кв + Пл + Би + Пи$ должны пересекаться в одной точке, причем эта точка должна лежать на луче (Орт) пучка (см. фиг. 85), т. е. на линии равновесия моновариантной реакции $Кв + Пл + Рог = Би + Пи + Мт$, как показано в левом нижнем углу диаграммы. Это вытекает из следующих соображений. Реакция (Орт): $Кв + Пл + Рог = Би + Пи$ при постоянных внешних условиях моновариантна. Поэтому каждому данному значению μ_{Na_2O} на линии равновесия (Орт) $Кв + Пл + Би + Пи + Рог$ соответствует инвариантный состав плагиоклаза. Около центра пучка состав плагиоклаза в рассматриваемой ассоциации приближается к 33% $Ан$, с понижением μ_{Na_2O} , т. е. к низу фиг. 85, состав плагиоклаза в данной ассоциации становится все более основным. Рассмотрим точку линии равновесия ассоциации (Орт), в которой состав плагиоклаза пусть будет $Пл_{33+n}$, т. е. имеем в этой точке равновесие: $Кв + Пл_{33+n} + Би + Рог + Пи$. Очевидно, что в этой точке будут равновесны также ассоциации (1) $Кв + Пл_{33+n} + Рог + Пи$, (2) $Кв + Пл_{33+n} + Би + Рог$ и (10) $Кв + Пл_{33+n} + Би + Пи$, которые получаются из ассоциации (Орт): $Кв + Пл_{33} + Би + Рог + Пи$ вычеркиванием по одному цветному минералу. Следовательно, и линии равновесия перечисленных трех четверных ассоциаций с плагиоклазом данного состава должны проходить через рассматриваемую точку, как и показано на диаграмме. Отсюда видно, что в направлении к лучу пучка (Орт) со стороны поля I интервал составов плагиоклаза в ассоциации $Кв + Пл + Рог$ все более сужается, а составы плагиоклаза в двух ассоциациях $Кв + Пл + Би + Рог$ и $Кв + Пл + Рог +$

+ *Пи* все более сближаются, пока на какой-либо точке линии (*Орт*) оба состава не совпадут, так что роговая обманка останется равновесной с плагиоклазом только одного состава. После пересечения линии (*Орт*) и перехода в поле *V* роговая обманка исчезнет за счет реакции $Kc + Pl + Pog = Bu + Pi$. Здесь наблюдается та постепенность изменения триангуляции диаграммы состав — парагенезис с изменением внешних условий, на которую было обращено внимание выше (гл. IV, стр. 156). Отметим, что линии равных составов плагиоклаза в парагенезисах (2) и (10) были впервые намечены В. С. Соболевым (1949, стр. 268), тогда как изоплагиоклазовая линия для парагенезиса (3) была ранее показана мною (Коржинский, 1948).

Диаграмма фиг. 85 составлена для высокотемпературных парагенезисов, соответствующих температурному интервалу кристаллизации гранитоидов. Она хорошо объясняет ряд особенностей парагенезисов гранитоидов. Как мною было показано ранее (Коржинский, 1955₂, 1960₁, 1966), с изменением химических потенциалов калия и натрия в магме должны закономерно изменяться также эвтектические точки и пути кристаллизации магмы, вследствие чего с изменением щелочности меняются не только характерные парагенезисы и последовательность кристаллизации, но и состав образующихся магматических горных пород. Так, для гранитоидов нормального ряда типичны парагенезисы поля *I*. По мере кристаллизации все более кислых плагиоклазов цветные минералы кристаллизуются в порядке *Пи* — *Pog* — *Bu* с реакционными отношениями между ними в соответствии с реакционным рядом Боуэна. Парагенезисы полей *III* и *IV* типичны для сиенитовых и монцонитовых пород, и реакционный ряд Боуэна в них не выдерживается. При изучении магматических горных пород при помощи диаграммы типа представленных на фиг. 85 можно выяснить все детали изменения щелочности магмы в разных ее массивах и в фациях и фазах одного массива.

Схематическая общая многопучковая диаграмма зависимости парагенезисов минералов от потенциалов окисей калия и натрия для всех типов магматических пород была построена В. С. Соболевым (1949), к сожалению, без приведения расчетных данных. Для отдельных групп щелочных магматических пород такого рода диаграммы с обстоятельными расчетами давались Л. Л. Перчуком (1964) и некоторыми другими авторами.

С изменением температуры диаграмма (см. фиг. 85) должна испытывать ряд изменений. Понижение температуры благоприятно для реакций с поглощением воды. Уже поэтому понижение температуры приводит к параллельному смещению всех линий равновесия в пользу парагенезисов, образующихся с поглощением воды, т. е. более богатых биотитом и роговой обманкой. Вместе с тем с понижением температуры происходит изменение состава цветных минералов, а это должно вызвать изменение наклона линий равновесия возможных реакций между ними. Наконец, с по-

нижением температуры должны изменяться константы равновесия реакций и химические потенциалы щелочей в магме. Однако для температурного интервала, в котором совершаются кристаллизация гранитоидов и метаморфизм контактовых роговиков и высокотемпературных гнейсов, эти изменения, видимо, невелики, так как закономерности парагенезисов, отраженные на диаграмме (см. фиг. 85), выдерживаются для этих горных пород достаточно хорошо. В связи с этим следует обратить внимание на то, что кристаллизация магмы может вызываться не только падением температуры, но и отдачей воды и других летучих компонентов, в частности, в почти изотермических условиях, а поэтому нельзя быть уверенным в том, что кристаллизация магмы всегда происходит в значительном интервале падающей температуры.

ДИАГРАММЫ $T - p$ И ДИАГРАММЫ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ H_2O и CO_2

Если в закрытой системе из k компонентов при определенных температуре и давлении возможна инвариантная ассоциация из $k + 2$ фаз, то этой ассоциации на диаграмме $T - p$ соответствует определенная точка, из которой исходят $k + 2$ кривых инвариантных реакций, образующих рассматривавшийся выше пучок Скрейнемакерса. Наклоны этих кривых можно определить, если известны тепловые и объемные эффекты соответствующих реакций, из уравнения смещенного равновесия, принимающего в данном случае простейший вид уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$dT/dp = T\Delta v/Q,$$

где Q — тепло, поглощенное при реакции, Δv — увеличение объема. Если численная величина объемных и тепловых эффектов реакций неизвестна, но известны их знаки, то можно построить схематическую диаграмму, отражающую только взаимное расположение полей устойчивости на диаграмме $T - p$.

Из природных минеральных реакций, зависящих от T и p , только совершенно незначительная часть может быть отнесена к реакциям в закрытой системе. Сюда прежде всего относятся реакции превращения полиморфных модификаций, т. е. однокомпонентные реакции. Среди них известны только единичные случаи инвариантных равновесий по три минерала, например: андалузит — дистен — силлиманит, или инвариантные равновесия разных модификаций льда. В основном встречаются инвариантные равновесия каких-либо двух модификаций вещества. Помимо полиморфных превращений известны лишь единичные природные инвариантные реакции, в которых участвуют только кристаллические минералы, например реакция: жадеит + кварц = альбит. Свойства диаграмм $T - p$ для таких реакций в закрытых системах вытекают из уравнения Клаузиуса — Клапейрона, хо-

рошо освещены в учебниках физической химии, и здесь нет необходимости на них останавливаться.

подавляющая часть природных минеральных реакций, вызываемых изменением температуры и давления, сопровождается поглощением или выделением воды и углекислоты. Здесь необходимо рассмотреть физико-химическую интерпретацию таких природных реакций. Для конкретности будем говорить о метаморфических реакциях, хотя аналогичные результаты могут быть получены и для большинства других случаев природного минералообразования.

Исследование метаморфических пород показывает, что содержание в них воды и углекислоты не зависит от первичного содержания этих компонентов в метаморфизируемой осадке, но зависит от условий метаморфизма и от состава породы в отношении других компонентов. Следовательно, вода и углекислота при метаморфизме оказываются подвижными компонентами.

Далее анализ парагенезисов минералов метаморфических пород приводит к заключению, что в первом приближении температура и давление при метаморфизме полностью определяют поведение воды и углекислоты в реакциях минералообразования, т. е. химические потенциалы воды и углекислоты являются функциями температуры и давления. При этом в то время как увеличение глубинности минералообразования (увеличение давления) отчетливо благоприятствует реакциям с поглощением углекислоты (повышает давление углекислоты), температура равновесия реакций с участием воды не обнаруживает заметной зависимости от глубинности — возрастание давления не приводит к существенному возрастанию химического потенциала воды. Такое поведение воды можно объяснить тем, что метаморфизм силикатных пород совершается только при условии присутствия воды в виде жидкой или надкритической жидкообразной (трудно сжимаемой) фазы. По выражению П. Эскола (Eskola, 1921, 1939), вода при метаморфизме «присутствует в избытке». Для объяснения поведения углекислоты можно допустить, что водная фаза насыщена углекислотой, которая способна обособляться от водного раствора в виде газообразной фазы. При этом повышение общего давления должно повышать концентрацию насыщения углекислоты в жидком растворе, а потому повышать ее активность (Коржинский, 1937, 1940).

Температуры порового раствора и горной породы, конечно, одинаковы. Давление порового раствора не может быть больше, чем давление в породе, но в трещинах давление раствора может быть меньше, чем давление, под которым находятся вмещающие породы, что типично для метасоматических процессов. Однако при собственно метаморфических процессах, когда для более или менее равномерного метаморфизма целых толщ горных пород необходимо просачивание через них потоков растворов, последние не могут иметь заметно более низкого давления, чем давление

в породах, через которые растворы просачиваются. Поэтому для метаморфических процессов следует допустить, что давление на породу и на растворы примерно одинаково.

Вследствие подвижности порового раствора и особенно самой воды состав порового раствора определяется не только составом вмещающей горной породы, но и влиянием окружающих горных пород и источника раствора. Так, химический потенциал воды в поровом растворе может в существенной мере зависеть от наличия в нем галоидов щелочных металлов, практически отсутствующих в большинстве горных пород. Поэтому метаморфизм горных пород в термодинамическом отношении следует толковать как взаимодействие двух систем — системы минералов горной породы (экстенсивные параметры этой системы отмечены индексом s) и системы порового раствора (параметры с индексом l). В первой системе факторами равновесия являются T , p , $N_a^s, \dots, N_k^s, \mu_{H_2O}, \mu_{CO_2}$. Полный дифференциал потенциала такой системы выражается следующим образом [см. стр. 41, уравнение (33)]:

$$dG^s = -S^s dT + V^s dp + \mu_a dN_a^s + \dots + \mu_k dN_k^s - \\ - N_{H_2O}^s d\mu_{H_2O} - N_{CO_2}^s d\mu_{CO_2}.$$

Отсюда получаем условие сохранения смещенного равновесия для реакции перехода от состояния I к состоянию II [см. стр. 48, уравнение (43)]:

$$-\Delta S^s dT + \Delta V^s dp - \Delta N_{H_2O}^s d\mu_{H_2O} - \Delta N_{CO_2}^s d\mu_{CO_2} = 0. \quad (10)$$

Для выяснения зависимости μ_{H_2O} и μ_{CO_2} от T и p рассматриваем поровый раствор как закрытую систему с факторами равновесия T , p , $N_a^l, \dots, N_k^l, N_{H_2O}^l, N_{CO_2}^l$.

Из выражения полного дифференциала этого раствора:

$$dG^l = -S^l dT + V^l dp + \mu_a dN_a^l + \dots + \mu_{H_2O} dN_{H_2O}^l + \mu_{CO_2} dN_{CO_2}^l$$

получаем:

$$\partial \mu_{H_2O} / \partial T = -\partial S^l / \partial N_{H_2O}^l = -\bar{S}_{H_2O}^l,$$

$$\partial \mu_{H_2O} / \partial p = \partial V^l / \partial N_{H_2O}^l = \bar{V}_{H_2O}^l$$

и аналогично:

$$\partial \mu_{CO_2} / \partial T = -\bar{S}_{CO_2}^l; \quad \partial \mu_{CO_2} / \partial p = \bar{V}_{CO_2}^l.$$

Отсюда:

$$d\mu_{H_2O} = -\bar{S}_{H_2O}^l dT + \bar{V}_{H_2O}^l dp; \quad d\mu_{CO_2} = -\bar{S}_{CO_2}^l dT + \bar{V}_{CO_2}^l dp, \quad (11)$$

где $S_{H_2O}^l, S_{CO_2}^l, V_{H_2O}^l, V_{CO_2}^l$ — парциальные энтропия и объем H_2O и CO_2 в растворе.

Подставляя полученные значения $d\mu_{H_2O}$ и $d\mu_{CO_2}$ в уравнение (10) и приняв во внимание, что $\Delta N_i^s = -\Delta N_i^l$, т. е. что прибыль

вполне подвижного компонента в минералах системы равна его убыли в растворе, получим:

$$-(\Delta S^s + \Delta N_{\text{H}_2\text{O}}^l \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}^l + \Delta N_{\text{CO}_2}^l \bar{S}_{\text{CO}_2}^l) dT + (\Delta V^s + \Delta N_{\text{H}_2\text{O}}^l \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^l + \Delta N_{\text{CO}_2}^l \bar{V}_{\text{CO}_2}^l) dp = 0. \quad (12)$$

Отсюда, обозначив суммарное приращение энтропии в минералах и в растворе как ΔS , а суммарное приращение объема минералов породы и порового раствора как ΔV , получим:

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

т. е. обычное уравнение Клаузиуса — Клапейрона для реакций в закрытой системе, включающей как систему минералов горной породы, так и систему порового раствора. Более сложный вывод дан здесь потому, что метаморфическую систему следует рассматривать как систему минералов с вполне подвижными H_2O и CO_2 . Кроме того, нам понадобится промежуточное уравнение (10).

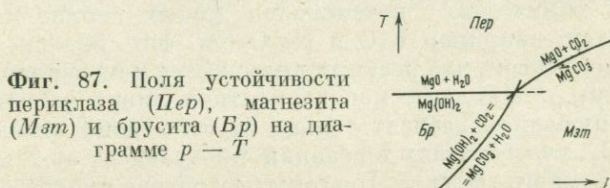
Таким образом, для определения наклона кривой равновесия реакции на диаграмме $T - p$ необходимо знание полного теплового и объемного эффектов реакции. Как мы упоминали, температура равновесия реакций с поглощением одной воды не обнаруживает заметной зависимости от глубинности, что указывает на незначительный объемный эффект таких реакций: парциальный объем воды в метаморфизирующих растворах, очевидно, близок к парциальному объему воды в минералах. Линии равновесия таких реакций на диаграмме $T - p$ идут в первом приближении параллельно оси давлений. Температуры равновесия реакций с поглощением углекислоты отчетливо возрастают с увеличением глубинности, т. е. с увеличением давления, как будто углекислота присутствует в газообразном состоянии. Если известен тепловой эффект такой реакции, то кривая равновесия ее может быть рассчитана по приближенной формуле Нернста (Goldschmidt, 1912; Коржинский, 1935, 1940). В настоящее время для многих минералов имеются термодинамические константы, позволившие ряду авторов дать точные расчеты кривых зависимости минеральных равновесий от температуры и парциального давления воды и углекислоты. Эти кривые равновесия имеют вид парабол, по мере увеличения давления выполаживающихся. Для более сложных реакций, при которых углекислота поглощается, а вода выделяется, предсказание знаков теплового и объемного эффектов при метаморфизме становится более трудным, так как неизвестно точно состояние воды и углекислоты в природных растворах. Здесь приходится в большей степени основываться на наблюдениях минерального состава горных пород.

В качестве примера рассмотрим равновесие трех минералов: периклаза MgO , магнезита MgCO_3 и брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В их состав входят всего три компонента — MgO , H_2O , CO_2 , причем $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и μ_{CO_2} зависят от T и p , вследствие чего эта трехминеральная ас-

социация неинвариантна. На диаграмме $T - p$ ей соответствует определенная точка, из которой должны исходить три кривые, соответствующие равновесиям трех следующих моновариантных реакций:

- 1) $MgO + (H_2O) = Mg(OH)_2$, т. е. периклаз \rightarrow брусит,
- 2) $MgO + (CO_2) = MgCO_3$, т. е. периклаз \rightarrow магнезит,
- 3) $Mg(OH)_2 + (CO_2) = MgCO_3 + (H_2O)$, т. е. брусит \rightarrow магнезит.

Согласно изложенному, линия равновесия первой реакции, с поглощением воды, на диаграмме $T - p$ (фиг. 87) приблизительно изобразится горизонтальной прямой, а линия равновесия второй



реакции — параболой, имеющей наклон в сторону падающих давлений. Поле устойчивости периклаза находится выше этих двух линий равновесия, так как образование периклаза за счет гидрата или карбоната магния, с высвобождением воды или углекислоты, сопровождается поглощением тепла. Третья реакция перехода брусита в магнезит сопровождается поглощением одной молекулы CO_2 и освобождением одной молекулы H_2O . Следует считать, что при переходе молекулы CO_2 из порового раствора в кристаллическую фазу энтропия и объем уменьшаются в большей степени, чем при переходе молекулы воды. Поэтому реакция (3) перехода брусита в магнезит должна сопровождаться выделением тепла и уменьшением объема, подобно реакции (2) перехода периклаза в магнезит. Объемный эффект реакций (2) и (3) должен быть примерно одинаков, поскольку он обусловлен главным образом переходом из раствора в кристаллическую фазу одной молекулы CO_2 . Но тепловой эффект в реакции (3) должен быть меньше, чем при реакции (2), так как освобождение тепла при поглощении молекулы CO_2 отчасти компенсируется поглощением тепла при освобождении молекулы H_2O . Отсюда, согласно уравнению Клаузиуса — Клапейрона, наклон кривой равновесия на диаграмме $T - p$ для реакции (3) должен быть круче, чем для реакции (2) (см. фиг. 87).

Как следует из фиг. 87, с повышением давления поле устойчивости брусита суживается, и при давлении, превышающем неинвариантную точку, брусит становится в условиях метаморфизма неустойчивым. Действительно, при исследовании пород архейского гнейсового комплекса Восточной Сибири, метаморфизм которого с наложением гидротермальных процессов протекал в условиях наиболее глубокой фации, брусит не был встречен (Коржин-

ский, 1940, 1946). Но, разумеется, вопросы режима углекислоты при метаморфизме изучены еще недостаточно, и общность отмеченных здесь закономерностей требует еще подтверждения. Ранее мною были рассмотрены и другие примеры реакций с участием одновременно воды и углекислоты (Коржинский, 1940).

Для анализа более сложных случаев реакций с участием воды и углекислоты, когда тепловые и объемные эффекты реакций неизвестны, могут быть использованы диаграммы $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Предполагая T и p постоянными, строим пучки линий моновариантного равновесия на диаграмме химических потенциалов CO_2 и H_2O точно таким же образом, как было показано выше для диаграмм химических потенциалов других вполне подвижных компонентов, например K_2O и Na_2O (см. фиг. 82, 85). При этом условно допускаем, что реакции вызываются изменением не T и p , а μ_{CO_2} и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Наклоны моновариантных линий равновесия при таких допущениях зависят только от отношений чисел молекул H_2O и CO_2 , участвующих в реакции, и не зависят от T и p , теплового и объемного эффекта. Поэтому построение пучков линий равновесия даже для многокомпонентных систем не представляет особых затруднений. Вместе с тем такая диаграмма будет определенным отображением важной для нас диаграммы $T - p$ данной системы метаморфических реакций. Действительно, предположим, что мы имеем диаграмму $T - p$, изображающую все возможные метаморфические реакции в данной системе с участием H_2O и CO_2 в виде нескольких пучков линий равновесия. Эти линии пересекаются в инвариантных точках, соответствующих определенным температурам и давлениям. Каждой линии равновесия отвечает определенное уравнение (10) (стр. 207), в котором $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и μ_{CO_2} являются определенными функциями T и p , так что это уравнение после замены $d\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и $d\mu_{\text{CO}_2}$ их выражениями (11) через dT и dp может быть приведено к виду (12), непосредственно выражающему наклон кривой равновесия на диаграмме $T - p$. Но это же уравнение (10) при допущении $dT = 0$ и $dp = 0$ даст направление линии равновесия для этой же реакции на диаграмме $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\Delta N_{\text{H}_2\text{O}}^s d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta N_{\text{CO}_2}^s d\mu_{\text{CO}_2} = 0;$$

$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}} : d\mu_{\text{CO}_2} = - \Delta N_{\text{CO}_2}^s : \Delta N_{\text{H}_2\text{O}}^s, \quad (13)$$

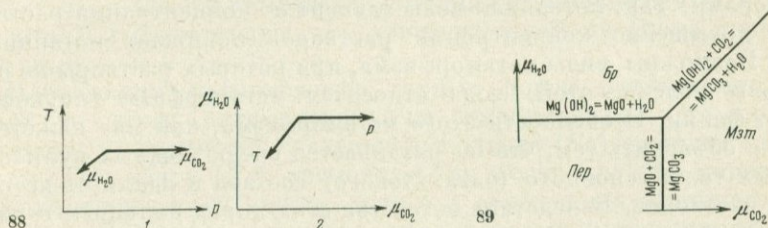
т. е. каждой линии равновесия диаграммы $T - p$ соответствует линия равновесия той же реакции на диаграмме $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$.

Пересечение этих линий даст те же инвариантные точки, что и имеющиеся на диаграмме $T - p$.

Таким образом, для метаморфических систем *все те равновесия (нон-, моно- и дивариантные) реакций с участием воды и углекислоты, которые могут быть изображены в виде пучков Скрейнмаккера на диаграмме $T - p$, могут быть также представлены в виде соответствующих пучков и на диаграмме химических потен-*

циалов воды и углекислоты, отнесенных к постоянным произвольным T и p .

Прежде чем переходить к примерам, обратим еще внимание на соотношение направлений в диаграммах $T - p$ и $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Повышение давления (глубинности) без изменения температуры в случае метаморфизма может вызвать реакции с поглощением CO_2 , но не воды. При постоянных температуре и давлении тот же эффект может вызвать повышение μ_{CO_2} при постоянном $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Таким образом, направление возрастания p на диаграмме $T - p$ и направление возрастания μ_{CO_2} на диаграмме $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ одно другому соответствуют (фиг. 88). Повышение температуры при



Фиг. 88. Соотношение направлений в диаграмме $p - T$ (1), для которой принято, что μ_{CO_2} и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ являются функциями p и T , и в диаграмме $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ при постоянных p и T (2)

Фиг. 89. Диаграмма химических потенциалов воды и углекислоты при постоянных p и T , по своему строению она отображает диаграмму фиг. 87

постоянном давлении вызывает при метаморфизме реакции с освобождением как воды, так и углекислоты, т. е. оно равносильно одновременному понижению химических потенциалов как воды, так и углекислоты при постоянных T и p , что показано стрелкой на фиг. 88, 2. Повышение химического потенциала H_2O при постоянных T , p , μ_{CO_2} вызовет реакции с поглощением воды, без нарушения равновесия реакций карбонатизации без участия воды. Это равносильно понижению температуры и давления одновременно в некотором определенном соотношении (показано стрелкой на фиг. 88, 1). Таким образом, между направлениями на диаграмме $T - p$ и $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ для метаморфизма имеется некоторое соответствие, изображаемое схематически на фиг. 88. Оно довольно постоянно для осей абсцисс, а для других направлений зависит от парциальных энтропий воды и углекислоты в метаморфизирующих растворах и минералах и потому должно варьировать не только в зависимости от температуры и давления, но и для разных реакций. Однако румбы направлений в отношении осей абсцисс, показанные на фиг. 88, должны сохраняться.

Простейший пример диаграммы $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ дан на фиг. 89. Эта диаграмма, как и фиг. 88, дает соотношение полей устойчиво-

сти периклаза, брусита и магнезита, исходя из рассмотренных выше реакций взаимодействия их с участием воды и углекислоты. В отличие от фиг. 87 поле высокотемпературного минерала — периклаза — здесь расположено не вверху, а внизу диаграммы.

Конечно, сказанное не означает, что диаграммы потенциалов H_2O и CO_2 могут полностью заменить диаграммы $T - p$. На диаграммах $\mu_{CO_2} - \mu_{H_2O}$ не отражаются реакции без участия воды и углекислоты, а потому возможны отличия этих диаграмм, составленных для разных исходных T и p , однако число таких реакций очень ограничено. С другой стороны, потенциалы H_2O и CO_2 определяются не только T и p , но и некоторыми другими факторами. Так, потенциал воды зависит от концентрации растворов: повышение концентрации растворов понижает потенциал H_2O . Возможны виды метаморфизма, при которых растворы не насыщены углекислотой, сюда относится метаморфизм глаукофановой фации. Особенности этого метаморфизма, как мне кажется, можно объяснить тем, что он развивается среди мощных вулканогенных толщ основного (базальтового) состава и вдали от источника растворов. Вследствие богатства этих пород кальцием и магнием при низкотемпературном метаморфизме, сопровождаемом карбонатизацией, восходящие растворы обедняются CO_2 . Этими обстоятельствами можно объяснить то, что при высоком общем давлении метаморфизма глаукофановой фации (с образованием жадеита, арагонита) давление углекислоты было умеренным (устойчивость лавсонита).

Основной состав исходных толщ объясняет и повышенную щелочнометальность глаукофанового метаморфизма: при вступлении растворов в эти толщи, богатые CaO и MgO , коэффициент активности щелочных металлов в растворе повышается из-за взаимного усиления оснований в растворе (принцип кислотно-основного взаимодействия).

Тем не менее несомненно, что подавляющее большинство реакций минералообразования, вызываемых понижением или повышением температуры, — это реакции с участием воды и углекислоты и что с глубиной давление углекислоты в эндогенных растворах возрастает. Поэтому несмотря на указанные осложнения диаграммы $\mu_{CO_2} - \mu_{H_2O}$ хорошо отражают главнейшие реакции метаморфизма, связанные с изменением температуры и глубинности.

ДИАГРАММЫ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ $SiO_2 - CaO - MgO$

В качестве более сложного примера рассмотрим систему $SiO_2 - CaO - MgO - H_2O - CO_2$. Прилагая правило фаз ($n = k + 2 - r$) к системе минералов без порового раствора и принимая во внимание зависимость химических потенциалов как воды, так и углекислоты при метаморфизме от температуры и давления, получим

правило фаз в следующем виде:

$$n = k - r = 5 - r$$

(так как два уравнения зависимости μ_{CO_2} и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ от T и p уменьшают число свобод системы n на 2). Следовательно, наибольшее число одновременно устойчивых минералов, возможных в неинвариантной точке ($n = 0$), т. е. при особых значениях T и p , равно 5. Четырехминеральные ассоциации моновариантны (изображаются линиями), а трехминеральные дивариантны. Аналогичные соотношения получим, приняв для построения диаграммы $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$, что эти химические потенциалы независимы от T и p , но зато T и p постоянны, что приводит к той же форме правила фаз: $n_{p,T} = k - r = 5 - r$.

Наблюдения парагенезисов горных пород показывают, что одной из таких пятиминеральных неинвариантных ассоциаций является, по-видимому, следующая: кальцит (*Ka*), доломит (*Дол*), тальк (*Ta*), кварц (*Kв*), тремолит (*Тр*), поскольку эти минералы нередко встречаются вместе, хотя и в отношениях взаимного замещения. Последнее естественно потому, что формирование горной породы в условиях неинвариантного соотношения T и p невероятно, и всякое изменение T и p должно вести к взаимным реакциям между минералами неинвариантной ассоциации. Для построения пучка Скрейнмакерса составляем таблицу составов минералов неинвариантной ассоциации:

	SiO ₂	MgO	CaO	CO ₂	H ₂ O
<i>Ka</i>	0	0	1	1	0
<i>Дол</i>	0	1	1	2	0
<i>Ta</i>	4	3	0	0	1
<i>Тр</i>	8	5	2	0	1
<i>Кв</i>	1	0	0	0	0

Левый нижний сектор этой таблицы и представляет матрицу пучка:

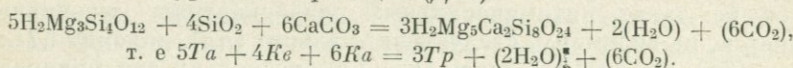
<i>Ka</i>	0	0	1
<i>Дол</i>	0	1	1
<i>Ta</i>	4	3	0
<i>Тр</i>	8	5	2
<i>Кв</i>	1	0	0

Вычеркиванием в этой матрице по очереди по одной строке и приравниванием нулю получающихся квадратных матриц (определителей), как было объяснено ранее, получаем уравнения всех реакций, возможных между данными минералами. Например, для

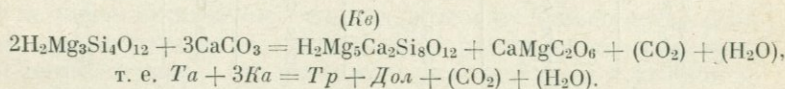
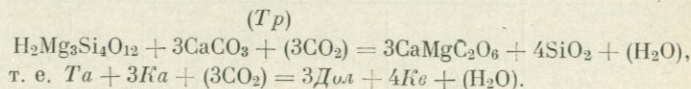
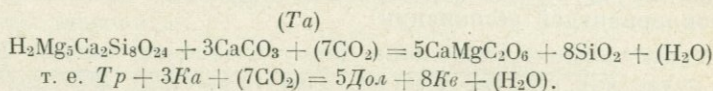
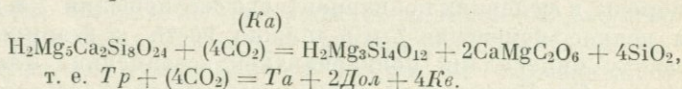
реакции без участия доломита (*Дол*):

$$\begin{aligned}
 (\text{Дол}) &= \begin{vmatrix} Ka & 0 & 0 & 1 \\ Ta & 4 & 3 & 0 \\ Tp & 8 & 5 & 2 \\ K\epsilon & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ka & & 0 & 0 & 1 \\ Ta & & 4 & 3 & 0 \\ (Tp - 2Ka) & & 8 & 5 & 0 \\ K\epsilon & & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Ta & & 4 & 3 \\ (Tp - 2Ka) & & 8 & 5 \\ K\epsilon & & 1 & 0 \end{vmatrix} = \\
 &= \begin{vmatrix} (Ta - 4K\epsilon) & & 0 & 3 \\ (Tp - 2Ka - 8K\epsilon) & & 0 & 5 \\ K\epsilon & & 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (Ta - 4K\epsilon) & & 3 \\ (Tp - 2Ka - 8K\epsilon) & & 5 \end{vmatrix} = \\
 &= 5Ta - 20K\epsilon - 3Tp + 6Ka + 24K\epsilon = 0; \\
 &5Ta + 6Ka + 4K\epsilon = 3Tp.
 \end{aligned}$$

Отсюда полное уравнение реакции (*Дол*):



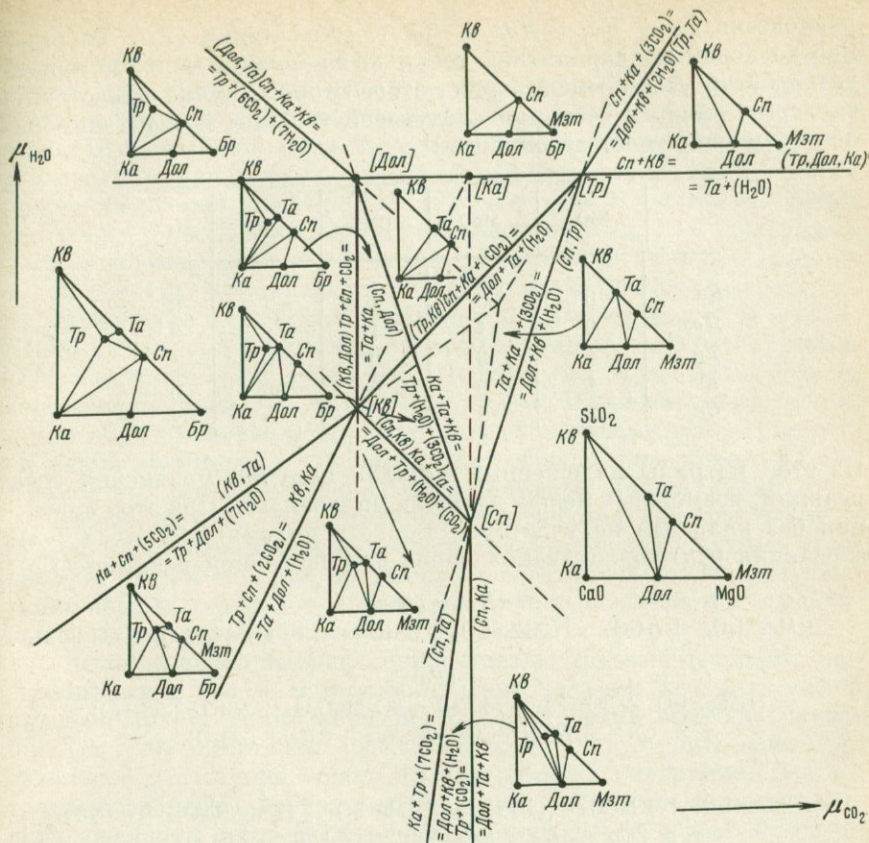
Аналогично получаем уравнения и остальных четырех реакций между данными минералами:



Эти уравнения дают возможность установить направления линий равновесия реакций на диаграмме $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ при помощи уравнения (13) (стр. 210). Например, для реакции (*Ta*):

$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}} : d\mu_{\text{CO}_2} = -\Delta N_{\text{CO}_2} : \Delta N_{\text{H}_2\text{O}} = 7.$$

Для отличия стабильной части линии равновесия от метастабильной пользуемся правилом Скрейнемакерса (см. фиг. 80). Таким образом строим самый нижний пучок линий на фиг. 90 и надписываем около каждой линии уравнение соответствующей реакции, причем каждая часть уравнения должна быть написана с той стороны линии равновесия, с которой выражаемая этой частью минеральная ассоциация становится устойчивой. При этом при-



Фиг. 90. Диаграмма химических потенциалов μ_{CO_2} — $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ для равновесных отношений между шестью минералами: доломитом (Дол), кальцитом (Ка), кварцем (Кв), серпентином (Сп), тальком (Та), тремолитом (Тр) пятикомпонентной системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ с участием также магнетита (Мзм) и брусита (Бр)

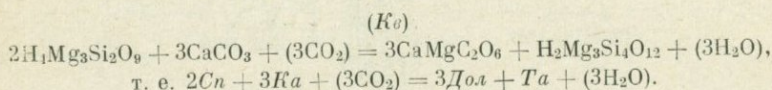
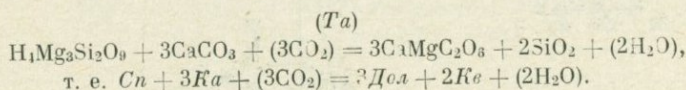
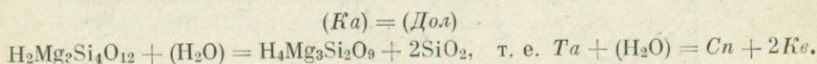
нимается во внимание, что повышение потенциала вполне подвижного компонента — в данном случае H_2O или CO_2 — способствует реакции, идущей с поглощением этого компонента (принцип Ле-Шателье). После этого в каждом поле, ограниченном линиями равновесия, помещаем диаграмму состав — парагенезис системы $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$, выражающую устойчивые парагенезисы этого поля.

Другой неинвариантной пятиминеральной ассоциацией той же системы является ассоциация $\text{Та} + \text{Ка} + \text{Дол} + \text{Кв} + \text{Сп}$, где Сп — серпентин. Поскольку в эту ассоциацию входит четырехминеральный парагенезис $\text{Та} + \text{Ка} + \text{Дол} + \text{Кв}$, эта новая неинвариантная точка расположится на моновариантной линии

равновесия $Ta + Ka + Дол + Kв$, т. е. на линии (Tr). Расстояние до новой невариантной точки на диаграмме фиг. 90 приходится брать условным. Матрица этого второго пучка представится левым нижним сектором следующей таблицы состава минералов невариантной ассоциации:

	SiO ₂	MgO	CaO	CO ₂	H ₂ O
<i>Ka</i>	0	0	1	1	0
<i>Дол</i>	0	1	1	2	0
<i>Ta</i>	4	3	0	0	1
<i>Kв</i>	1	0	0	0	0
<i>Cn</i>	2	3	0	0	2

Из этой матрицы изложенным методом получим уравнения всех реакций, возможных между данными минералами. При этом в реакции без кальцита не участвует также и доломит: (Ka) = ($Дол$), а реакция (Cn) тождественна ранее рассмотренной реакции (Tr):



Эти уравнения реакций дают возможность построить направления линий равновесия для каждой из реакций верхнего правого пучка (см. фиг. 90). Пишем около каждой линии соответствующую ей реакцию, различаем при помощи правила Скрейнмакенса устойчивые и неустойчивые части каждой линии равновесия, а при помощи принципа Ле-Шателье различаем для каждой линии стороны, в которых устойчивы исходные или конечные продукты реакции. После этого для каждого поля можно построить треугольники устойчивых парагенезисов в диаграмме состава в отношении инертных компонентов CaO — MgO — SiO₂.

Далее оказывается, что можно без дополнительного расчета получить и несколько других пучков той же диаграммы. Диаграмма фиг. 90 изображает устойчивые парагенезисы внутри группы следующих шести минералов системы CaO — MgO — SiO₂ — H₂O — CO₂: *Ka*, *Дол*, *Ta*, *Tr*, *Kв*, *Cn*. Первый построенный нами на диаграмме пучок соответствовал ассоциации первых пяти минералов без серпентина, и он может быть обозначен как пучок [*Cn*]. Линии этого пучка соответствуют моновариантным

ассоциациям минералов по четыре, без Cn и еще одного из минералов. Эти линии могут обозначаться символами отсутствующих в них минералов в круглых скобках, например (Cn, Ta) , (Cn, Ka) и пр. Второй пучок пяти минералов без тремолита может быть обозначен в квадратных скобках — $[Tp]$, а лучи этого пучка можно обозначить как (Tp, Ta) , $(Tp, K\epsilon)$ и пр. В частности, общий для обоих пучков луч получит обозначение (Cn, Tp) . Диаграмма фиг. 90 дополнена также пучками $[Дол]$ и $[K\epsilon]$, принадлежащими к той же группе минералов. Центры этих пучков получаются на пересечении лучей двух построенных нами пучков $[Cn]$ и $[Tp]$. Центр пучка $[K\epsilon]$ находится на пересечении луча $(Tp, K\epsilon)$ пучка $[Tp]$ с лучом $(Cn, K\epsilon)$ пучка $[Cn]$. Центр пучка $[Дол]$ находится на пересечении лучей $(Tp, Дол, Ka)$ и $(Cn, Дол)$. В каждом центре пучка, таким образом, пересекаются линии, в обозначении которых имеется общий им минерал, который и дает обозначение нового пучка. Кроме того, на пересечении метастабильных частей линий, обозначенных на фиг. 90 пунктиром, получают еще две точки — $[Ka]$ и $[Ta]$, обозначающие метастабильные неинвариантные ассоциации. Таким образом, из шести алгебраически возможных сочетаний шести минералов по пять — четыре оказываются устойчивыми, а два метастабильными.

Соединяя центр каждого пучка с пятью другими центрами, как стабильными, так и метастабильными, получим все пять лучей каждого пучка. Таким образом, для построения всей диаграммы (см. фиг. 90) достаточно рассчитать два пучка и взять одно произвольное расстояние между их центрами на диаграмме. Все остальные элементы диаграммы получены посредством геометрических операций проведения новых линий через точки пересечения рассчитанных линий. Общие свойства такого типа диаграмм рассмотрены в следующем разделе.

В основу диаграммы, изображенной на фиг. 90, положены эмпирические заключения об устойчивости при некоторых условиях двух неинвариантных ассоциаций минералов, матрицы состава которых даны выше. Проведенное построение, однако, позволяет сделать очень много выводов, которые могут быть проверены наблюдениями. На основании указанной связи между диаграммой $\mu_{CO_2} - \mu_{H_2O}$ (при постоянных p и T) и диаграммой $p - T$ можно вывести из фиг. 90 последовательность превращений минералов при падении температуры в условиях различной глубинности. При этом, конечно, может оказаться, что некоторые из полей диаграммы будут метастабильны в силу возможности реакций с образованием новых минералов, не предусмотренных при ее построении. Так, сравнение с фиг. 89 показывает, что поле диаграммы фиг. 90 может пересекаться диагональной линией, наклоненной под углом 45° к оси координат, разграничивающей поля устойчивости магнезита и брусита. Соответственно вместо магнезита в левом верхнем углу диаграммы фиг. 90 должен быть устойчив брусит, как это показано на диаграмме предположительно.

Как пояснено на фиг. 88, увеличение глубинности соответствует увеличению потенциала углекислоты, а понижение температуры — продвижению на фиг. 90 кверху вправо. Если принять во внимание это правило, то из фиг. 90 также следует, что продукты разложения тремолита при послемагматических процессах с понижающейся температурой и сама температура разложения будут различны в зависимости от глубинности. В условиях больших глубин (т. е. высокого давления CO_2) тремолит распадается на ассоциацию кварца, доломита и талька. В условиях средних глубин тремолит распадается на кварц, тальк и кальцит, а в наименее глубинных условиях возможен распад тремолита на кварц, кальцит и серпентин (левый верхний угол диаграммы), причем в этом случае тремолит сохраняет устойчивость до более низких температур, чем в условиях больших глубин. Последний распад еще должен быть подкреплен наблюдениями. Очень интересно, что ассоциация кальцита с тальком возможна лишь для условий центральной части диаграммы фиг. 90, в пределах участка между центрами пучков [Дол], [Кв], [Сп], [Тр]. При более высоком давлении углекислоты вместо ассоциации $Ka + Ta$ устойчива ассоциация кварца с доломитом. В приповерхностных условиях вместо $Ta + Ka$ устойчивы ассоциации тремолита с серпентином или доломитом. Действительно, согласно данным П. Эскола (Eskola, 1939, стр. 357), при переходе от амфиболитовой фации к зеленосланцевой амфибол разлагается с образованием доломита с магнетитом, кварца, хлорита и эпидота, причем для зеленосланцевой фации типична ассоциация доломита с кварцем. При исследованиях древних гистерогенных процессов в глубинных гнейсовых комплексах в докембрии Восточной Сибири я тоже наблюдал разложение тремолита и диопсида с постоянным образованием доломита и кварца и без образования ассоциации кальцита с тальком. Поэтому при более позднем изучении гипабиссальных скарновых месторождений я не мог не обратить внимания на весьма обычную здесь ассоциацию кальцита с тальком, постоянно возникающую при разложении амфиболов и пироксенов (Коржинский, 1948, стр. 68). Типичная для гипабиссальных условий ассоциация талька с кальцитом становится неустойчивой для всех температурных ступеней глубинного метаморфизма, приводящего к образованию кристаллических сланцев и гнейсов. Так, помимо упомянутых данных по докембрию Восточной Сибири, по моим и А. А. Глаголева наблюдениям, ассоциация талька с кальцитом не встречается в докембрийских кристаллических сланцах, филлитах и кварцитах района Курской магнитной аномалии.

Аналогично, согласно фиг. 90, ассоциация кальцита с серпентином, типичная для небольших глубин, на больших глубинах должна быть неустойчива при любых температурах.

После выхода в свет первого издания данной книги было опубликовано различными авторами много «многопучковых» диаграмм парагенезисов. В частности, для рассмотренной здесь системы

CaO — MgO — SiO₂ С. А. Коренбаумом (1967) была составлена диаграмма μ_{CO_2} — $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, отвечающая широкому диапазону температур и давлений и основанная на детальном изучении парагенезисов минералов тальковых месторождений.

В настоящее время не выяснено, в какой степени при различных метаморфических процессах выдерживается зависимость давления паров воды и углекислоты от температуры и глубинности. Эта зависимость отчетливо проявляется при высокотемпературных процессах, а также при достаточно интенсивных средне- и низкотемпературных метаморфических процессах, например при образовании зеленых сланцев за счет диабазов и их туфов, когда первичные силикаты породы замещаются карбонатами, хлоритом и пр. Но при частичном гистерогенном разложении пород, естественно, имеются отступления от полной подвижности углекислоты, а может быть, и воды. Для исследования интересной проблемы режима воды и углекислоты при природных процессах диаграммы типа, приведенного на фиг. 90, несомненно, будут необходимы.

МУЛЬТИСИСТЕМЫ И ОБЩИЕ СВОЙСТВА ИХ МНОГОПУЧКОВЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

В этой главе под *диаграммой состояния системы* будем подразумевать диаграмму, по координатным осям которой отложены два из интенсивных факторов равновесия системы, например температура и давление, или концентрации, или химические потенциалы двух из ее компонентов. Под названием системы понимается, как обычно, совокупность определенных фаз, обладающая, согласно правилу фаз, определенным числом степеней свободы в зависимости от числа рассматриваемых фаз, числа слагающих компонентов и характера наложенных на систему условий. Так, например, моновариантная система обладает одной степенью свободы, в соответствии с чем условия ее равновесия на диаграмме состояния изображаются линией. Нонвариантной системе (число степеней свободы $n = 0$) на диаграмме состояния соответствует определенная точка. Условия равновесия нонвариантной системы вместе с входящими в нее частными моно- и дивариантными системами изображаются на диаграмме состояния пучком линий, разграничивающих поля устойчивости дивариантных ассоциаций фаз системы. Эту классификацию систем по числу степеней свободы можно распространить и на системы, представляющие совокупности нескольких нонвариантных систем, т. е. системы, в которых общее число фаз превышает то, которое возможно в нонвариантной системе. Приложение правила фаз Гиббса к таким системам дает для них отрицательное число степеней свободы. Одновременное равновесное сосуществование всех фаз такой системы невозможно. Такие системы с отрицательным числом степеней свободы будем условно называть в этой главе мультисистемами.

Фиг. 90 представляет пример диаграммы состояния мультисистемы с $n = -1$, на чем мы остановимся далее.

В работах Ф. А. Скрейнмакерса (1948) подробно исследованы свойства диаграмм невариантных и входящих в них моно- и дивариантных систем. В настоящее время полезно рассмотреть основные свойства многопучковых диаграмм, освещающих условия равновесия в мультисистемах, так как такие диаграммы уже начали находить применение в минералогической литературе (Коржинский, 1945₁, 1947; Соболев, 1949).

Построение диаграмм состояния для мультисистем наиболее просто в том случае, когда рассматривается зависимость состояния системы от химических потенциалов двух вполне подвижных ее компонентов при постоянстве других интенсивных факторов равновесия (T , p , химические потенциалы других вполне подвижных компонентов). На такой диаграмме для определения угла наклона линии равновесия какой-либо реакции достаточно знать отношение числа молей поглощаемых или выделяемых вполне подвижных компонентов (см. стр. 210). Для всех реакций между минералами постоянного состава это отношение постоянно, а поэтому соответствующие линии равновесия прямые, что облегчает их проведение и нахождение новых невариантных точек на их пересечении.

На диаграммах $p - T$ наклон линии равновесия определяется отношением теплового и объемного эффектов данной реакции. Это отношение изменяется в зависимости от изменения температуры и давления, и поэтому все линии равновесия на диаграммах $p - T$ кривые. Так как тепловые и объемные эффекты реакций и их зависимости от p и T известны недостаточно, особенно для силикатов, то диаграммы $p - T$ для минеральных систем могут быть только схематичны.

При построении диаграмм состояния можно представить зависимость состояния системы только от двух интенсивных факторов равновесия, тогда как все остальные интенсивные факторы равновесия для определенности должны быть приняты постоянными. В частности, на диаграммах химических потенциалов изображается зависимость состояния системы от химических потенциалов двух вполне подвижных компонентов при постоянстве p , T и химических потенциалов всех остальных вполне подвижных компонентов. Правило фаз для таких систем принимает вид: $n_{T,p} = k_i + 2 - r$, где $n_{T,p}$ — число степеней свободы при постоянстве p и T (а также μ_m вполне подвижных компонентов, кроме тех двух, которые рассматриваются как независимые переменные), k_i — число инертных компонентов. Так, в системе, изображенной на фиг. 90, имеются три инертных компонента $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, переменны химические потенциалы CO_2 и H_2O , а p и T постоянны, в соответствии с чем правило фаз принимает вид: $n_{T,p} = k_i + 2 - r = 5 - r$. Ассоциация всех шести фаз этой системы имеет: $n_{T,p} = 5 - 6 = -1$, т. е. одну отрицательную степень

свободы, тогда как каждая из пятиминеральных ассоциаций этой системы неинвариантна, и ей соответствует центр одного из пучков диаграммы. Для упрощения символов и единообразия в этой главе под числом компонентов k будем понимать число инертных компонентов, а под числом степеней свобод n — число свобод при учете наложенных на систему условий, т. е., в частности, $n_{T.P.}$. Тогда для всех диаграмм состояния правило фаз принимает один и тот же обычный вид: $n = k + 2 - r$.

Рассмотрим строение диаграмм состояния систем в зависимости от числа степеней свобод в них, причем первоначально не будем делать различия между стабильными и метастабильными элементами диаграммы. Начнем с простейшего случая.

$$1. r = k + 1; n = k + 2 - r = 1.$$

Это моновариантная система, которой на диаграмме состояния соответствует одна линия равновесия.

$$2. r = k + 2; n = k + 2 - r = 0.$$

Это неинвариантная система. Ей отвечает на диаграмме состояния точка, через которую проходят $k + 2$ линии, отвечающие каждая частной моновариантной ассоциации по $k + 1$ фазе системы. Таким образом, неинвариантной системе вместе с входящими в нее моновариантными ассоциациями соответствует на диаграмме состояния один пучок (пучок Скрейнемакерса).

$$3. r = k + 3; n = k + 2 - r = -1.$$

Это мультисистема с одной отрицательной степенью свободы.

Число неинвариантных точек в этой системе, считая вместе стабильные и метастабильные, очевидно, равно числу сочетаний из $k + 3$ фаз по $k + 2$ фазы; $C_{k+3}^{k+2} = k + 3$. Число линий, изображающих моновариантные равновесия, равно числу сочетаний из $k + 3$ по $k + 1$ фазе:

$$C_{k+3}^{k+1} + \frac{(k+3)!}{(k+1)! [(k+3) - (k+1)]!} = \frac{(k+2)(k+3)}{2}.$$

Из каждой неинвариантной точки исходит по $k + 2$ линии, проходящие каждая через две неинвариантные точки. Последнее следует из того, что каждая точка соответствует совокупности всех фаз без одной, и поэтому если $A, B, C \dots$ — фазы системы, то неинвариантные ассоциации могут быть обозначены $[A], [B]$ и т. д. Каждая линия равновесия соответствует совокупности всех фаз без двух; например, линия равновесия реакции, в которой не участвуют фазы A и B , может быть обозначена (A, B) . Очевидно, что совокупность (A, B) принадлежит совокупности и $[A]$, и $[B]$, и, следовательно, линия (A, B) проходит как через точку $[A]$, так и через точку $[B]$, и так аналогично любая другая линия моновариантной реакции.

В частном случае $k = 3$, которому соответствует диаграмма фиг. 90, имеем общее число фаз $k + 3 = 6$, число инвариантных точек тоже 6, число линий моновариантных реакций равно: $\frac{1}{2}(k + 2)(k + 3) = 15$.

$$4. r = k + 4; n = k + 2 - r = -2.$$

Число инвариантных точек (стабильных и метастабильных) равно $C_{k+4}^{k+2} = \frac{(k+3)(k+4)}{2}$, что при $k = 3$ дает 21 точку. Число

линий моновариантных реакций равно $C_{k+4}^{k+1} = \frac{(k+2)(k+3)(k+4)}{6}$,

в частности, при $k = 3$ это дает 35 линий. Каждая линия проходит через три инвариантные точки. Это видно из того, что моновариантная реакция представляет равновесие $k + 1$ фазы, т. е. всех фаз без трех, тогда как инвариантная ассоциация $k + 2$ фаз представляет ассоциацию всех фаз без двух. Поэтому, например, линия (A, B, C) должна принадлежать трем пучкам: $[A, B]$, $[A, C]$ и $[B, C]$.

Распространяя эти рассуждения на системы с еще меньшим числом n , получаем табл. 2. Как видно из табл. 2, при переходе к следующей, более сложной системе (т. е. при дополнении системы еще одной фазой) число вновь возникающих пучков равно числу линий в дополняемой системе. Это видно уже из чисел, приведенных в скобках для трехкомпонентной системы. Так, при переходе от системы с $n = -1$ к системе с $n = -2$ число точек возрастает с 6 до 21, т. е. на 15, соответственно числу линий в первой системе. В общем виде это отношение можно доказать следующим образом. В системе с определенным отрицательным n общее число фаз: $r = k + 2 - n$. Число инвариантных точек в такой системе равно C_{k+2-n}^{k+2} , а число точек в следующей системе, с числом степеней свобод $n - 1$, равно $C_{k+2-(n-1)}^{k+2} = C_{k+3-n}^{k+2}$. Увеличение числа точек дает:

$$C_{k+3-n}^{k+2} - C_{k+2-n}^{k+2} = \frac{(k+3-n)!}{(k+2)!(1-n)!} - \frac{(k+2-n)!}{(k+2)!(-n)!} = \frac{(k+2-n)!}{(k+2)!(-n)!},$$

$$\left[\frac{(k+3-n)}{1-n} - 1 \right] = \frac{(k+2-n)!}{(k+2)!(-n)!} \cdot \frac{(k+2)}{(1-n)} =$$

$$= \frac{(k+2-n)!}{(k+1)!(1-n)!} = C_{k+2-n}^{k+1}.$$

Полученное число C_{k+2-n}^{k+1} представляет число моновариантных линий в первой системе.

Отсюда видно, как изменяется структура диаграммы при добавлении каждой новой фазы. На каждой из линий моновариантного равновесия исходной системы появляется по одному новому пучку, чем и определяется число вновь возникших пучков. В каждом из новых пучков одна из моновариантных линий принадлежит исходной системе, т. е. проходит через $-n$ пучка исходной си-

Таблица 2

Число элементов в диаграммах мультисистем
(в скобках — для случая $k = 3$)

Число степеней свободы n	Общее число фаз	Число точек (пучков) C_{k+2}^{k+2-n}	Число линий C_{k+2}^{k+1-n}	Число точек на 1 линию	Число геометрически независимых параметров диаграммы
0	$k+2$ (5)	1	$k+2$ (5)	1	$2+(k+2)$ (7)
1	$k+3$ (6)	$k+3$ (6)	$\frac{(k+2)(k+3)}{2}$	2	$2+2(k+2)$ (12)
-2	$k+4$ (7)	$\frac{(k+3)(k+4)}{2}$ (21)	$\frac{(k+2)(k+3)(k+4)}{2 \cdot 3}$ (35)	3	$2+3(k+2)$ (17)
-3	$k+5$ (8)	$\frac{(k+3)(k+4)(k+5)}{2 \cdot 3}$ (56)	$\frac{(k+2)(k+3)(k+4)(k+5)}{2 \cdot 3 \cdot 4}$ (70)	4	$2+4(k+2)$ (22)
-4	$k+6$ (9)	$\frac{(k+6)! *}{(k+2)! 4!}$ (126)	$\frac{(k+6)! *}{(k+1)! 5!}$ (126)	5	$2+5(k+2)$ (27)
-5	$k+7$ (10)	$\frac{(k+7)! *}{(k+2)! 5!}$ (252)	$\frac{(k+7)! *}{(k+1)! 6!}$ (240)	6	$2+6(k+2)$ (32)

* Для сокращения в нижних двух рядах формулы даны в развернутом виде. Согласно обычному математическому обозначению, здесь восклицательный знак обозначает факториал, т. е. произведение натурального ряда чисел, кончая числом, сопровождаемым данным знаком.

стемы, а все остальные линии проходят только через новые пучки, каждая через $1 - n$ новых пучков.

В последней графе табл. 2 приведено число геометрически независимых параметров диаграммы. Это число независимо выбираемых координат точек и наклонов прямых. Так, при построении одного пучка на основании имеющихся данных или произвольно выбираем две координаты центра пучка и, исходя из составов реагирующих минералов (или при составлении $T - p$ -диаграммы — из тепловых и объемных эффектов реакций), строим наклон $k + 2$ линий моновариантных реакций.

Таким образом, все $2 + (k + 2)$ геометрически независимые параметры отдельного пучка, соответствующего инвариантной системе, зависят от свойств рассматриваемых фаз и находятся расчетом или для координат инвариантных точек берутся произвольными.

При прибавлении еще одной фазы, с переходом к системе с $n = -1$, число пучков возрастает с 1 до $k + 3$. Но, как мы ви-

дели при обсуждении диаграммы фиг. 90 (стр. 217), расчет необходим для построения только двух первых пучков, т. е. дополнительно для одного пучка, тогда как все остальные элементы диаграммы определяются чисто геометрически, нахождением точек пересечения линий двух построенных пучков и проведением через полученные точки новых линий. Для построения первого пучка потребовалось, как мы видели, $2 + (k + 2)$ независимых параметров. Для построения второго пучка откладываем по одному из лучей первого пучка произвольное расстояние (теоретически зависящее, конечно, от свойств минералов и от масштаба диаграммы) и в конце его строим, исходя из уравнений реакций, направления $k + 1$ моновариантных линий второго пучка. Следовательно, дополнительно к первому пучку понадобилось одно произвольное расстояние и $k + 1$ наклон, итого всего с первым пучком $2 + 2(k + 2)$ параметра.

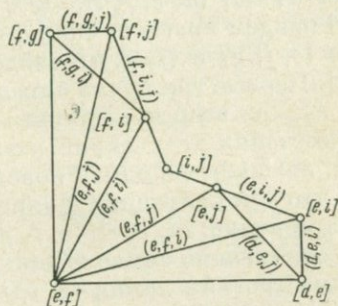
При добавлении еще одной фазы, с переходом к системе с $n = -2$, необходимо дополнительно рассчитать еще только один пучок, взяв одно произвольное (для схематических диаграмм) расстояние по одной из моновариантных линий до центра нового пучка, и рассчитать наклоны $k + 1$ новых линий, т. е. определить для диаграммы в целом $2 + 3(k + 2)$ параметров (из них четыре параметра — это практически произвольные расстояния, а остальные $3k + 4$ определяются расчетом реакций). Можно доказать, что все остальные элементы диаграммы находятся чисто геометрически, посредством определения точек пересечения линий и соединения этих точек новыми линиями. Эта зависимость между собой элементов диаграммы очень облегчает ее построение, так как трудоемкие вычисления определителей здесь в значительной степени заменяются геометрическими построениями, особенно простыми для диаграмм химических потенциалов, на которых линии равновесия между минералами постоянного состава прямолинейны. Поэтому следует здесь рассмотреть доказательства этого положения.

При выводе, как и в табл. 2, не будем различать стабильные и метастабильные неинвариантные точки (последние представляют пучок из метастабильных частей моновариантных линий). Кроме того, для общности примем, что любая пара прямых имеет точку пересечения. В случае параллельных прямых это будет бесконечно удаленная точка прямой, откуда возникает возможность бесконечно удаленных неинвариантных точек. Все лучи такого бесконечно удаленного пучка, очевидно, параллельны.

Поскольку соотношения в системе с $n = -1$ достаточно просты (см. фиг. 90), обратимся к случаю системы с $n = -2$, в которой, следовательно, общее число фаз: $\phi = k + 4$. Обозначим эти фазы как $1, 2, 3, \dots, d, e, f, g$, где $e = k + 2$ (k — число инертных компонентов). Построим три каких-либо соседних пучка диаграммы (не принадлежащих одной более простой системе с $n = -1$ и не лежащих на одной линии моновариантного равновесия),

для чего необходимо рассчитать $(k + 2) + 2(k + 1) = 3k + 4$ реакций, взять два расстояния между центрами пучков и две координаты для центра первого из пучков (всего $(k + 2) + 2(k + 1) + 4 = 3k + 8 = 2 + 3(k + 2)$ геометрически независимых параметра). Пусть это будут неинвариантные точки $[d, e]$, $[e, f]$, $[f, g]$, в скобках поставлены те две фазы, которые не принимают участия в данном неинвариантном равновесии. Из этих точек проведем на основании расчета, исходя из эффектов реакций,

Фиг. 91. Схема нахождения центра любого пучка $[i, j]$ мультисистемы с $n = -2$ при помощи трех заданных опорных пучков $[d, e]$, $[e, f]$, $[f, g]$



по $k + 2$ линии из каждой точки (неинвариантные ассоциации заключены в квадратные скобки, а моновариантные — в круглые):

- Точка $[d, e]$ с линиями $(d, e, 1), (d, e, 2), \dots, (d, e, g)$,
 » $[e, f]$ » » $(e, f, 1), (e, f, 2), \dots, (e, f, g)$,
 » $[f, g]$ » » $(f, g, 1), (f, g, 2), \dots, (f, g, e)$,

Покажем теперь, что с помощью этих трех пучков можно построить любой другой пучок $[i, j]$ диаграммы, где i и j — любые две фазы рассматриваемой системы. Действительно, на пересечении имеющихся линий (d, e, i) и (e, f, i) найдем точку $[e, i]$, а на пересечении линий (d, e, j) и (e, f, j) — точку $[e, j]$. Через точки $[e, i]$ и $[e, j]$ проведем линию (e, i, j) . Аналогично на пересечении линий (e, f, i) и (f, g, i) найдем точку $[f, i]$, а на пересечении линий (e, f, j) и (f, g, j) — точку $[f, j]$. Через точки $[f, i]$ и $[f, j]$ проведем линию (f, i, j) .

Пересечение найденных линий (e, i, j) и (f, i, j) и даст искомую точку $[i, j]$. Это доказательство может быть представлено схемой, изображенной на фиг. 91. Следовательно, наличие трех пучков, не принадлежащих в совокупности к более простой системе, дает возможность построить любую неинвариантную точку диаграммы системы с $n = -2$ при любом числе компонентов. Соединяя точки линиями, найдем и все линии этой диаграммы.

В системе с $n = -3$ число фаз превосходит число $e = k + 2$ на 3. Обозначим эти фазы как $1, 2, 3, \dots, d, e, f, g, h$. Для построения полной диаграммы необходимо рассчитать, согласно доказываемому положению, четыре неинвариантных пучка, в сово-

купности не принадлежащих более простой системе, например, следующие пучки с их моновариантными линиями:

Пучок $[d, e, f]$ с линиями $(d, e, f, 1), (d, e, f, 2), \dots, (d, e, f, h),$
 » $[e, f, g]$ » » $(e, f, g, 1), (e, f, g, 2), \dots, (e, f, g, h),$
 » $[f, g, h]$ » » $(f, g, h, 1), (f, g, h, 2), \dots, (f, g, h, e),$
 » $[d, g, h]$ » » $(d, g, h, 1), (d, g, h, 2), \dots, (d, g, h, f).$

Требуется найти любой новый пучок $[i, j, k]$. Посредством пересечения линий $(d, e, f, i), (e, f, g, i)$ и т. д. пучков $[d, e, f]$ и $[e, f, g]$ найдем новые пучки $[e, f, il], [e, f, j]$ и $[e, f, k]$, а исходя из пучков $[e, f, g]$ и $[f, g, h]$ найдем новые пучки $[f, g, il], [f, g, j], [f, g, k]$. Первые три пучка определяют линии $(e, f, i, j), (e, f, i, k), (e, f, j, k)$, а вторые — линии $(f, g, i, j), (f, g, i, k), (f, g, j, k)$. На пересечении этих линий расположатся точки $[f, i, j], [f, i, k], [f, j, k]$, лежащие на одной новой линии (f, i, j, k) . Обращаем внимание, что для получения линии (f, i, j, k) нам пришлось использовать три пучка: $[d, e, f], [e, f, g], [f, g, h]$, в обозначения которых входит один общий символ f при различии всех других. Аналогично для построения линии (g, i, j, k) необходимо исходить из трех пучков: $[e, f, g], [f, g, h], [d, g, h]$, в обозначения которых входит общий символ g . Искомый пучок $[i, j, k]$ найдется на пересечении найденных линий (f, i, j, k) и (g, i, j, k) . Аналогичный вывод можно распространить на системы с любым отрицательным числом степеней свободы.

Таким образом, для построения полной диаграммы состояния мульти системы с любым отрицательным n расчет необходим для построения только $1 - n$ невариантных пучков, все остальные невариантные пучки и линии равновесия можно получить чисто геометрическими методами.

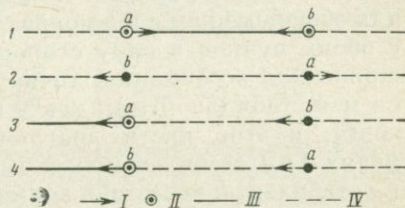
Усложнение в построении многопучковых диаграмм состояний вносится тем, что линии моновариантных равновесий могут быть криволинейными не только на диаграммах $p - T$, но и на диаграммах химических потенциалов двух из компонентов из-за возможной переменности состава минералов в отношении этих двух компонентов.

В предыдущем изложении мы не делали различия между стабильными и метастабильными невариантными точками. Теперь необходимо рассмотреть связанные с этим различием вопросы.

При построении пучка Скрейнемакера для определенной невариантной минеральной ассоциации, основываясь на принципе Ле-Шателье и правиле Скрейнемакера (см. стр. 173), всегда можно выделить стабильные и метастабильные части линий моновариантных равновесий. Каждая линия невырожденного равновесия моновариантной ассоциации устойчива только по одну сторону невариантной точки, а по другую сторону она неустойчива на всем дальнейшем протяжении. Это правило не распространяется на линии так называемых вырожденных или сингулярных (Скрейне-

макерс, 1948) равновесий, которые могут быть устойчивы либо по одну, либо по обе стороны от неинвариантных точек. Вырожденные равновесия — это равновесия реакций с меньшим числом компонентов, чем имеется в системе в целом. Примером вырожденного равновесия является равновесие $Cn + Kв = Та$ (при котором в качестве индифферентных фаз, не принимающих участия в реакции, могут присутствовать *Дол*, либо *Тр*, либо *Ка*), показанное на фиг. 90. Соответствующие линии равновесия могут быть названы кратными, так как в них благодаря особому соотношению между составами фаз совместились две или более линии равновесия общего случая. Так, в пучке [*Тр*] неинвариантной ассоциации

I — направления стабильных частей моновариантных линий у неинвариантных точек, взятых в отдельности; *II* — стабильные неинвариантные точки; *III* — стабильные части моновариантных линий; *IV* — метастабильные части моновариантных линий



Фиг. 92. Четыре возможных случая взаимного расположения двух точек неинвариантного равновесия на одной линии моновариантного равновесия

$Ка + Кв + Дол + Сн + Та$ линии равновесия (*Дол*) и (*Ка*) слились в одну линию (*Дол, Ка*), соответствующую равновесию трех минералов: $Та = Сн + Кв$, при котором в качестве индифферентных фаз может присутствовать либо доломит, либо кальцит (см. фиг. 90).

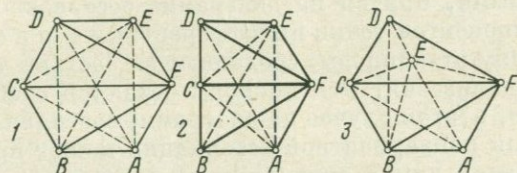
Между двумя неинвариантными ассоциациями, имеющими общую моновариантную ассоциацию, возможны различные соотношения. Пусть на диаграмме состояния с определенными координатными осями некоторая линия равновесия моновариантной ассоциации является общей для двух неинвариантных ассоциаций *a* и *b*, т. е. эта линия проходит через обе неинвариантные точки *a* и *b* (фиг. 92). Исключаем из рассмотрения кратные линии (вырожденные равновесия), тогда возможны четыре случая, показанные на чертеже. Если стабильные части линии общего для двух пучков моновариантного равновесия в пучках *a* и *b* направлены в противоположные стороны, то в зависимости от взаимного расположения пучков *a* и *b* лежащая между неинвариантными точками *a* и *b* часть линии моновариантного равновесия будет либо устойчива (см. фиг. 91, *I*), либо метастабильна (см. фиг. 92, 2) в отношении обоих пучков одновременно. В последнем случае неинвариантная ассоциация *a* будет метастабильна потому, что в нее входит метастабильная моновариантная ассоциация, которая могла бы стать стабильной только по другую сторону от точки *b*. Точно так же неинвариантная ассоциация *b* в этом случае метастабильна

потому, что в нее входит моновариантная ассоциация, метастабильная по данную сторону от точки a . Поэтому в случае, представленном на фиг. 92, 2, обе неинвариантные ассоциации a и b метастабильны. Наоборот, на фиг. 92, 1 обе неинвариантные ассоциации одновременно стабильны, так как точки их находятся на стабильных частях линии общей моновариантной ассоциации. Можно сказать, что в случаях 1 и 2 (см. фиг. 92) пучки неинвариантных ассоциаций a и b равнозначны в отношении стабильности, так как в зависимости от взаимного расположения на диаграмме состояния они могут быть либо одновременно устойчивы, либо одновременно метастабильны.

В случаях 3 и 4 (см. фиг. 92) стабильные части линии равновесия для общей пучкам a и b моновариантной ассоциации направлены у обоих пучков в одну сторону, например налево. Здесь та неинвариантная ассоциация, точка которой лежит правее, оказывается метастабильной, так как в нее входит моновариантная ассоциация, в этой части диаграммы метастабильная. Поэтому в случаях 3 и 4 стабильен может быть лишь один из двух пучков: либо a стабильен, b метастабильен (см. фиг. 92, 3), либо b стабильен, a метастабильен (см. фиг. 92, 4). Можно сказать, что при таком строении пучков a и b они не равнозначны в отношении стабильности. Следовательно, при противоположной направленности стабильных частей линии одного и того же моновариантного равновесия в двух пучках эти пучки равнозначны в отношении стабильности (они оба стабильны или оба метастабильны), а при одинаковой направленности эти пучки неравнозначны в отношении стабильности (если один из них стабильен, то другой метастабильен).

Если метастабильна неинвариантная ассоциация фаз, соответствующая центру пучка, то в окрестностях этого центра метастабильны и все невырожденные моновариантные равновесия, соответствующие лучам этого пучка, а также разграниченные ими дивариантные равновесия. Действительно, метастабильность неинвариантной ассоциации фаз означает, что все возможные $k + 2$ реакции между фазами ассоциации совершаются обратимо, тогда как реакции с образованием какой-то новой фазы F совершаются необратимо, самопроизвольно. Так как любая из $k + 2$ фаз неинвариантной ассоциации может быть получена в обратимой моновариантной реакции за счет других k фаз этой ассоциации, то метастабильность неинвариантной ассоциации означает также метастабильность ассоциации любых k фаз из данных $k + 2$, так как две дополнительные фазы могут быть получены обратимо, а последующее образование новой фазы F произойдет тогда необратимо. Следовательно, в общем случае в окрестностях центра метастабильного пучка неинвариантной ассоциации метастабильны все моновариантные ассоциации, соответствующие лучам метастабильного пучка, и дивариантные ассоциации, поля которых

разграничены этими метастабильными лучами. Исключения составляют сингулярные вырожденные равновесия k фаз, составы которых линейно зависимы и притом являются крайними для рассматриваемой системы фаз, так что за счет фаз этого сингулярного равновесия не может произойти реакция образования новой фазы F вместе с какими-либо другими фазами. Линии такого сингулярного равновесия могут проходить через центр метастабильного пучка и быть сквозными, т. е. стабильными по обе стороны от центра пучка.



Фиг. 93. Проекция модели состав — термодинамический потенциал на плоскость составов, показывающие соотношение между устойчивыми ассоциациями (сплошные конноды) и метастабильными (прерывистые конноды)

1 — если потенциал фазы F лежит ниже плоскости потенциалов инвариантной ассоциации $A + B + C + D + E$, то метастабильными становятся не только эта инвариантная ассоциация, но и все моновариантные ассоциации по четыре и дивариантные ассоциации по три фазы из числа фаз A, B, C, D, E ; 2 — стабильными остаются моновариантные сингулярные равновесия трех фаз $B + C + D$, если на диаграмме составов составы всех индифферентных фаз лежат по одну сторону от составов трех фаз сингулярного равновесия; 3 — сингулярное равновесие фаз $A + D + E$ метастабильно, если это условие нарушается

Для систем с тремя инертными компонентами ($k = 3$), зависящими от двух интенсивных параметров, соотношения между стабильными и метастабильными состояниями можно наглядно представить при помощи поверхностей термодинамических потенциалов. Пусть, например, составы фаз A, B, C, D, E, F расположены на диаграмме составов в отношении трех инертных компонентов, как на фиг. 93, 1.

Представим себе, что для каждой фазы в точке ее состава отложена кверху как вектор величина соответствующего термодинамического потенциала $G_m/N = (\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \mu_3 N_3)/(N_1 + N_2 + N_3)$. В условиях инвариантного равновесия фаз $A + B + C + D + E$ концы векторов потенциалов лежат в одной плоскости, что и означает обратимость любой реакции между данными пятью фазами. Но может одновременно оказаться, что конец вектора потенциала для какой-либо другой фазы F лежит ниже плоскости потенциалов фаз A, B, C, D, E . В этом случае все отрезки прямых, соединяющих конец вектора — потенциала фазы F с концами векторов каждой из фаз A, B, C, D, E , будут лежать ниже плоскости потенциалов этих пяти фаз, а значит, станет метастабильной не только ассоциация $A + B + C + D + E$, но и любая

ассоциация из этих пяти фаз по четыре или по три, так как станет возможна реакция между этими фазами с образованием фазы F , сопровождаемая понижением термодинамического потенциала. На диаграмме составов в отношении инертных компонентов этому случаю отвечает фиг. 93, 1, на которой сплошными линиями проведены стабильные конноды, а прерывистыми — метастабильные.

Схема фиг. 93, 2 показывает случай, когда между тремя фазами B, C, D метастабильной неинвариантной ассоциации возможна сингулярная реакция, при которой три другие фазы остаются индифферентными, причем на диаграмме составов в отношении инертных компонентов точки индифферентных фаз и фазы F лежат по одну сторону от конноды, соединяющей составы трех фаз сингулярного равновесия. Эти конноды остаются стабильными, и, следовательно, в этом случае на диаграмме состояния через точку метастабильной неинвариантной ассоциации может проходить стабильная сквозная линия сингулярного равновесия. Если же составы индифферентных фаз и фазы F расположены по разные стороны от фаз сингулярного равновесия, то сингулярное равновесие (для фаз $A + D + E$, см. фиг. 93, 3) окажется метастабильным.

Эти соотношения могут быть еще несколько осложнены тем, что в области диаграммы состояния, в которой достигается метастабильное равновесие фаз $A + B + C + D + E$, может оказаться более одной фазы, потенциал которой в модели состав — потенциал лежит ниже плоскости потенциалов метастабильной неинвариантной ассоциации.

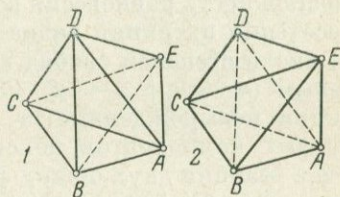
При помощи той же пространственной модели состав (в отношении трех инертных компонентов) — потенциал можно наглядно представить и следующие соотношения. Пусть в неинвариантной точке пучка устойчива ассоциация пяти фаз $A + B + C + D + E$. Следовательно, на нашей модели концы векторов-потенциалов для всех этих пяти фаз лежат в одной плоскости. На луче (E) моновариантного равновесия $A + B + C + D$ устойчивы одновременно эти четыре фазы, в присутствии которых E уже неустойчива. На модели состав — потенциал точка E лежит выше плоскости, в которой расположены концы потенциалов для A, B, C, D , в связи с чем конноды, связывающие E с частью минералов, становятся неустойчивыми (фиг. 94, 1, пунктирные линии). Наоборот, в другую сторону от неинвариантной точки, на метастабильном луче ассоциации $A + B + C + D$, точка фазы E на модели состав — потенциал лежит ниже плоскости потенциалов четырех фаз, а потому становятся устойчивыми ассоциации E с каждой из остальных упомянутых фаз (см. фиг. 94, 2).

В качестве конкретного примера можно привести диаграмму фиг. 82 ассоциации $Шп + Дол + Фор + Фл + Нс$, на которой видно, что в поле, через которое проходит метастабильное продолжение линии моновариантной ассоциации ($Фл$), флогопит

образует стабильные ассоциации со всеми другими минералами этой группы, а в поле метастабильного продолжения луча (*Дол*) доломит образует равновесные ассоциации со всеми остальными минералами группы, это касается и остальных минералов группы.

Теперь рассмотрим два типа пересечений линий моновариантного равновесия на диаграммах состояния в отношении каких-либо двух интенсивных параметров (например, *T* и *p* или химиче-

Фиг. 94. Стабильная моновариантная ассоциация $A + B + C + D$ (1) с переходом через точку неинвариантного равновесия ассоциации $A + B + C + D + E$ становится метастабильной, тогда как становятся стабильными равновесия фаз *E* с каждой из фаз *A, B, C, D* (2)



ских потенциалов двух вполне подвижных компонентов) при постоянной и произвольной величине остальных интенсивных факторов равновесия. Две линии моновариантного равновесия можно назвать сопряженными, если точка их пересечения соответствует неинвариантному равновесию и является, следовательно, центром пучка моновариантных линий. В неинвариантной точке устойчивы $k_i + 2$ фазы, а каждой линии моновариантного равновесия соответствуют равновесия по $k_i + 1$ из этих $k_i + 2$ фаз. Поэтому в равновесиях, соответствующих двум сопряженным линиям диаграммы, обязательно участвуют по k_i общих для этих двух равновесий фаз. Линии же двух невырожденных моновариантных равновесий, в которых участвует менее k_i общих фаз, не являются сопряженными. Действительно, с уменьшением числа общих фаз возрастает число не общих фаз в двух равновесиях, а потому общее число фаз, участвующих в двух равновесиях, превысит число $k_i + 2$ фаз, могущих находиться в неинвариантном равновесии. Пересечение таких двух несопряженных линий не имеет какого-либо особого значения, так как они относятся к разным областям составов.

Можно воспользоваться еще и следующим соображением. В точке пересечения двух линий моновариантного равновесия с участием k_i общих фаз становятся одновременно возможными две обратимые реакции с образованием за счет k_i общих фаз как одной, так и другой добавочной фазы, так что очевидна одновременная устойчивость всех $k_i + 2$ фаз неинвариантного равновесия. Если же число общих фаз меньше, чем k_i , то за счет них образование других фаз, составы которых в отношении инертных компонентов не связаны с ними линейно, невозможно.

Пусть, например, в системе из трех инертных компонентов линия моновариантного равновесия $A + B + C + D$ пересе-

кается на диаграмме состояния с линией равновесия $A + B + C + E$. Это означает, что в точке их пересечения могут идти обратимые реакции между фазами A , B и C с образованием одновременно как фазы D , так и E , т. е. в точке пересечения становится устойчивой инвариантная ассоциация $A + B + C + D + E$. Рассмотрим теперь случай, когда для двух моновариантных равновесий число общих фаз равно не трем, а двум, например, для моновариантных равновесий $A + B + C + D$ и $A + B + E + F$. Невозможность равновесия всех фаз этих двух ассоциаций в точке пересечения их линий видна уже из того, что, согласно правилу фаз, число степеней свободы в такой ассоциации было бы отрицательным ($n = k + 2 - f = 5 - 6 = -1$). Кроме того, если обе реакции невырожденные, т. е. составы фаз в отношении трех инертных компонентов не связаны линейной зависимостью, то за счет реакции двух общих фаз A и B не могут возникать другие фазы системы, а потому нет оснований ожидать в точке пересечения линий моновариантного равновесия $A + B + C + D$ и $A + B + E + F$ одновременной устойчивости всех этих фаз.

Примером является пересечение линий равновесия $Ka + Ta + Kв + Tr$ и $Cn + Ka + Дол + Ta$ на фиг. 90. Так как общими для этих двух равновесий являются только две фазы — Ka и Ta , то эти равновесия не сопряжены и в пересечении не дают центра нового пучка.

Таким образом, условием сопряженности двух моновариантных равновесий является участие в них общих фаз в числе, равном числу инертных компонентов системы.

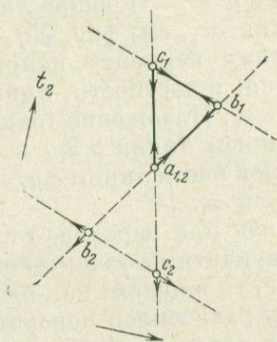
Этот критерий сопряженности линий моновариантного равновесия применим и к линиям вырожденного равновесия, если принимать во внимание не только реагирующие фазы, но и равновесные с ними индифферентные фазы. Так, например, пучкам [$Дол$] и [Tr]верху фиг. 90 принадлежит линия вырожденного равновесия $Cn + Kв + Ta$. Между упомянутыми пучками эта линия соответствует равновесию $Cn + Kв + Ta + Ka$, в котором кальцит — индифферентная, но равновесная в данной ассоциации фаза. По наличию трех общих фаз эта линия является сопряженной с одной стороны (слева) со следующими тремя моновариантными линиями: $Cn + Ka + Kв + Tr$, $Tr + Cn + Ta + Ka$, $Tr + Ka + Ta + Kв$, с которыми она пересекается в одной инвариантной точке [$Дол$], а с другой стороны (справа) она сопряжена с линиями моновариантного равновесия $Cn + Ka + Дол + Kв$, $Cn + Ka + Дол + Ta$, $Ta + Ka + Дол + Kв$, с которыми она пересекается в одной точке [Tr].

Таким образом, две линии моновариантных равновесий на диаграмме состояния являются сопряженными (т. е. дающими в пересечении точку инвариантной ассоциации, являющуюся центром пучка моновариантных линий) только в том случае, если число общих фаз в этих двух равновесиях равно числу инертных компонентов. При этом для вырожденных равновесий необходимо при-

нимать во внимание не только реагирующие фазы, но и находящиеся с ними в равновесии индифферентные фазы.

Как мы видели, для построения полной диаграммы состояния системы с отрицательным числом степеней свободы n достаточно рассчитать $1 - n$ пучков, остальные неинвариантные точки и моновариантные линии диаграммы найдутся чисто геометрическими методами. Благодаря только что указанным закономерностям

Фиг. 95. К доказательству того, что изменение взаимного расположения двух опорных пучков a и b диаграммы состояния мультисистемы $n = -1$ равносильно повороту всей диаграммы на 180° с переходом всех стабильных неинвариантных точек в метастабильные и наоборот



при таком построении стабильность исходных пучков и расположение в них стабильных и метастабильных частей линий моновариантных равновесий определяют стабильность или метастабильность и всех других элементов диаграммы, так как на пересечении метастабильных частей линий равновесия находят метастабильные неинвариантные точки, через которые проводят метастабильные части новых линий моновариантных равновесий.

Поскольку стабильность исходных неинвариантных ассоциаций может подвергаться сомнению и во всяком случае подлежит проверке, очень важно знать, сколько вариантов диаграмм состояния данной совокупности фаз может быть найдено в зависимости от предположений о стабильности или метастабильности исходных неинвариантных ассоциаций. Эта важная проблема имеет, оказывается, простое решение.

Рассмотрим сначала систему с $n = -1$, т. е. включающую на одну фазу больше, чем возможно для неинвариантной ассоциации. Для построения полной диаграммы состояния такой системы необходимо рассчитать два пучка, имеющих общую линию моновариантного равновесия. Возможны только два варианта взаимного расположения этих двух пучков, причем это расположение, как пояснено на фиг. 95, определяет стабильность или метастабильность каждого из этих пучков, а потому полностью определяет и строение всей диаграммы. Следовательно, для системы данных определенных фаз с $n = -1$ возможны только два варианта диаграммы состояния.

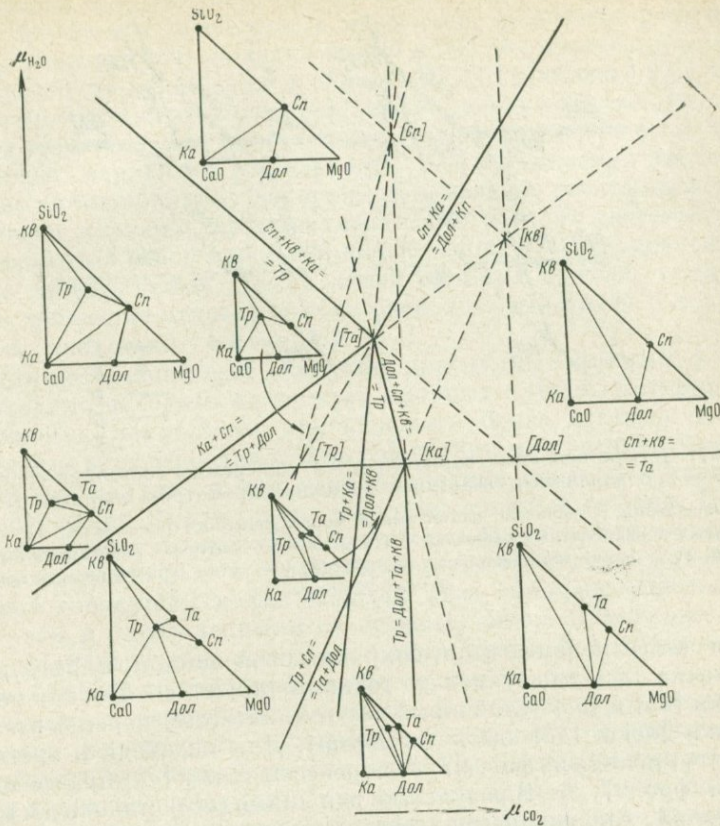
Пусть для определенности два исходных пучка a и b (см. фиг. 95) равнозначны в отношении стабильности (см. фиг. 92).

В первом варианте пусть пучок b_1 расположен на диаграмме состояния (с координатами $t_1 - t_2$) выше и правее пучка a , причем оба пучка при таком расположении стабильны. Для получения второго варианта смещаем центр пучка b , чтобы он оказался ниже и левее пучка a , в точке b_2 . В этом случае оба пучка становятся метастабильными. Рассмотрим еще пучок c_1 , равнозначный в отношении стабильности с пучками a и b и имеющий (как и все пучки системы с $n = -1$) общие линии моновариантных равновесий как с a (линия ac_1 , см. фиг. 95), так и с b (линия b_1c_1). При переходе ко второму варианту направление моновариантных линий сохраняется; в частности, линия b_1c_1 заменяется параллельной ей линией b_2c_2 . Положение точки c во втором варианте определяется пересечением линий $b_1a_{1,2}$ и b_2c_2 . Точка c_2 расположена на метастабильной части линии $c_1a_{1,2}$, а потому метастабильна так же, как точки b_2 и a_2 .

Так как при переходе от одного варианта к другому каждая из невариантных точек диаграммы преобразуется так же, как и точка c , то в целом, как явствует из фиг. 95, переход к другому варианту равносителен повороту всей схемы в ее плоскости вокруг одной из точек на 180° , причем все стабильные невариантные точки и линии становятся метастабильными и наоборот.

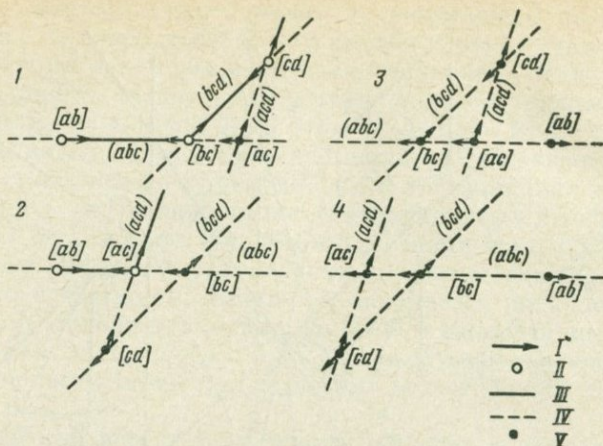
В качестве примера на фиг. 96 представлен второй вариант диаграммы состояния той же совокупности фаз, что и на фиг. 90. Одна диаграмма получена из другой посредством вращения на 180° относительно осей координат. При этом изменилось взаимное расположение каждой пары невариантных точек, и поэтому точки $[Cn]$, $[K\epsilon]$, $[Dol]$, $[Tp]$, стабильные на фиг. 90, стали метастабильными на фиг. 96. Сопоставляя обе диаграммы, можем установить, какая из них соответствует соотношениям в природных парагенезисах. Согласно диаграмме фиг. 96, ассоциация $Ka + Ta$ всегда неустойчива, в то время как в горных породах, сформировавшихся в условиях небольших глубин, эта ассоциация весьма обычна, и ее устойчивость несомненна, что соответствует диаграмме фиг. 90. Уже этим доказывается правильность диаграммы, представленной на фиг. 90, чем подтверждается также устойчивость невариантных ассоциаций $[Cn]$ и $[Tp]$, допущенная как основа при построении фиг. 90.

С переходом к более сложным системам число возможных вариантов возрастает. В системе с $n = -2$, в которой общее число фаз превышает на 2 число фаз в невариантной ассоциации, для построения всех элементов диаграммы необходимо исходить из трех пучков (не принадлежащих одновременно более простой системе, см. стр. 225). Будем обозначать эти пучки символами двух фаз, отсутствующих в их невариантной ассоциации. Пусть, например, это будут равнозначные в отношении устойчивости пучки $[ab]$, $[bc]$, $[cd]$, которые в первом варианте расположения все одновременно устойчивы (фиг. 97, 1). На фиг. 97, 1—4 около каждой невариантной точки маленькими стрелками показаны



Фиг. 96. Второй вариант диаграммы состояния для той же системы, что и на фиг. 90, отличающийся взаимным расположением невариантных точек и тем, что все стабильные невариантные ассоциации диаграммы фиг. 90 стали здесь метастабильными и наоборот

направления устойчивых частей линий моновариантных ассоциаций, а устойчивые невариантные точки обведены кружками. В первом варианте относительного расположения точек $[ab]$, $[bc]$, $[cd]$ (см. фиг. 97, 1) все три невариантные точки устойчивы и соединены линиями устойчивого моновариантного равновесия (abc) , (bcd) , так как устойчивые части линий моновариантных равновесий накладываются друг на друга. Расположением двух точек $[bc]$ и $[cd]$ вполне определяется расположение всех точек частной системы с $n = -1$, в которую не входит фаза c , в частности и расположение точки $[ac]$, являющейся третьей точкой линии (abc) . Для перехода ко второму варианту изменим расположение точки $[cd]$ в отношении точки $[bc]$ (см. фиг. 97, 2). В результате такой перестановки обе точки $[bc]$ и $[cd]$ станут метастабильными.



Фиг. 97. Четыре основных варианта (1—4) диаграммы состояния системы с $n = -2$ с различным взаимным расположением трех опорных пучков I — направления устойчивых частей линий моновариантного равновесия; II — точки устойчивых невариантных равновесий; III — линии устойчивых моновариантных равновесий; IV — линии метастабильных равновесий; V — точки метастабильных невариантных равновесий

Линия (acd) переместится, сохраняя свой наклон, в результате чего точка $[ac]$ ляжет между точками $[ab]$ и $[bc]$. Так как между точками $[ab]$ и $[ac]$ устойчивые части линии (abc) перекрываются, то точки $[ac]$ и $[ab]$ здесь устойчивы. Для перехода к третьему варианту, исходя из фиг. 97, 1, перенесем точку $[ab]$ правее точки $[bc]$ (см. фиг. 97, 3). В результате вся линия (abc) становится метастабильной, так как направления устойчивых ее частей у точек $[bc]$ и $[ab]$ смотрят теперь в разные стороны. Поэтому метастабильными становятся и точки $[ab]$ и $[bc]$. Вследствие метастабильности точки $[bc]$, метастабильной становится и линия (bcd) . Поскольку линия (bcd) теперь метастабильна по обе стороны от точки $[cd]$, последняя тоже становится метастабильной, т. е. все элементы рассматриваемой части диаграммы в варианте 3 метастабильны. Вариант 4 получится, если переместить точку $[ab]$ правее точки $[bc]$, исходя из варианта 2 (см. фиг. 97, 4). В этом случае, как и в варианте 3, линия (abc) и все невариантные точки $[ac]$, $[bc]$ и $[ab]$ на ней метастабильны. Как и в случае 2, точка $[cd]$ остается метастабильной, т. е. все элементы рассматриваемой части диаграмм метастабильны.

На фиг. 97 показаны четыре главных варианта, связанных с изменением взаимного расположения трех опорных пучков диаграммы состояния системы с $n = -2$. Кроме того, в системах с $n = -2$ возможен ряд второстепенных вариантов, обусловленных изменением расстояния между центрами опорных пучков без изменения их относительного расположения, но с возможным

изменением относительного расположения других невариантных точек диаграммы. В частности, например, изменение расстояния между невариантными точками $[ab]$ и $[bc]$ без изменения их относительного расположения в вариантах 2, 3 (см. фиг. 97) может привести к тому, что точка $[ab]$ ляжет между точками $[bc]$ и $[ac]$. Легко убедиться, что во всех трех получающихся при этом второстепенных вариантах все элементы рассматриваемой части диаграммы метастабильны. Такого рода изменение расстояний между опорными пучками, представляющее собой сдвиг системы точек, определяемых одной парой опорных пучков, относительно системы точек, определяемых другой парой опорных пучков, может вызвать изменение относительного расположения точек и в других частях диаграммы состояния.

Для построения всех элементов диаграммы системы с $n = -3$ необходимо исходить из четырех опорных пучков, которые в совокупности не должны принадлежать более простой системе. Основные варианты диаграммы состояния для данной совокупности фаз получатся при комбинировании изменений взаимного расположения каждых двух соседних опорных пучков. При четырех опорных пучках три пары из них будут соседними, так что всего возможно $2^3 = 8$ основных вариантов. Вообще для каждой данной совокупности фаз (каждая фаза обладает определенным составом и определенными свойствами) число возможных основных вариантов диаграммы состояния равно 2^{-n} (где n — отрицательное число степеней свобод системы).

Одним из важнейших результатов анализа парагенезисов минералов должно быть установление устойчивых ассоциаций наибольшего числа минералов и определение состава каждого минерала в таких ассоциациях. Зная эти ассоциации, легко построить любую многопучковую диаграмму, выражающую зависимость устойчивых парагенезисов этих минералов от химических потенциалов их компонентов или, при знании тепловых и объемных эффектов, зависимость парагенезисов от температуры и давления. Но, конечно, встретить такие многоминеральные, вплоть до невариантных ассоциаций непосредственно в горных породах, как правило, не удается. Приходится подходить к выводу невариантных ассоциаций на основании наблюдений над устойчивостью ассоциаций с меньшим числом минералов. Здесь большое значение приобретает ограниченность числа возможных вариантов диаграмм состояния для данной системы минералов. Как мы видели, для системы минералов с $n = -1$ возможны только два варианта, как, например, рассмотренные нами диаграммы фиг. 90 и 96. Это позволяет выявить устойчивые невариантные ассоциации на основании изучения природных дивариантных равновесий, подтверждающих один из этих вариантов и противоречащих другому.

В. А. Жариков (1961) и одновременно П. Лаффит (1961) обратили внимание на то, что многопучковая диаграмма мультисисте-

мы может рассматриваться как частное сечение пространственной модели одного инвариантного пучка сверхсистемы, обладающей добавочными степенями свободы. В. А. Жариков (1964) и затем Е-ан Зен (E-an Zen, 1966) обстоятельно рассмотрели возможные варианты строения диаграмм мультисистем с $n = -1$.

Если все минералы рассматриваемой мультисистемы имеют постоянный состав, то на диаграмме химических потенциалов двух из их компонентов все линии моновариантного равновесия будут прямыми. В этом случае построение многопучковых диаграмм особенно просто. Достаточно рассчитать наклоны линий моновариантного равновесия у $1 - n$ пучков и построить эти пучки, тогда как расположения всех остальных пучков и наклоны их лучей получатся на пересечении лучей основных пучков и при проведении соединительных линий между центрами полученных пучков. Если же с изменением химических потенциалов виртуальных подвижных компонентов изменяется и их содержание в рассматриваемых минералах, то на диаграммах этих потенциалов линии моновариантного равновесия становятся кривыми, и для их построения надо знать хотя бы примерную зависимость между содержаниями данных подвижных компонентов в минералах и их химическим потенциалом. Так, с изменением химического потенциала окиси натрия сильно изменяется состав плагиоклаза в кальцийсодержащих породах, а потому линии моновариантных равновесий с участием плагиоклаза на диаграммах зависимости от химического потенциала окиси натрия сильно изогнуты.

Тепловые и объемные эффекты реакций сильно зависят от температуры и давления, а потому на диаграммах $T - p$ все линии моновариантного равновесия криволинейны, и для их построения нужно знать эту зависимость. Но построение схематической диаграммы $T - p$ возможно и при ограниченном количестве термодинамических данных, так как на основании правила Скрейнмаккера знание знаков объемного и теплового эффекта для двух моновариантных реакций пучка дает возможность установить взаимное расположение устойчивых частей всех моновариантных кривых этого пучка.

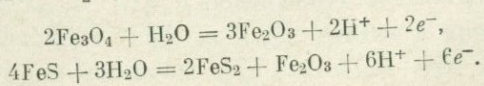
ЗАМЕЧАНИЯ О ДИАГРАММАХ E — pH

Диаграммы окислительный потенциал E — щелочность раствора pH получили в настоящее время широкое распространение, особенно благодаря весьма обстоятельному, доступному и содержательному изложению метода построения этих диаграмм в книге Р. М. Гаррельса и Ч. Л. Крайста (Garrels, Christ, 1965; Гаррельс, Крайст, 1968). Такого рода диаграммы исключительно ценны для освещения процессов минералообразования в низкотемпературных приповерхностных условиях (осадочное минералообразование, диагенез, коры выветривания, минеральные источники), для которых возможны точные термодинамические расчеты реак-

ций, известны характер и степень диссоциации компонентов в растворах и возможны непосредственные замеры E и pH минерализующих растворов. Для таких условий Р. М. Гаррельс и Ч. Л. Крайст построили большое количество весьма полезных диаграмм на количественной основе.

E и pH могут являться факторами равновесия также и для глубинного минералообразования. Метаморфическое и гидротермальное минералообразование совершается в присутствии водного порового раствора, в котором H_2O частично ионизирована, что может быть представлено равновесием: $2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e^-$, $[H^+]^4 \cdot [O_2] \cdot [e^-]^4 = K \cdot [H_2O]^2 = K'$. Изучение послемагматических гидротермальных процессов приводит к заключению о решающем значении в них изменения кислотности растворов. Повышение кислотности растворов приводит к серии реакций кислотного выщелачивания пород, а последующее понижение кислотности — к осаждению оснований, в частности руд (Коржинский, 1969). Это дает возможность рассматривать кислотность как самостоятельный фактор минералообразования. Вместе с тем устанавливается интересная обратная связь между кислотностью $[H^+]$ и активностью кислорода $[O_2]$. Так, давно отмечалась более высокая степень окисления железа в щелочных магматических породах, в частности и в тех промежуточных зонах щелочных пород, которые возникают при гранитизации доломитов. Наоборот, в стадию послемагматического кислотного выщелачивания кислород обнаруживает пониженную активность. С другой стороны, при метаморфизме джеспилитов, сопровождаемом частичным превращением гематита в магнетит с выделением кислорода, а следовательно, и временным повышением его давления, развивается щелочной метасоматоз с образованием щелочных амфиболов и пироксенов. Обратная связь между активностями $[H^+]$ и $[O_2]$ в этих случаях приводит к заключению, что при достаточно интенсивной циркуляции растворов благодаря окислительно-восстановительным реакциям между их подвижными компонентами активность $[e^-]$, а следовательно, и окислительный потенциал могли поддерживать на постоянном уровне, т. е. быть независимыми параметрами, тогда как активность кислорода была зависимым параметром.

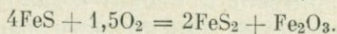
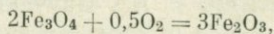
К сожалению, количественная оценка величин E и pH при повышенных температурах и давлениях эндогенных реакций минералообразования в настоящее время еще затруднительна прежде всего потому, что термодинамические расчеты для этих условий слишком ненадежны. Затруднительно не только определение величин E и pH , но также и расчет наклона линий равновесия на диаграммах, $E - pH$. Исключением являются, конечно, простейшие реакции окисления, в которых из компонентов раствора участвуют только H_2O , H^+ и e^- , типа:



Направление линии равновесия для этих реакций на диаграмме $E - pH$ можно получить из уравнения смещенного равновесия [см. гл. I, уравнение (100)]:

$$\frac{dE}{d\text{pH}} = - \frac{2,3RT\Delta N_{\text{H}^+}}{F\Delta N_{e^-}} = - \frac{2,3RT}{F} = - 0,059_{T=238^\circ}.$$

Для всех таких реакций, в которых H^+ и e^- участвуют в равных количествах, наклон на диаграмме $E - pH$ будет один и тот же. Все эти реакции можно представить как реакции простого окисления:



Если же в реакциях участвуют ионизированные компоненты раствора, то активность их будет зависеть от кислотности и восстановительного потенциала раствора, причем для оценки этой зависимости необходимо знать, в какой степени ионизирован данный компонент на ионы различного типа и в какой степени он окислен, причем степень ионизации и окисления изменяется с изменением E и pH . Так, диаграммы $E - pH$ Гаррельса и Крайста построены в предположении определенной валовой концентрации компонентов раствора и определенных, в зависимости от E и pH , ионизации их и степени окисления. Для эндогенных процессов такие данные слишком проблематичны.

Интересные попытки применения диаграмм $E - pH$ для эндогенных процессов сделаны А. А. Маракушевым (1965). Вопрос этот требует дальнейшего изучения, и здесь мы не будем более на нем останавливаться.

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

При изменении факторов равновесия системы она может проходить через состояние, в котором часть из экстенсивных параметров фаз оказываются линейно связанными. При этом некоторые из интенсивных параметров системы проходят через экстремум, т. е. максимум или минимум. Наилучше изученным типом экстремального состояния является азеотропия, т. е. такое состояние системы из двух или более компонентов, при котором составы жидкой и паровой фаз совпадают, что соответствует максимальной или минимальной температуре кипения (при постоянном давлении).

Проблема экстремумов температуры и давления для двухкомпонентных систем была рассмотрена уже Дж. В. Гиббсом (1873) и Д. П. Коноваловым (1884). Затем теоремы Гиббса — Коновалова были обобщены на случай многокомпонентных систем Сорелем (Saurel, 1900) и Е. Жуге (Jouguet, 1921). Среди более поздних работ следует отметить работы: Ж. Пригожин и Р. Дефай (Prigogine, Defay, 1950); А. В. Сторонкин (1948, 1960); А. В. Сторонкин и М. М. Шульц (1954, 1956, 1960). По теории азеотропии в настоящее время имеется обширная литература.

Особенностью нижеизложенного изложения, как и в более ранних работах автора по экстремальным состояниям (Коржинский, 1958₂, 1960₄, 1963₂), является применение обобщенных параметров, что, как мне кажется, упрощает выводы. Ряд примеров экстремальных соотношений между минералами метаморфических пород детально рассмотрен в книге А. А. Маракушева (1965).

Мы сначала остановимся на выводе общих соотношений, затем на возможных схемах экстремальных состояний, и, наконец, на примерах экстремальных соотношений в минералогии.

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

Ординарный экстремум

Пусть символы X_1^r, \dots, X_{k+2}^r обозначают экстенсивные параметры фазы r ряда $S^r, V^r, N_1^r, \dots, N_k^r$, взятые в произвольной последовательности, а символы X_1^0, \dots, X_{k+2}^0 — те же экстен-

..., dt_{q+1} , используя формулы Крамера:

$$\frac{dt_1}{\begin{vmatrix} X_{q+1}^1; X_2^1; \dots; X_q^1 \\ \dots \\ X_{q+1}^r; X_2^r; \dots; X_q^r \end{vmatrix}} = \dots = \frac{dt_q}{\begin{vmatrix} X_1^1; \dots; X_{q-1}^1; X_{q+1}^1 \\ \dots \\ X_1^r; \dots; X_{q-1}^r; X_{q+1}^r \end{vmatrix}} = \frac{-dt_{q+1}}{\begin{vmatrix} X_1^1; \dots; X_q^1 \\ \dots \\ X_1^r; \dots; X_q^r \end{vmatrix}}. \quad (4)$$

В знаменателях находятся определители, составленные из экстенсивных параметров фаз. Они вообще не равны нулю. Однако при моновариантном изменении t_{q+1} сопряженный с ним знаменатель проходит, как мы допустили [уравнение (2)], через нулевое значение при конечном значении других знаменателей. А это означает, что одновременно и dt_{q+1} должен проходить через нулевое значение, т. е. t_{q+1} проходит через экстремум — максимум или минимум (с чисто математической точки зрения, возможна также точка перегиба в изменении t_{q+1} , однако в применении к физико-химическим системам такое решение исключается как невероятное). Очевидно, что любой из параметров t_{q+1}, \dots, t_{k+2} должен аналогично проходить через экстремальное значение при условии постоянства всех, кроме одного, интенсивных параметров этого ряда.

В экстремальном состоянии становится возможной реакция между фазами системы с сохранением величины экстенсивных суммарных параметров системы X_1^0, \dots, X_q^0 , согласно уравнению (1). Коэффициенты уравнения $\gamma^1, \dots, \gamma^r$ могут быть получены как миноры равного нулю определителя (2) при разворачивании его по столбцам: γ^1 находится как минор (алгебраическое дополнение) к элементу X_1^1, γ^2 — как минор к элементу X_1^2 и т. д.:

$$\gamma^1 = \begin{vmatrix} X_2^2; \dots; X_q^2 \\ \dots \\ X_2^r; \dots; X_q^r \end{vmatrix}, \quad \gamma^2 = \begin{vmatrix} X_2^1, X_3^1, \dots, X_q^1 \\ X_2^3, X_3^3, \dots, X_q^3 \\ \dots \\ X_2^r, X_3^r, \dots, X_q^r \end{vmatrix}. \quad (5)$$

По свойству равных нулю определителей эти миноры одинаковы для каждого столбца (или строки) определителя. Действительно, ведь можно на место первого столбца поставить любой другой столбец данного определителя, оставив его вместе с тем и на своем месте. Получим определитель с двумя одинаковыми столбцами и потому равный нулю. Вместе с тем при разворачивании определителя по подменненному первому столбцу будем иметь прежние миноры, т. е. одни и те же коэффициенты $\gamma^1, \dots, \gamma^r$ для каждого из уравнений системы (1).

Для получения уравнения смещенного равновесия экстремальной реакции умножим для каждой из фаз уравнение Гиббса —

Дюгема на соответствующий коэффициент $\gamma^1, \dots, \gamma^r$:

$$\begin{aligned} \gamma^1 X_1^1 dt_1 + \dots + \gamma^1 X_{k+2}^1 dt_{k+2} &= 0, \\ \dots & \\ \gamma^r X_1^r dt_1 + \dots + \gamma^r X_{k+2}^r dt_{k+2} &= 0. \end{aligned}$$

Сложим эти уравнения. При этом соответственно уравнениям (1) коэффициенты при dt_1, \dots, dt_q ($q = r$) окажутся равными нулю, и мы получим:

$$\begin{aligned} (\gamma^1 X_{q+1}^1 + \dots + \gamma^r X_{q+1}^r) dt_{q+1} + \dots + (\gamma^1 X_{k+2}^1 + \dots + \gamma^r X_{k+2}^r) dt_{k+2} &= 0, \\ \Delta X_{q+1}^0 dt_{q+1} + \dots + \Delta X_{k+2}^0 dt_{k+2} &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

т. е. уравнение смещенного равновесия экстремальной реакции, которое показывает взаимосвязь между изменениями интенсивных параметров системы, сохраняющей экстремальное состояние. Здесь $\Delta X_{q+1}^0, \dots, \Delta X_{k+2}^0$ означает изменение суммарных экстенсивных параметров $X_{q+1}^0, \dots, X_{k+2}^0$ системы при реакции, возможной в экстремальном состоянии.

В произвольном состоянии система из r фаз имела $k + 2 - r$ независимых интенсивных параметров t_{q+1}, \dots, t_{k+2} (при $r = q$). Существование уравнения смещенного равновесия (6) уменьшает число независимых интенсивных параметров, т. е. число степеней свобод на единицу; следовательно, в системе, сохраняющей рассматриваемое экстремальное состояние, число степеней свобод $n = k + 2 - r - 1 = k + 1 - r$.

Если разворачивать определитель (2) не по столбцам, а по первой строке, то получим, умножая каждый элемент первой строки на его минор δ и суммируя:

$$\delta^1 X_1^1 + \delta_2 X_2^1 + \dots + \delta_q X_q^1 = 0.$$

Ставя на место первой строки последовательно другие строки определителя, сохраняя вместе с тем их и на прежнем месте, будем получать определители, равные нулю (вследствие наличия в них тождественных строк), с прежними минорами $\delta_1, \dots, \delta_q$, как для первой строки. Разворачивая определитель (2) по этой первой замещаемой строке, получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \delta_1 X_1^1 + \dots + \delta_q X_q^1 &= 0, \\ \dots & \\ \delta_1 X_1^r + \dots + \delta_q X_q^r &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Складывая эти уравнения, получим:

$$\begin{aligned} \delta_1 (X_1^1 + \dots + X_1^r) + \dots + \delta_q (X_q^1 + \dots + X_q^r) &= 0, \\ \delta_1 X_1^0 + \delta_2 X_2^0 + \dots + \delta_q X_q^0 &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

что дает связь между суммарными экстенсивными параметрами при прохождении системой экстремального состояния, чем как бы уменьшается на единицу число независимых экстенсивных факторов равновесия. Так, например, когда в трехкомпонентной системе устанавливается линейная связь между содержаниями трех компонентов в трех фазах, то система как бы превращается в двухкомпонентную: на треугольнике составов составы трех фаз попадают на одну прямую, т. е. составы фаз могут рассматриваться как двухкомпонентные.

Выводы в отношении ординарных экстремумов удобно иллюстрировать следующей таблицей. В верхней строке выпишем факторы равновесия системы в целом, слева экстенсивные в количестве q , а справа интенсивные в количестве $k + 2 - q$. Под экстенсивными параметрами системы в целом выпишем соответствующие им экстенсивные параметры каждой из фаз, так что в каждом столбце под суммарным экстенсивным параметром системы будут стоять соответствующие ему экстенсивные параметры каждой из r фаз:

$$D = \left[\begin{array}{c|ccc} X_1^0, X_2^0, \dots, X_q^0 & t_{q+1}, \dots, t_{k+2} \\ \hline X_1^1, X_2^1, \dots, X_q^1 & & \\ \dots & & \\ X_1^r, X_2^r, \dots, X_q^r & & \end{array} \right] \begin{array}{l} r = q \\ r_D = r - 1 = q - 1 \end{array} \quad (9)$$

В правом нижнем секторе таблицы можно указать соотношение между числами r , q и рангом определителя r_D .

Ординарный экстремум имеет место в том случае, если при $q = r$ определитель, в качестве которого нужно взять левый нижний сектор таблицы, проходит через нулевое значение. Число степеней свобод для ординарного экстремального состояния:

$$n_{\text{extr}} = k + 1 - r.$$

Кратные экстремумы

Пусть система с числом фаз r проходит через состояние, в котором возможно более одной реакции между фазами с сохранением величины q суммарных экстенсивных параметров X_1^0, \dots, X_q^0 системы, когда, следовательно, $r > q$. Схема этого случая:

$$M = \left[\begin{array}{c|ccc} X_1^0, X_2^0, \dots, X_q^0 & t_{q+1}, \dots, t_{k+2} \\ \hline X_1^1, X_2^1, \dots, X_q^1 & & \\ \dots & & \\ X_1^q, X_2^q, \dots, X_q^q & & \\ \dots & & \\ X_1^r, X_2^r, \dots, X_q^r & & \end{array} \right] \begin{array}{l} r > q \\ r_M = q - 1 \end{array} \quad (10)$$

В левом нижнем секторе схемы стоит матрица M , в которой число строк r превосходит число столбцов q .

В переходном состоянии матрица M пусть имеет ранг $r_M = q - 1$. Это означает, что любой определитель с числом q строк (и столбцов), выкроенный из этой матрицы (т. е. составленный из ее строк), равен нулю, тогда как определители с меньшим числом столбцов не все равны нулю (ранг матрицы представляет наибольшее число взаимно независимых, т. е. линейно не связанных, строк или столбцов в ней). Число независимых друг от друга определителей, очевидно, равно $r - q + 1$, и каждый из них соответствует одной из $(r - q + 1)$ возможных различных реакций между фазами с сохранением величины экстенсивных параметров X_1^0, \dots, X_q^0 . В качестве независимых определителей могут быть взяты, например:

$$\begin{vmatrix} X_1^1, \dots, X_q^1 \\ \dots \\ X_1^{q-1}, \dots, X_q^{q-1} \\ X_1^q, \dots, X_q^q \end{vmatrix} = 0; \quad \begin{vmatrix} X_1^1, \dots, X_q^1 \\ \dots \\ X_1^{q-1}, \dots, X_q^{q-1} \\ X_1^{q+1}, \dots, X_q^{q+1} \end{vmatrix} = 0; \quad \dots; \quad \begin{vmatrix} X_1^1, \dots, X_q^1 \\ \dots \\ X_1^{q-1}, \dots, X_q^{q-1} \\ X_1^r, \dots, X_q^r \end{vmatrix} = 0. \quad (11)$$

Применяя прежний метод рассуждения, найдем, что при прохождении состояний, при которых превращается в нуль один из определителей (11), каждый из интенсивных параметров t_{q+1}, \dots, t_{k+2} при постоянстве остальных проходит через экстремум. Экстремальность каждого из этих параметров сохранится и при прохождении через состояние, в котором одновременно осуществляются все $(r - q + 1)$ равенства (11). В таком экстремальном состоянии становятся возможными $(r - q + 1)$ реакции, для каждой из которых, как показано выше, может быть выведено уравнение смещенного равновесия, что дает систему уравнений:

$$\begin{aligned} \Delta^1 X_{q+1}^0 dt_{q+1} + \dots + \Delta^1 X_{k+2}^0 dt_{k+2} &= 0, \\ \dots & \\ \Delta^{r-q+1} X_{q+1}^0 dt_{q+1} + \dots + \Delta^{r-q+1} X_{k+2}^0 dt_{k+2} &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Эти уравнения связи между изменениями интенсивных параметров уменьшают число степеней свободы системы. В произвольном состоянии число степеней свободы n системы из k компонентов и r фаз равно $n = k + 2 - r$. При прохождении кратного экстремального состояния n уменьшается на число $(r - q + 1)$ уравнений смещенного равновесия (12). Поэтому n для системы, сохраняющей кратное экстремальное состояние, равно:

$$\begin{aligned} n_{\text{extr}} &= k + 2 - r - (r - q + 1) = k + 1 - r - (r - q) = \\ &= k + 1 - 2r + q. \end{aligned} \quad (13)$$

N_1^0, \dots, N_k^0 , а затем интенсивные t_{q+1}, \dots, t_{k+2} из ряда $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$. Под суммарными экстенсивными параметрами выписем соответствующие им экстенсивные параметры фаз:

$$M = \frac{X_1^0, X_2^0, \dots, X_q^0 \mid t_{q+1}, \dots, t_{k+2}}{\left\| \begin{array}{c} X_1^1, X_2^1, \dots, X_q^1 \\ \dots \\ X_1^r, X_2^r, \dots, X_q^r \end{array} \right\|}. \quad (20)$$

Если при своем изменении система проходит через состояние, при котором между q экстенсивными параметрами r фаз устанавливается линейная зависимость, т. е. ранг матрицы левого нижнего сектора таблицы оказывается меньше q или r ($r_M < q$ или $r_M < r$), то каждый из интенсивных параметров правой верхней части таблицы проходит через экстремальное (максимальное или минимальное) значение. Экстремальное значение каждого из параметров t_{q+1}, \dots, t_{k+2} достигается при постоянстве всех их, кроме рассматриваемого, а в случае $q > r$ при одновременном постоянстве также и каких-либо $q - r$ интенсивных параметров из ряда t_1, \dots, t_q .

Выражения для числа n_{extr} степеней свободы системы, сохраняющей экстремальное состояние, можно унифицировать, если использовать понятие о ранге матрицы, т. е. о наибольшем порядке не равного нулю определителя, который может быть получен из данной матрицы вычеркиванием части ее строк и столбцов. Это выражение имеет вид:

$$n_{\text{extr}} = k + 2 - r - (q - r_M)(r - r_M). \quad (21)$$

Здесь возможны случаи:

Ординарный экстремум с $r = q$; $r_M = r - 1 = q - 1$:

$$n_{\text{extr}} = k + 2 - r - (r - r_M)(q - r_M) = k + 1 - r. \quad (21^1)$$

Кратный экстремум с $r > q$; $r_M = q - 1$:

$$n_{\text{extr}} = k + 2 - r - (r - r_M) = k + 1 - 2r + q. \quad (21^2)$$

Кратный экстремум с $r < q$; $r_M = r - 1$:

$$n_{\text{extr}} = k + 2 - r - (q - r + 1) = k + 1 - q. \quad (21^3)$$

Замена химических потенциалов активностями

Под обобщенными интенсивными параметрами t_1, \dots, t_{k+2} здесь понимаются параметры $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$, взятые в любой последовательности. Химические потенциалы являются удобными параметрами, пока рассматриваются изменения при постоянных T и p . Однако когда рассматриваются экстремумы температуры или давления при условии постоянства химических потенциалов компонентов, то остается неясным, каким образом химические потенциалы могут поддерживаться на постоянном уровне.

Отсюда следует, что при моновариантном изменении α_{q+1} системы при прохождении состояния с $D_{24} = 0$ имеем $d \ln \alpha_{q+1} = 0$, и, следовательно, $d\alpha_{q+1} = 0$ (поскольку знаменатели при $d\mu_1, \dots, d\mu_q$ не равны нулю), т. е. имеем экстремум α_{q+1} .

Точно так же можно показать, что при постоянстве α_{q+1} и других интенсивных параметров ряда $\mu_{q+2}, \dots, \mu_k, T, p$, кроме одного T или одного p , при прохождении состояния с $D_{24} = 0$, T или p проходит через экстремум.

Эта взаимозаменяемость химического потенциала и активности компонентов нарушается для экстремальных состояний, в которых линейная зависимость распространяется на объемы или энтропии фаз. Эти состояния, экстремальные для μ_{q+1} или экстремальные при постоянстве μ_{q+1} , не будут таковыми при замене μ_{q+1} на активность α_{q+1} . Пусть, например, в системе из r фаз линейная зависимость в экстремальном состоянии распространяется на содержания $q - 1$ компонента в $r = q$ фазах и на их объемы, т. е. в этом состоянии равен нулю определитель:

$$D_{26} = \begin{vmatrix} N_1^1, \dots, N_{q-1}^1, V^1 \\ \dots \\ N_1^r, \dots, N_{q-1}^r, V^r \end{vmatrix}. \quad (26)$$

Если изменяется T при $d\mu_q = 0$ (и при постоянстве других внешних условий), то при прохождении состояния с $D_{26} = 0$ экстремальна T , а для изменения с постоянной T в этом состоянии экстремален μ_q . При замене μ_q на α_q уравнения Гиббса — Дюгема приобретают вид (23). Решая систему этих уравнений для случая, когда $D_{26} = 0$, найдем, что знаменателем при $d \ln \alpha_q$ или dT будет определитель:

$$D_{27} = \begin{vmatrix} N_1^1, \dots, N_{q-1}^1, (V^1 - N_q^1 \bar{V}_q^1) \\ \dots \\ N_1^r, \dots, N_{q-1}^r, (V^r - N_q^r \bar{V}_q^r) \end{vmatrix}, \quad (27)$$

и, следовательно, α_q или T будут экстремальны при прохождении состояния с $D_{27} = 0$ и не будут экстремальны для состояния с $D_{26} = 0$.

Точно так же если линейная зависимость распространяется на энтропию фаз, то это состояние, экстремальное для μ_q и p , не будет экстремальным для α_q (при постоянстве p) или для p (при постоянстве α_q). Вместо этого экстремальным для этих параметров будет состояние, при котором равен нулю следующий определитель:

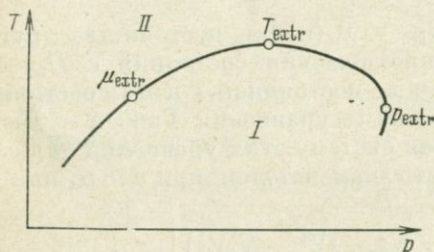
$$D = \begin{vmatrix} N_1^1, \dots, N_{q-1}^1, (S^1 - N_q^1 \bar{S}_q^1) \\ \dots \\ N_1^r, \dots, N_{q-1}^r, (S^r - N_q^r \bar{S}_q^r) \end{vmatrix} = 0.$$

Итак, если линейная зависимость между экстенсивными параметрами фаз в экстремальном состоянии не распространяется на объемы фаз или их энтропии, то экстремальные состояния для химического потенциала и активности компонента совпадают, а также совпадают экстремумы T и p , достигаемые как при постоянном химическом потенциале, так и при постоянной активности одного из компонентов. Те экстремальные состояния, в которых линейная зависимость распространяется на объемы и энтропии фаз, будут различны в зависимости от того, взяты в качестве факторов равновесия химические потенциалы подвижных компонентов или их активности.

СХЕМЫ И ПРИМЕРЫ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

Однокомпонентные системы

В однокомпонентной системе возможны экстремальные состояния при наличии двух фаз — I и II. Условия сосуществования двух фаз на диаграмме $p - T$ изобразятся моновариантной линией их равновесия (фиг. 98). Возможно существование трех



Фиг. 98. Линия моновариантного равновесия двух фаз I и II однокомпонентной системы на диаграмме $p - T$

экстремальных состояний со следующей линейной связью между экстенсивными параметрами (N , S , V) двух фаз:

$$1. N^I: V^I = N^{II}: V^{II},$$

т. е. равны плотности сосуществующих фаз, чему соответствует экстремум T . Этот случай можно иллюстрировать таблицей с равенством нулю определителя левого нижнего сектора:

$$D = \begin{vmatrix} N^0 & V^0 & | & T \\ N^I & V^I & | & \\ N^{II} & V^{II} & | & \end{vmatrix}.$$

$$2. S^I: N^I = S^{II}: N^{II},$$

т. е. равны мольные энтропии двух фаз, чему соответствует экстремум давления p .

$$3. S^I: V^I = S^{II}: V^{II},$$

т. е. равны объемные энтропии двух фаз, чему соответствует экстремум химического потенциала вещества. Экстремум химического потенциала достигается в процессе моновариантного изменения T и p двухфазовой системы. Уравнение смещенного равновесия между двумя фазами дает: $dT/dp = (V^{II} - V^I)/(S^{II} - S^I)$. В экстремальном состоянии $V^{II}/V^I = S^{II}/S^I$, и отсюда: $dT/dp = (V^{II} - V^I)/(S^{II} - S^I) = V^{II}/S^{II}$. Поскольку объем и энтропия фазы всегда положительны, то $dT/dp > 0$, т. е. точка экстремума (минимума) для μ лежит на фиг. 98 на восстающей части двухфазовой кривой.

Двухкомпонентные двухфазовые системы

Двухкомпонентная двухфазовая система, согласно правилу фаз Гиббса, дивариантна, т. е. ее состояния на модели $N^{II}/(N^I + N^{II}) - p - T$ изображаются точками на двухслойных поверхностях. Начнем с экстремальных состояний с линейной связью между составами двух фаз, когда равен нулю определитель D в следующей таблице параметров системы:

$$D = \begin{vmatrix} N_1^0 & N_2^0 \\ N_1^I & N_2^{II} \\ N_1^{II} & N_2^{II} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} T & p \end{vmatrix}$$

Прохождение этого состояния при постоянном p дает экстремум T , а при постоянной T — экстремум p . Это экстремальное состояние моновариантно, как видно из формулы (21), при $k = 2$, $r = q = 2$, $r_D = 1$:

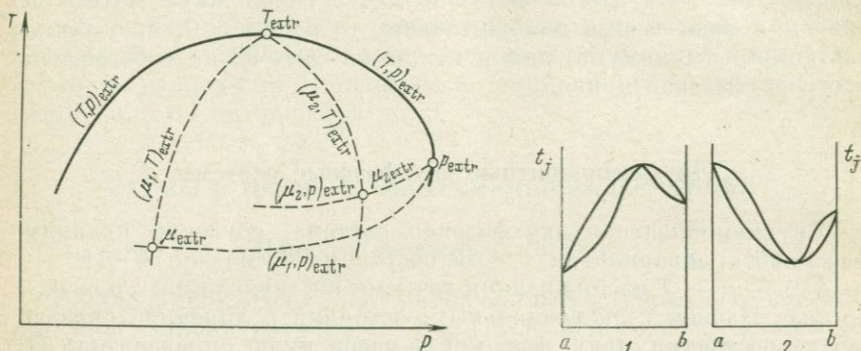
$$n_{\text{extr}} = k + 2 - r - (q - r_D)(r - r_D) = 1$$

и изображается линией $(T, p)_{\text{extr}}$ на фиг. 99. На этой линии могут находиться две точки кратных экстремумов. Состоянию с линейной связью $N_1^I : N_2^I : V^I = N_1^{II} : N_2^{II} : V^{II}$ соответствует точка экстремума T , а состоянию с $N_1^I : N_2^I : S^I = N_1^{II} : N_2^{II} : S^{II}$ соответствует экстремум p . Оба этих экстремума неинвариантны, как видно из формулы (21), при $r = 2$; $q = 3$; $r_D = 1$, и на фиг. 99 изображаются точками. Точка T_{extr} лежит на пересечении линии $(T, p)_{\text{extr}}$ с двумя следующими линиями моновариантных экстремумов:

- 1) сопряженный экстремум T и μ_2 при $N_1^I : V^I = N_1^{II} : V^{II}$,
 - 2) сопряженный экстремум T и μ_1 при $N_2^I : V^I = N_2^{II} : V^{II}$.
- Возможны еще две линии аналогичных моновариантных экстремальных состояний:
- 3) сопряженный экстремум p и μ_2 при $N_1^I : S^I = N_2^{II} : S^{II}$,
 - 4) сопряженный экстремум p и μ_1 при $N_2^I : S^I = N_2^{II} : S^{II}$.

Эти две линии экстремумов пересекаются с линией $(T, p)_{\text{extr}}$ в точке кратного экстремума p_{extr} , а их пересечение с линиями $(T, \mu_1)_{\text{extr}}$ и $(T, \mu_2)_{\text{extr}}$ могут дать две точки кратных экстремумов $(\mu_1)_{\text{extr}}$ и $(\mu_2)_{\text{extr}}$ (фиг. 99).

Состояния, экстремальные для химических потенциалов компонентов μ_1, μ_2 , не будут экстремальны для их активностей $\alpha_1,$



Фиг. 99. Проекция линий и точек экстремальных состояний двухкомпонентной двухфазовой системы на диаграмму $p - T$

Фиг. 100. Тип диаграмм азеотропных смесей. Абсцисса — состав $b/(a + b)$, ордината t_j — интенсивный параметр (T, p или химический потенциал подвижного компонента),

1 — с максимумом, 2 — с минимумом t_j

α_2 . Для выяснения условий экстремумов α_2 заменим в уравнении Гиббса — Дюгема μ_2 на α_2 , как делали при выводе уравнения (23). При этом имеем в виду, что для двухкомпонентной системы:

$$(S - N_2 \bar{S}_2)^r = N_1^r \bar{S}_1^r; \quad (V - N_2 \bar{V}_2)^r = N_1^r \bar{V}_1^r.$$

С этой заменой уравнение Гиббса — Дюгема для каждой из фаз получит вид:

$$N_1^r d\mu_1 + N_1^r \bar{S}_1^r dT - N_1^r \bar{V}_1^r dp + RT d \ln \alpha_2 = 0.$$

Согласно изложенному выше методу (стр. 249—252), получим, что сопряженный экстремум p и α_2 осуществится при условии равенства нулю определителя

$$\begin{vmatrix} N_1^I; & N_1^I \bar{S}_1^I \\ N_1^{II}; & N_1^{II} \bar{S}_1^{II} \end{vmatrix} = \bar{S}_1^{II} - \bar{S}_1^I = 0,$$

т. е. при равенстве в обеих фазах парциальных энтропий другого (первого) компонента. Аналогично получим, что условием сопряженного экстремума T и α_2 является равенство в обеих фазах

парциальных объемов другого компонента ($V_1^I = V_1^{II}$). Условием кратного экстремума α_2 является совпадение этих двух условий. Аналогичные условия получим для экстремума α_1 , т. е. равенство парциальных энтропий или парциальных объемов для второго компонента. Сопряженные экстремумы T и p от замены химического потенциала на активность, конечно, не зависят.

Изобарные или изотермические сечения модели фиг. 99 дают диаграммы типа фиг. 100, 1 и 2, особенно типичные для двухкомпонентных растворов с максимальной или минимальной температурой (или давлением) кипения (азеотропные смеси).

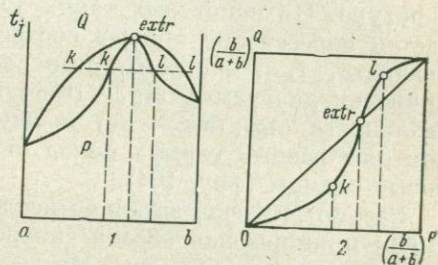
Многокомпонентные системы

Рассмотрим сначала более простой пример, когда экстремальное соотношение составов осуществляется вследствие переменности состава лишь одного из минералов. Парагенезисы минералов в некоторых породах типа нефелиновых сиенитов могут моделироваться системой с инертными компонентами $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ при вполне подвижных Na_2O, K_2O, MgO, FeO . Обычен парагенезис нефелина с клинопироксеном типа диопсида и с плагиоклазом переменного состава. При плагиоклазе состава около 50% An соотношение в нем указанных инертных компонентов такое же, как и в определенной ассоциации нефелина с диопсидом, т. е. на диаграмме составов $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ составы $Ди + Не + Пл_{50}$ попадают на одну прямую (фиг. 101). Это ассоциация минералов, экстремальная в отношении химических потенциалов или активностей вполне подвижных компонентов. Она будет соответствовать минимальным активностям Na_2O, MgO, FeO (минимальность их следует из того, что в ассоциации $Не + Ди$ они содержатся в большем количестве, чем в $Пл_{50}$). При достижении этими компонентами минимальной активности $Пл_{50}$ замещается на $Не + Ди$, которые по мере дальнейшего повышения активности окисей натрия и магния будут ассоциировать либо со все более основными плагиоклазами, вплоть до анортита, либо со все менее основными, вплоть до альбита и кали-натриевого полевого шпата (см. фиг. 101, пунктир).

Теперь обратимся к случаям экстремального соотношения составов двух фаз переменного состава. Пусть многокомпонентная система при изменении своего состава проходит через состояние, при котором составы двух сосуществующих фаз P и Q совпадают в отношении двух из компонентов a и b , т. е. $N_a^P : N_b^P = N_a^Q : N_b^Q$. В этом случае можно, как мы видели, утверждать, что это состояние экстремально в отношении T, p и химических потенциалов или активностей всех других компонентов. На фиг. 102, 1, 2 представлен такой случай двух сосуществующих фаз P и Q , различающихся содержанием компонентов c и d , с экстремумом химических

в координатах $[b : (a+b)]^P - [b : (a+b)]^Q$. При некотором значении t_j , отмеченном пунктирной линией на фиг. 103, 1, возможно сосуществование двух пар составов, отмеченных точками kk , ll на фиг. 103, 1 и соответствующими двумя точками k и l на фиг. 103, 2. При повышении t_j эти две пары составов сливаются в экстремуме, который на фиг. 103, 2 лежит на диагонали квадрата. Если рассматриваемая система трехкомпонентна, то число

Фиг. 103. Диаграмма состав $b(a+b)$ — интенсивный параметр t_j сосуществования переменных минералов P и Q с наличием экстремального состава (1). Квадратная диаграмма соотношений составов (2) соответствует ей; точки k и l соответствуют друг другу



степеней свободы при условии сохранения экстремального состояния, согласно уравнению (21), равно $k + 1 - r = 2$. При изменении интенсивных факторов равновесия, например T и p , перемещается как кривая соответствия составов фаз, так и точка экстремума.

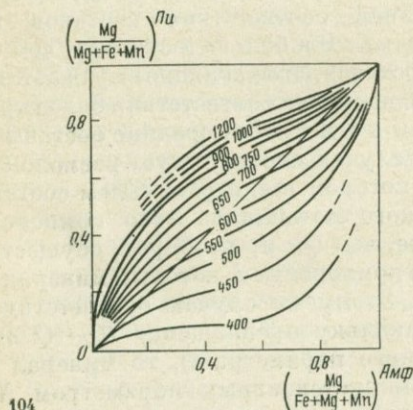
Между квадратными диаграммами типа фиг. 103, 2 и диаграммами состава с коннодами типа фиг. 102, 1, 2 имеется определенное соответствие. Форма кривой соответствия составов на фиг. 103, 2 показывает, что минерал P в большей степени, чем Q , тяготеет к образованию средних составов. Это наглядно выражается в том, что в средней области составов кривая соответствия более круто наклонена к оси составов P , чем к оси Q , т. е. средние составы P более устойчивы, чем у Q . Этому случаю соответствует расположение коннод на фиг. 102, 1, при котором в экстремальном составе достигается максимум химического потенциала того компонента (c), которым минерал P беднее, чем Q , и, наоборот, осуществляется минимум потенциала того компонента d , которым минерал P богаче, чем Q (см. фиг. 102, 2). Этому же случаю соответствует фиг. 103, 1. Действительно, поскольку превращение $P \rightarrow Q$ вызывается повышением интенсивного параметра t_j , то минерал Q должен обладать более высоким экстенсивным параметром X_j , сопряженным с t_j , т. е. если t_j представляет, например, μ_c , то минерал Q богаче компонентом c , что соответствует случаю фиг. 102, 1, с максимумом μ_c , отвечающим максимуму t_j на фиг. 103, 1.

Очевидно, что если бы выпуклости кривой соответствия составов на фиг. 103, 2 были обращены в обратные стороны, т. е. средняя часть кривой была бы направлена к оси составов P более полого, чем к оси Q , то все соотношения были бы обратными (как следует из перемены местами обозначений минералов P и Q).

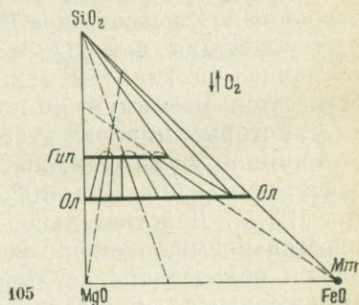
Квадратные диаграммы соответствия составов фаз («фазового соответствия», по Л. Л. Перчуку) широко используются в минералогической литературе, в частности в известных работах Л. Л. Перчука, обобщенных в весьма содержательной монографии (1970).

Такие диаграммы составляются на основе эмпирических данных по составам сосуществующих минералов в горных породах. Каждая кривая соответствия составов отвечает определенной температуре. На некоторых таких эмпирических диаграммах получается пересечение кривых соответствия составов с диагональю квадрата, т. е. экстремальные состояния. В качестве примера приведем диаграмму Л. Л. Перчука (1970) соотношения магнетиальности $Mg : (Mg + Fe)$ между амфиболами и клиноширокосом для разных горных пород, исключая эклогиты и глаукофановые сланцы (фиг. 104).

Рассмотрим еще детально исследованные А. А. Маракушевым (1965) примеры равновесия гиперстена с оливином и гиперстена с оливином и магнетитом. На диаграмме состава $SiO_2 - MgO - FeO$ (фиг. 105) изображены составы изоморфных рядов оливина (Ol) и ортопироксена (Gnp) с рядом коннод. При этом оказывается, что коннода между Gnp_{58} (гиперстена с $FeO : (FeO + MgO) = 0,58$) и Ol_{79} при ее продолжении проходит через координатную точку FeO , т. е. эти два минерала обладают одинаковым соотношением $SiO_2 : MgO$, что указывает на экстремальность



104



105

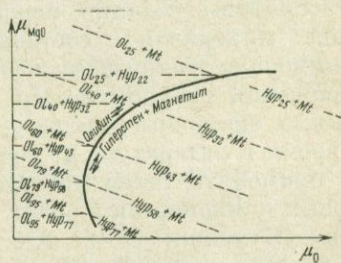
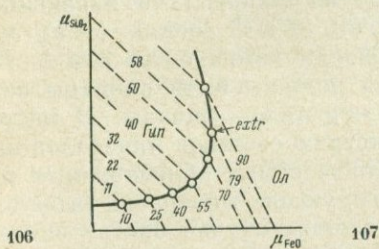
Фиг. 104. Диаграмма соответствия составов сосуществующих амфибола и клиноширокоса для различных горных пород (исключая эклогиты и глаукофановые сланцы); составленная Л. Л. Перчуком (1970)

Фиг. 105. Расчетное расположение коннод между изоморфными рядами ортопироксена и оливина, если принять эти ряды совершенными смесями, а экстремальный для активности FeO состав по А. А. Маракушеву ($SiO_2 : MgO = 2,38$)

этой ассоциации. Составим таблицу параметров этого состояния:

	$N_{\text{SiO}_2}^0$	N_{MgO}^0	μ_{FeO}, T, p
Ol_{79}	50	21	
Gln_{58}	100	42	

Равенство нулю определителя левого нижнего сектора таблицы означает состояние с экстремумами химического потенциала (или активности) FeO , T , p . Из антиклинального расположения наклонных коннод около этого экстремума на фиг. 105 видно, что ему



Фиг. 106. Равновесие гиперстенов и оливинов на диаграмме $\mu_{\text{FeO}} - \mu_{\text{SiO}_2}$ при инертном MgO и постоянных T и p , по А. А. Маракушеву (1965). Цифры обозначают железистость минерала

Фиг. 107. Диаграмма химических потенциалов $\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{MgO}}$ для равновесия оливина с гиперстеном и магнетитом с минимумом μ_{O_2} , по данным А. А. Маракушева (1965)

отвечает максимум потенциала FeO . Эта максимальность μ_{FeO} еще нагляднее видна на диаграмме химических потенциалов FeO и SiO_2 , составленной А. А. Маракушевым (1965) на основании данных по железистости сосуществующих оливина и ортопироксена (фиг. 106).

Если включить в число компонентов также O_2 , то становится возможным парагенезис $Gln_{58} + Ol_{79} + Mt$. Составы этих трех фаз ложатся на диаграмме составов фиг. 105 на одну прямую, т. е. содержание в них трех компонентов $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO}$ линейно зависимо, что отвечает экстремальности μ_{O_2} , T , p . Таблица параметров для экстремального состояния имеет вид:

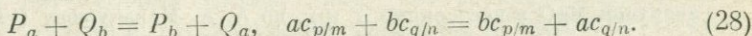
	$N_{\text{SiO}_2}^0$	N_{MgO}^0	N_{FeO}^0	μ_{O_2}, T, p
Ol_{79}	50	21	79	
Gln_{58}	100	42	58	
Mt	0	0	1	

При таком выборе компонентов компонент O_2 входит только в состав магнетита (в остальные входит компонент FeO), и поэтому для образования его необходимо некоторое минимальное давление

кислорода, которое и достигается в данном парагенезисе. С дальнейшим повышением μ_{O_2} становится возможным парагенезис магнетита с оливином и гиперстеном, как менее, так и более железистыми, чем Ol_{79} и Gun_{85} . Это хорошо видно на диаграмме (фиг. 107) зависимости реакции оливин — гиперстен + магнетит от химических потенциалов O_2 и MgO , составленной А. А. Маракушевым (1965).

СОВЕРШЕННЫЕ СМЕСИ И ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Рассмотрим реакции между двумя минералами переменного состава: минералом P состава $(a, b)_m c_p$ и Q состава $(a, b)_n c_q$ — оба минерала изоморфные в отношении компонентов a и b . Для изображения реакции между ними должны быть выбраны определенные единичные мольные количества — миналы. В настоящее время в литературе по соответствию составов минералов принято применять такие миналы, чтобы сумма обмениваемых изоморфных компонентов в обоих реагирующих минералах была одинакова (Курепин, 1970), т. е. в данном случае брать миналы: $P = (a, b)c_{p/m}$; $Q = (a, b)c_{q/n}$ с реакцией между крайними миналами в виде



Например, реакция между ортопироксеном и оливином дается в виде:



т. е. принимается, что реакции изоморфного обмена всегда являются реакциями первого порядка. Лишь в одной из работ П. Бартоломе (Bartholomé, 1960) отмечалось, что оливины и ортопироксены близки к совершенным смесям и что наличие экстремального соотношения составов сосуществующих оливина и ортопироксена можно объяснить, исходя из константы равновесия реакции, взятой в следующем виде:



т. е. как реакции второго порядка. Однако позднее П. Бартоломе выразил сомнения в правильности такого подхода (Bartholomé, 1964), хотя, как я полагаю, в принципе такой подход вполне уместен.

Для равновесия реакции (28) при постоянстве T , p необходимо условие:

$$\begin{aligned} \mu_{bP} + \mu_{aQ} - \mu_{aP} - \mu_{bQ} &= 0, \\ \frac{\alpha_{bP}\alpha_{aQ}}{\alpha_{aP}\alpha_{bQ}} &= \exp \frac{-\Delta G^0}{RT} = K. \end{aligned} \quad (29)$$

В случае совершенства смесей в отношении данных миналов актив-

ности миналов в них равны их мольной доле:

$$x_{bP} = [N_b : (N_a + N_b)]_P = (1 - x_{aP}) = \alpha_{bP}.$$

Отсюда для совершенных изоморфных смесей получаем из (29) весьма известную формулу:

$$\frac{x_{bP}(1 - x_{bQ})}{(1 - x_{bP})x_{bQ}} = K. \quad (30)$$

Как мы видели ранее (см. гл. III, стр. 142), эта формула отвечает определенному проективному соответствию составов двух изоморфных серий. Чтобы установить, в каких случаях возможно совпадение соотношений изоморфных компонентов в этих двух сериях, положим $x_{bP} = x_{bQ} = x$, что приведет (30) к виду:

$$(1 - K)(1 - x)x = 0.$$

Это квадратное уравнение, которое при $K \neq 1$ имеет только два решения: $x = 0$ и $x = 1$, соответствующие равновесию между крайними членами двух рядов, т. е. $P_a + Q_a$, $P_b + Q_b$. Если $K = 1$, то уравнение удовлетворяется при любом x , т. е. в любой паре сосуществующих минералов P и Q соотношения изоморфных компонентов a и b равны.

Таким образом, в реакциях первого порядка для совершенных смесей экстремальные составы типа $(a/b)_P = (a/b)_Q$ невозможны. На этом основании реально наблюдаемые экстремальные соотношения составов между некоторыми изоморфными минералами принято объяснять только несовершенством этих смесей.

Как мы видели ранее (стр. 56 и сл.), активность минала может быть равна его доле в смеси только при одном определенном выборе единичного мольного количества. Выбор в качестве минала количества с единичным содержанием рассматриваемых изоморфных компонентов является в сущности произвольным. Произвольность такого выбора становится очевидной в отношении минералов, содержащих более одной группы изоморфных компонентов. Возьмем в качестве примера амфибол, состав которого может быть представлен следующей схематизированной формулой: $(Ca, Na)_2(Mg, Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$.

При рассмотрении реакции с другими железо-магнезиальными минералами с обменом FeO и MgO, согласно существующим установкам, следует брать в качестве минала $1/5$ указанной формулы амфибола. Если же рассматривать реакцию обмена кальцием и натрием между амфиболом и плагиоклазом (эта реакция детально изучена Л. Л. Перчуком, 1970), т. е. рассматривать связь между $[Ca : (Ca + Na)]_{Amf}$ и $[Ca : (Ca + Na)]_{Pl}$, то в качестве минала для амфибола надо брать $1/2$ от указанной формулы амфибола. Между тем при выводе уравнений равновесия (29) и (30) были взяты химические потенциалы, а затем активности именно миналов, а не обменивающихся ионов или атомов. Пропорцио-

нальность активности минала его мольной доле возможна лишь при вполне определенном выборе величины минала, отражающем какие-то кристаллохимические свойства минералов, и величина минала для разных реакций должна оставаться одинаковой.

Пусть, например, для реакции (28) истинная величина минала для минерала P не принятая нами ранее $(a, b) c_{p/m}$, а в m раз большая, т. е. $(a, b)_m, c_p$, при прежней величине минала для Q , который обозначим как $(a, b) c_q$. Можно сохранить прежнее написание реакции (28), и тогда выражение константы равновесия (29) остается действительным. Однако для перехода к мольным долям необходимо заменить в (29) активности миналов $a c_{p/m}$ и $b c_{p/m}$, которые обозначим α_{aP} и α_{bP} , на активности укрупненных миналов α_{maP} и α_{mbP} . Как было показано ранее [стр. 56, уравнение (66)]:

$$\alpha_{aP} = \sqrt[m]{\alpha_{maP}}; \quad \alpha_{bP} = \sqrt[m]{\alpha_{mbP}}.$$

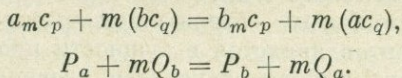
Проведя эту замену в формуле (29) и возводя ее в степень m , получим:

$$\frac{\alpha_{mbP} \alpha_{aQ}^m}{\alpha_{maP} \alpha_{bQ}^m} = K_1, \quad (31)$$

что для совершенных смесей дает:

$$\frac{x_{bP} (1 - x_{bQ})^m}{(1 - x_{bP}) x_{bQ}^m} = K_1. \quad (32)$$

Формулу (32) можно получить и непосредственно, составив уравнение реакции в действительных миналах, как реакции порядка m :



Легко видеть, что константа равновесия этой реакции, согласно закону действия масс, непосредственно даст (31) и для совершенных смесей — (32).

Ряд авторов отмечали приближение минералов переменного состава к совершенным смесям. Поэтому естественна гипотеза, что частая встречаемость экстремальных соотношений состава сосуществующих минералов может объясняться не столько отступлением их от совершенства, сколько тем, что не все реакции изоморфного обмена являются реакциями первого порядка. Несомненные отступления от совершенства изоморфных смесей, быть может, недостаточны для того, чтобы затушевать экстремальные соотношения, обусловленные порядком реакции, отличным от единицы.

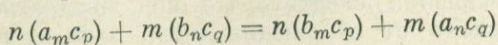
Дж. Гровер и Ф. Орвилль (Grover, Orville, 1969) рассмотрели теорию случаев, когда в кристаллических решетках взаимодейст-

вующих минералов имеется более одной позиции для каждого из ионов обменивающихся элементов. Ими показано, что при энергетическом различии позиций кажущиеся отступления от совершенства смесей с наличием экстремальных соотношений состава возможны также и при совершенстве смесей для каждой из позиций. Мы не будем останавливаться на этом специальном случае и ограничимся общим случаем обменных реакций, порядок которых отличен от единицы.

Проблема правильного выбора миналов, при котором их активность наиболее близка к их мольной доле, в настоящее время еще совершенно не освещена. В молекулярных растворах миналы должны, очевидно, соответствовать молекулам. Так, в газовых растворах парциальное давление двухатомных газов, например кислорода, пропорционально содержанию пар атомов, а не числу атомов в данном объеме. Каждые два атома здесь являются «союзниками», понижающими активность один другого, тогда как разные пары атомов кислорода являются «конкурентами», повышающими активность друг друга. В кристаллах молекулы не обособлены. Однако ведь и здесь атомы одной элементарной кристаллической ячейки являются «союзниками», понижающими активность друг друга и конкурирующими с аналогичными ячейками в минералах переменного состава. Усложнения вносятся еще процессами упорядочения с постепенным возникновением сверхструктур. Вследствие этого с изменением температуры и давления величина миналов может статистически изменяться постепенно, с постепенным изменением также и порядка реакций между миналами. Поскольку с повышением температуры структуры упрощаются, следует ожидать при этом уменьшения средних величин миналов. Кристаллохимическая сторона этой проблемы требует специальных исследований.

Допустим, что в зависимости от относительных величин миналов реакции изоморфного обмена между минералами могут быть различного порядка. Далее предположим, что хотя свойства минералов переменного состава отступают от идеальных смесей, тем не менее эти отступления могут быть не настолько значительными, чтобы полностью затушевать закономерности реакций между идеальными смесями. Поэтому имеет смысл остановиться на этих закономерностях, чтобы при дальнейшем изучении сосуществующих изоморфных минералов можно было сопоставлять их с эмпирическим данными. Такое изучение может пролить некоторый свет на проблему реальных миналов.

Рассмотрим реакцию между минералами переменного состава: $P = (a, b)_m c_p$; $Q = (a, b)_n c_q$. Обменная реакция между ними, как реакция их крайних членов, имеет вид:



или

$$nP_a + mQ_b = nP_b + mQ_a. \quad (33)$$

Согласно закону действия масс, константа равновесия этой реакции в случае совершенных свойств обеих смесей имеет вид:

$$\frac{x_{bP}^n (1 - x_{bQ})^m}{(1 - x_{bP})^n x_{bQ}^m} = K. \quad (34)$$

Чтобы найти, при каких составах соотношения изоморфных компонентов a и b в обоих минералах совпадают, приравняем в уравнении (34) $x_{bP} = x_{bQ} = x_b$ и, преобразовав уравнение (34) в следующее:

$$x_b^n (1 - x_b)^n [(1 - x_b)^{m-n} - K x_b^{m-n}] = 0, \quad (35)$$

посмотрим, какие решения оно допускает. Прежде всего это решения $x_b = 0$ и $x_b = 1$, соответствующие сосуществованию крайних членов. В случае $m = n$ имеем еще решение $K = 1$, действительное для любых x_b . Если $m \neq n$, то из правого сомножителя (35) получим:

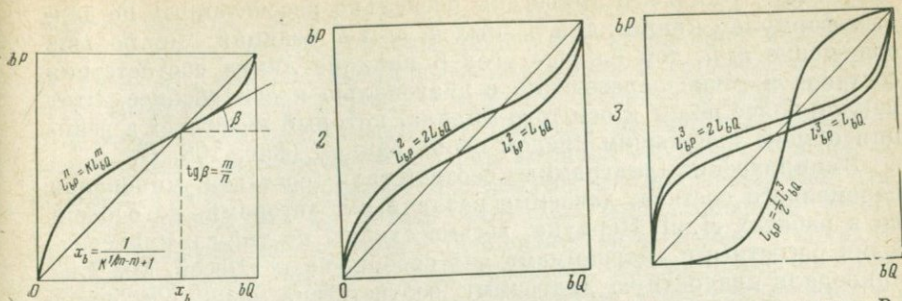
$$\frac{1 - x_b}{x_b} = K^{1/(m-n)}; \quad x_b = \frac{1}{K^{1/(m-n)} + 1}. \quad (36)$$

Константа K всегда положительна. Так как a должно иметь положительное вещественное значение, лежащее между 0 и 1, то этому удовлетворит только положительный и вещественный (не мнимый) корень из K . Такой корень из положительного вещественного числа K всегда имеется и притом только единственный как при положительном, так и при отрицательном значении показателя $m - n$ корня из K . Следовательно, при $m \neq n$, кроме решений $x_b = 0$ и $x_b = 1$, всегда имеется решение $0 < x_b < 1$, дающее экстремальный состав и притом только один.

Соответствие составов двух изоморфных серий удобно изображать на квадратных диаграммах $x_{bP} - x_{bQ}$. Для реакций первого порядка, для которых в уравнении константы равновесия (34) $m = n$, составы сосуществующих минералов на такой диаграмме находятся в проективном соответствии, на чем мы останавливались ранее (см. фиг. 59). Линия соответствующих составов имеет вид правильной дуги, не дающей пересечений с диагональю квадрата. Отношение $[x_b/(1 - x_b)]_P$ является проективной координатой состава минала Pb , и для сокращения письма его удобно обозначить как $L_{bP} = [x_b^*/(1 - x_b)]_P$. Следовательно, для реакции первого порядка между идеальными смесями имеем: $L_{bP} = = K L_{bQ}$, а в общем случае вместо (34) константа равновесия может быть выражена так:

$$L_{bP}^n = K L_{bQ}^m. \quad (37)$$

Из этого уравнения следует, что вид квадратной диаграммы $x_{bP} - x_{bQ}$ зависит от отношения $m : n$, а не от величин m и n в отдельности, т. е. имеет значение лишь относительная величина реагирующих миналов.



Фиг. 108. Схемы квадратных диаграмм соответствия составов минералов P и Q с экстремумом

1 — расположение кривой соответствия составов и ее наклон к оси абсцисс в зависимости от показателей m и n в уравнении константы равновесия $L_{bP}^n = KL_{bQ}^m$, где L_b — проективная координата состава $L_b = x_b/(1-x_b)$, x_b — мольная доля компонента b ; 2—3 — расчетные кривые соответствия составов между совершенными смесями для разных значений параметров m , n и K в уравнении константы равновесия

При $m \neq n$, как мы видели, всегда имеется один экстремальный состав, при котором соотношения изоморфных компонентов в обеих смесях совпадают, и, следовательно, кривая соответствия составов пересекается с диагональю квадратной диаграммы (фиг. 108, 1—3). Посмотрим, какой наклон имеет кривая соответствия составов в точке пересечения ее с диагональю квадратной диаграммы. Для этого дифференцируем (37):

$$nL_{bP}^{n-1} dL_{bP} = KmL_{bQ}^{m-1} dL_{bQ}; \quad dL_{bP}/dL_{bQ} = KmL_{bQ}^{m-1}/nL_{bP}^{n-1}.$$

В точке пересечения кривой соответствия составов с диагональю квадрата: $L_{bP} = L_{bQ} = L_b$, и, следовательно [из (37)], $KL_b^{m-n} = 1$. Откуда

$$dL_{bP}/dL_{bQ} = m/n. \quad (38)$$

Подставляем $L = x/(1-x)$; $dL = dx/(1-x)^2$:

$$dL_{bP}/dL_{bQ} = (1-x_{bQ})^2 dx_{bP}/(1-x_{bP})^2 dx_{bQ}.$$

Поскольку для точек диагонали $x_{bP} = x_{bQ}$, имея в виду (38), получаем

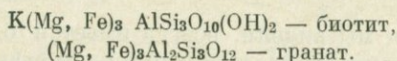
$$dL_{bP}/dL_{bQ} = dx_{bP}/dx_{bQ} = m/n = \operatorname{tg} \beta, \quad (39)$$

где β — угол наклона кривой соответствия составов к абсциссе квадратной диаграммы (см. фиг. 108, 1). Далее из (37) для экстремальной точки пересечения кривой соответствия с диагональю ($L_{bP} = L_{bQ} = L_b$) следует:

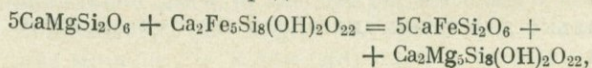
$$L_b = \left(\frac{x_b}{1-x_b} \right)^{\operatorname{extr}} = K^{1/(n-m)}; \\ x_b^{\operatorname{extr}} = \frac{K^{1/(n-m)}}{K^{1/(n-m)} + 1} = \frac{1}{K^{1/(m-n)} + 1}. \quad (40)$$

На фиг. 108, 2 и 3 приведены несколько рассчитанных по данным формулам кривых для разных n , m и K реакций. Чем больше отношение m/n , тем больше угол β наклона линии соответствия составов в точке пересечения с диагональю к оси абсцисс. Этот наклон более полог к оси того минала, который участвует в реакции обмена с меньшим числом своих единиц (фиг. 108, 1).

Эмпирические диаграммы соответствия составов минералов переменного состава, даваемые различными авторами, но особенно в работах Л. Л. Перчука, весьма сходны по типу с приведенными расчетными диаграммами для совершенных смесей. Мы уже приводили квадратную диаграмму соответствия между составами биотита и граната в отношении железистости — магнизальности, составленную Л. Л. Перчуком по эмпирическим данным (см. фиг. 60). Интересно, что согласно обычным упрощенным кристаллохимическим формулам это должна быть реакция первого порядка, так как в миналах обоих минералов число атомов Fe + Mg одинаково:



В качестве примера эмпирической диаграммы соответствия составов с экстремумом мы уже приводили квадратную «приближенную диаграмму фазового соответствия» в отношении железистости для парагенезисов амфибола с клинопироксеном из неэктогитовых пород (см. фиг. 104), составленную Л. Л. Перчуком (1970). Форма кривых соответствия составов здесь весьма напоминает форму рассчитанных кривых на фиг. 108, 2. Линии соответствия составов на фиг. 104 в точках пересечения их с диагональю квадрата дают с осью абсцисс углы β меньше 45° . Это показывает, что в реакции взаимодействия миналы клинопироксена участвуют в большем количестве, чем миналы амфибола. При использовании обычных упрощенных кристаллохимических формул клинопироксена и амфибола реакция взаимодействия их крайних членов может быть представлена так:



т. е. $5\Pi_{\text{Mg}} + \text{Am}_{\text{Fe}} = 5\Pi_{\text{Fe}} + \text{Am}_{\text{Mg}}$. При таких миналах угол β на диаграмме типа фиг. 104 был бы равен $\text{tg } \beta = 1/5$, т. е. $\beta = 11,5^\circ$. На диаграмме Л. Л. Перчука (см. фиг. 104) этот угол показан более крутым ($25-30^\circ$). Это различие может быть вызвано как более крупным миналом клинопироксена ($\text{tg } 27^\circ = 1/2$), так и приближенностью диаграммы или несовершенством смесей. На данной стадии изучения интересно уже качественное совпадение ($\text{tg } \beta < 45^\circ$) с рассматриваемой здесь гипотезой. Такое же примерное соответствие с тем, что можно было бы ожидать для реакций взаимодействия, используя обычные кристаллохими-

ческие миналы, имеется и для большинства других диаграмм Л. Л. Перчука (1970). Таковы диаграммы отношения $Mg/(Mg + Fe + Mn)$ для сосуществующих амфибола и гиперстена (Перчук, 1970, стр. 149), биотита и клинопироксена (стр. 155). С другой стороны, на диаграмме Л. Л. Перчука соответствия составов в отношении железистости для пар амфибол — гранат, биотит — гранат, гранат — кордиерит экстремумы не показаны. Все эти минералы обладают крупными миналами, и при обычном написании реакций между ними отношения m/n менее отличаются от единицы, чем в случае реакций клинопироксена или ортопироксена с амфиболом или биотитом. Отсутствует экстремум, согласно Л. Л. Перчуку, в системе биотит — гиперстен, однако по мнению других авторов он имеется (Маракушев, 1965).

Проблема миналов усложняется тем, что с изменением температуры размеры миналов могут изменяться в силу явления упорядочения — разупорядочения с возникновением или разрушением сверхструктуры в кристаллической решетке. Повышение температуры вызывает разупорядочение с уменьшением размеров миналов. По-видимому, поэтому, например, экстремальное соотношение составов в системе оливин — ортопироксен проявляется для умеренных температур природного минералообразования, но исчезает при высоких температурах эксперимента (900°C и выше). Можно заметить, что на диаграммах Л. Л. Перчука линии фазового соответствия для более высоких температур образуют с диагональю квадрата диаграммы все более острые углы. Вероятно, это также связано с явлениями разупорядочения сложных кристаллических решеток с уменьшением величины реальных миналов.

На фиг. 104 линия соответствия составов в средней (придиагональной) части наклонена к оси амфиболов более полого, чем к оси клинопироксена ($\text{tg } \beta < 1$). Иначе говоря, амфиболам менее, чем клинопироксенам, свойственно тяготение к образованию смешанных составов. Если обратиться к диаграммам фиг. 102, 1 и 2, то пироксену будет соответствовать фаза P , а амфиболу — фаза Q . Из расположения эквипотенциальных линий третьего компонента c, d на фиг. 102, 1, 2 вытекает следующее. Потенциал и активность тех компонентов c , которые содержатся в фазе Q (амфибол) в большем количестве, чем в фазе P (клинопироксен), в экстремальном составе достигают максимума. Поскольку амфибол богаче, чем пироксен, содержанием H_2O , Na_2O , Al_2O_3 , то повышение активности этих компонентов может привести к замещению клинопироксена амфиболом. Это замещение должно начаться с более крайних составов пироксена, т. е. с наиболее магнизальных или железистых его разностей, тогда как средние составы пироксена будут еще устойчивы. Обратное имеем для тех компонентов, которыми амфибол беднее, чем пироксен, например CaO . Этому случаю соответствует фиг. 102, 2, если по-прежнему P — пироксен, Q — амфибол, d — CaO . Экстремальному составу

здесь соответствует минимальная активность d . Следовательно, если постепенное повышение активности кальция вызывает замещение амфибола пироксеном, то прежде всего замещению подвергнутся амфиболы смешанного состава, тогда как крайне магнезиальные или железистые будут еще устойчивы. Эти соотношения удобно выразить как большее тяготение клинопироксена, чем амфибола, к образованию смешанных составов, выражающееся в более пологом наклоне линии соответствия составов на фиг. 104 к оси амфибола, чем к оси клинопироксена.

БОКОВЫЕ ЭКСТРЕМУМЫ В СОВЕРШЕННЫХ СМЕСЯХ

Реакции первого порядка

При наличии двух совершенных смесей, полностью изоморфных в отношении компонентов a и b , экстремальные состояния возможны не только с соотношением $(b/a)_I = (b/a)_{II}$, но и с линейной связью между другими компонентами. Рассмотрим две изоморфные серии, сложенные тремя виртуальными компонентами a, b, c , типа $P = (a, b)c_p$; $Q = (a, b)c_q$ (в состав этих фаз могут входить и другие компоненты, которые при рассматриваемой реакции взаимодействия ведут себя как вполне подвижные или избыточные). Если взаимодействие между ними выражается реакцией первого порядка: $(ac_p)_P + (bc_q)_Q = (bc_p)_P + (ac_q)_Q$ с константой равновесия $(b/a)_P = K(b/a)_Q$, то экстремум, соответствующий равенству отношений $(b/a)_P = (b/a)_Q$, отсутствует. Однако возможны составы, экстремальные по соотношению $(c/a)_P = (c/a)_Q$ или $(c/b)_P = (c/b)_Q$. Действительно:

$$\begin{aligned} \left(\frac{c}{a}\right)_P &= p\left(\frac{a+b}{a}\right)_P; & \left(\frac{b}{a}\right)_P &= \frac{1}{p}\left(\frac{c}{a}\right)_P - 1; \\ \left(\frac{c}{a}\right)_Q &= q\left(\frac{a+b}{a}\right)_Q; & \left(\frac{b}{a}\right)_Q &= \frac{1}{q}\left(\frac{c}{a}\right)_Q - 1; \\ \frac{1}{p}\left(\frac{c}{a}\right)_P - 1 &= K\left[\frac{1}{q}\left(\frac{c}{a}\right)_Q - 1\right]. \end{aligned}$$

Отсюда для случая $(c/a)_P = (c/a)_Q$ получаем:

$$\left(\frac{c}{a}\right)_{PQ} = \frac{(K-1)q}{K-q/p}. \quad (41)$$

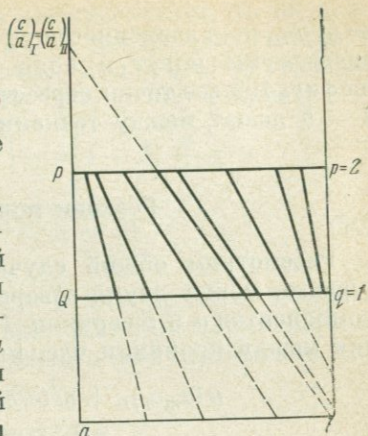
Для вещественности бокового экстремума $(c/a)_P = (c/a)_Q$ необходимо, чтобы в формуле (41) c/a было не только положительным, но и большим каждого из чисел p и q (другие решения будут относиться к составам с отрицательным содержанием компонентов a или b). Нетрудно убедиться, что условием такого реше-

ния является:

$$K < q/p < 1 \text{ или } K > q/p > 1, \quad (42)$$

тогда как другие соотношения не дают реального экстремума.

На фиг. 109 представлен случай, когда соединения $P - (a, b)_P$ и $Q - (a, b)_Q$ реагируют с константой равновесия $(b/a)_P = K(b/a)_Q$, причем $p = 2$; $q = 1$; $K = 1/4$, и, следовательно, $K < q/p < 1$. Экстремуму c/a соответствует коннода, проходящая через точку компонента b . Для этой конноды, согласно (41), $c/a = 3$. Если при данных p и q константа K превзойдет $q/p = 1/2$, но еще не достигнет единицы ($0,5 < K < 1$), то конноды на фиг. 109 сохраняют наклон направо, но ни одна из них не пройдет через координатную точку b , т. е. продолжения коннод будут пере-



Фиг. 109. Схема расположения коннод между двумя изоморфными в отношении a и b минералами P и Q с константой равновесия $K = (b/a)_P / (b/a)_Q = 0,25$

секать ординатную прямую bc ниже точки b , т. е. при c/b отрицательном. Аналогично можно вывести условия существования «бокового» экстремума $(c/b)_P = (c/b)_Q$ для той же пары взаимодействующих смесей. Вследствие симметричности рассматриваемых соединений и формул в отношении компонентов a и b , формула экстремума для (c/b) будет отличаться от таковой для (c/a) только заменой константы K на $1/K$, что после преобразования даст:

$$(c/b)_P = (c/b)_Q = (K - 1) p / (K - p/q). \quad (43)$$

Условием вещественности этого бокового экстремума является:

$$K > p/q > 1 \text{ либо } K < p/q < 1. \quad (44)$$

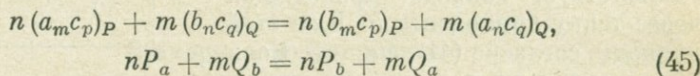
При отсутствии экстремума $(a/b)_P = (a/b)_Q$ все конноды на фиг. 109 наклонены в одну сторону. Поэтому наличие экстремума $(c/a)_P = (c/a)_Q$ (при котором конноды на фиг. 109 наклонены влево) исключает возможность экстремума $(c/b)_P = (c/b)_Q$, который был бы возможен лишь при наклоне коннод влево, и наоборот.

Из изложенного видно, что при взаимодействии двух совершенных смесей, изоморфных в отношении компонентов a и b , при отсутствии экстремальных соотношений этих компонентов, возможно существование боковых экстремумов с совпадающим соотношением содержаний a или b с другими компонентами этих смесей. Для каждого из третьих компонентов возможен лишь один боковой экстремум: либо $(c/a)_P = (c/a)_Q$, либо $(c/b)_P =$

$= (c/b)_Q$, но в зависимости от константы равновесия K эти боковые экстремумы могут и полностью отсутствовать. В этом случае на фиг. 109 все точки пересечения коннод с основанием диаграммы $a - b$ лежат между точками a и b .

Реакции порядка выше первого

Рассмотрим общий случай реакций порядка, отличного от первого, между двумя совершенными, изоморфными в отношении компонентов a и b сериями $P - (a, b)_m c_P$ и $Q - (a, b)_n c_Q$. Реакция между крайними членами имеет вид:



с константой равновесия:

$$(b/a)_P^n = K (b/a)_Q^m. \quad (46)$$

Выведем условие экстремума

$$\begin{aligned} \left(\frac{c}{a}\right)_P &= \left(\frac{c}{a+b}\right)_P \left(\frac{a+b}{a}\right)_P = \frac{P}{m} \left(\frac{b+a}{a}\right)_P; \\ \left(\frac{c}{a}\right)_Q &= \frac{q}{n} \left(\frac{b+a}{a}\right)_Q; \\ (c/a)_P &= (c/a)_Q = \left[\left(\frac{b}{a}\right)_P + 1\right] \frac{p}{m} = \left[\left(\frac{b}{a}\right)_Q + 1\right] \frac{q}{n}. \end{aligned} \quad (47)$$

Используем константу равновесия (46):

$$\begin{aligned} \frac{p}{m} \left[\left(\frac{b}{a}\right)_P + 1\right] &= \frac{q}{n} \left[K^{-1/m} \left(\frac{b}{a}\right)_P^{n/m} + 1 \right], \\ mq \left(\frac{b}{a}\right)_P^{n/m} - np \sqrt[m]{K} \left(\frac{b}{a}\right)_P + \sqrt[m]{K} (mq - np) &= 0. \end{aligned} \quad (48)$$

Это условие экстремума $(c/a)_P = (c/a)_Q$ достаточно сложное, и мы ограничимся более близким рассмотрением только реакции второго порядка, когда $n = 2$; $m = 1$ и константа равновесия $K = (b/a)_P^2 : (b/a)_Q$, что приводит (48) к следующему виду:

$$\begin{aligned} q(b/a)_P^2 - 2pK(b/a)_P + K(q - 2p) &= 0, \\ (b/a)_P &= K \frac{p}{q} + \sqrt{\frac{K^2 p^2}{q^2} - K + 2K \frac{p}{q}}. \end{aligned} \quad (49)$$

Знак плюс перед корнем мы выбрали, исходя из следующих соображений. Отношение $[c/(a+b)]_P = p$; $[c/(a+b)]_Q = q/2$. Поэтому если отношение p/q приближается к $1/2$, то составы P и Q на диаграммах типа фиг. 109—111 приближаются один к другому,

а поэтому если экстремум $(c/a)_P = (c/a)_Q$ существует, то он должен сближаться с экстремумом $(b/a)_P = (b/a)_Q$, чему отвечает знак плюс перед корнем. Действительно, при $p/q = 1/2$ уравнение (49) дает: $(b/a)_P = K = (b/a)_Q$. Из (47) и (49) следует:

$$\left(\frac{c}{a}\right)_P = \left(\frac{c}{a}\right)_Q = p \left[\left(\frac{b}{a}\right)_P + 1 \right] = p \left[1 + K \frac{p}{q} + \sqrt{\frac{K^2 p^2}{q^2} - K + 2K \frac{p}{q}} \right]. \quad (50)$$

Аналогичное выражение выводится и для другого бокового экстремума $(c/b)_P = (c/b)_Q$. Вследствие симметричности формул минералов P и Q в отношении a и b , замена a на b приведет только к замене в формулах (49) и (50) K на $1/K$:

$$\left(\frac{a}{b}\right)_P = \frac{p}{Kq} + \sqrt{\frac{p^2}{K^2 q^2} - \frac{1}{K} + \frac{2p}{Kq}}.$$

$$\left(\frac{c}{b}\right)_P = \left(\frac{c}{b}\right)_Q = p \left[1 + \frac{p}{Kq} + \sqrt{\frac{p^2}{K^2 q^2} - \frac{1}{K} + \frac{2p}{Kq}} \right]. \quad (51)$$

Уравнения (50) и (51) выведены, как мы отмечали, для случая $m = 1$ и $n = 2$, т. е. когда минерал P более, чем Q , тяготеет к образованию средних в отношении a и b составов (см. фиг. 110 и 111). Если при этом $p/q > 1$, т. е. минерал P богаче компонентом c (см. фиг. 110), то уравнения (50) и (51) дают $(c/a)_P > p$ и $(c/b)_P > p$, что указывает на действительность обоих боковых экстремумов. Если $p < q$ (при прежнем условии $m = 1$, $n = 2$), то боковые экстремумы могут отсутствовать в том случае, когда подкоренные выражения в (50) и (51) соответственно становятся отрицательными. Для подкоренного выражения в (50) это произойдет, если

$$\frac{p}{q} < \sqrt{\frac{1}{K^2} + \frac{1}{K} - \frac{1}{K}}, \quad (52^I)$$

что сделает экстремум $(c/a)_P = (c/a)_Q$ мнимым. Экстремум $(c/b)_P = (c/b)_Q$ станет мнимым при

$$\frac{p^2}{q} < \sqrt{K^2 + K} - K. \quad (52^{II})$$

На фиг. 110 дано расположение коннод между двумя совершенными смесями $P = (a, b)_{c_p}$ и $Q = (a, b)_{c_q}$ в случае $p = q$ при константе равновесия K :

$$K = (b/a)_P^2 : (b/a)_Q = 3.$$

Следовательно, основной экстремум в отношении a и b имеет место при отношении: $(b/a)_P = (b/a)_Q = 3$. Согласно формулам (50)

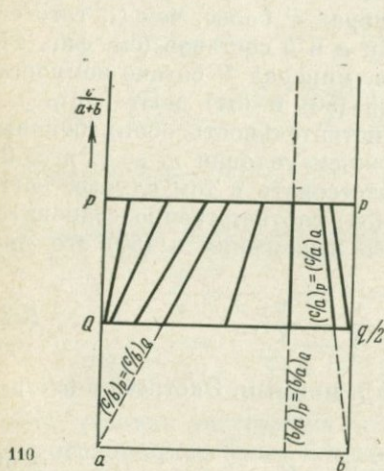
и (51), для боковых экстремумов находим:

$$(c/a)_P = (c/a)_Q = p \left[1 + 3 + \sqrt{9 - 3 + 6} \right] = 7,45p,$$

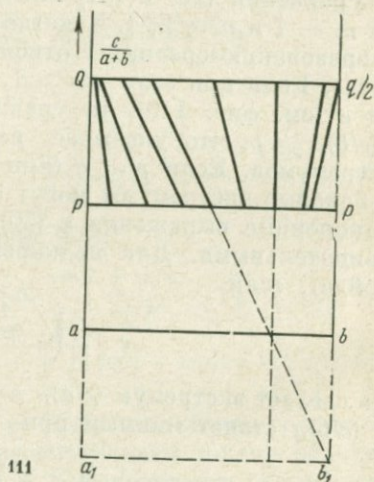
$$(c/b)_P = (c/b)_Q = p \left[1 + 1/3 + \sqrt{\frac{1}{9} - \frac{1}{3} + \frac{2}{3}} \right] = 2p.$$

Основываясь на схождении или расхождении коннод в сторону увеличения содержания экстремального компонента, мы видим в этом случае экстремум $(b/a)_P = (b/a)_Q$ с минимальной активностью компонента c , боковой экстремум $(c/a)_P = (c/a)_Q$ с максимальной активностью компонента b и боковой экстремум $(c/b)_P = (c/b)_Q$ с максимальной активностью компонента a (см. фиг. 110). Максимальность активностей и потенциалов a и b в боковых экстремумах следует из того, что эквипотенциальные линии, следующие для всех компонентов по коннодам сосуществующих минералов, в данном случае сходятся в сторону минерала с более высоким отношением c/b и c/a , т. е. на фиг. 110 конноды по отношению к экстремальным коннодам антиклинальны.

Диаграмма фиг. 111 относится к тем же двум смесям $P = (a, b)_{c_p}$ и $Q = (a, b)_{2c_q}$ с той же константой равновесия $K = 3$



110



111

Фиг. 110. Схема расположения коннод между составами $P = (a, b)_{c_p}$ и $Q = (a, b)_{2c_q}$ при константе равновесия $K = (b/a)_P^2 / (b/a)_Q = 3$. Имеется один основной и два боковых экстремума

Фиг. 111. Схема расположения коннод между составами $P = (a, b)_{c_p}$ и $Q = (a, b)_{2c_q}$ при константе равновесия $K = (b/a)_P^2 / (b/a)_Q = 3$ с наличием основного экстремума (сплошные линии). Пунктирные дополнительные линии соответствуют случаю минералов состава $P = (a, b)_{c_p}$ и $Q = (a, b)_{c_q}$ при тех же выражении и величине константы равновесия K . В этом случае сохраняется основной экстремум и появляется один боковой экстремум

$$(c/a)_P = (c/a)_Q$$

между ними, но с большим содержанием компонента c в смеси Q , чем в P . Сплошные линии диаграммы относятся к случаю, когда $p/q = 1/4$. При этом боковые экстремумы отсутствуют, т. е. продолжения всех коннод пересекают базис диаграммы $a - b$ только между точками a и b , и ни одно продолжение коннод не проходит через точки a или b . Это связано с тем, что отношение p/q меньше того предельного, которое дается формулами (52). Действительно, при $K = 3$ предельное отношение p/q по (52^I) равно $1/3$, а по (52^{II}) равно 0,45. Если взять составы с отношением $p/q = 1/3$ при прежних остальных параметрах, как показано на фиг. 111 добавочными пунктирными линиями, то осуществится экстремум $(c/a)_P = (c/a)_Q$, но не $(c/b)_P = (c/b)_Q$.

В качестве наглядного, хотя и спорного примера можно рассмотреть реакцию взаимодействия ортопироксенов с оливинами, предположив, что это реакция второго порядка (Коржинский 1972):



При применении приведенных выше формул a будет обозначать MgO , $b - \text{FeO}$, $c - \text{SiO}_2$. Ортопироксену будет соответствовать $P - (a, b)$ c , а оливину $Q - (a, b)_2 c$ при $p = q = 1$ и $K = (b/a)_P^2 : (b/a)_Q$. А. А. Маракушевым на основании изучения состава сосуществующих ортопироксенов и оливинов гранулитовой фации был установлен экстремальный для FeO состав с SiO_2 : $\text{MgO} = (c/a)_P = (c/a)_Q = 50 : 21 = 2,38$. В случае совершенства смесей и реакции второго порядка отсюда можно по формуле (50) определить константу равновесия K :

$$2,38 = 1 + K + \sqrt{K^2 + K}; \quad K = 0,51.$$

При этом должен иметь место еще основной экстремум:

$(\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{Гун}}^2 = K(\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{Ол}}$; $(\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{Ол}} = (\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{Гун}} = K = 0,51$; $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})_{\text{Ол}}$, $\text{Гун} = 0,34$ и второй боковой экстремум [по формуле (51)]:

$$(c/b)_{P, Q} = (\text{SiO}_2/\text{FeO})_{\text{Ол}, \text{Гун}} = 1 + \frac{1}{0,51} + \sqrt{\frac{1}{0,51^2} - \frac{1}{0,51} + \frac{2}{0,51}} = 5,4.$$

Все эти данные учтены при построении фиг. 105.

Следует отметить, что А. А. Маракушев, установивший для пород гранулитовой фации наличие принятого нами выше экстремума FeO для сосуществующих оливина и ортопироксена, указывает на отсутствие для высокотемпературных пород (гранатовые перидотиты, нодулы в базальтах) «основного» экстремума SiO_2 , но полагает, что «он отчетливо выражен только в более низкотемпературных образованиях» (Маракушев, 1965).

Распределение MgO и FeO между сосуществующими оливином и ортопироксеном обсуждалось в обстоятельных работах многих авторов. Установлено, особенно на синтетических минералах, что при высоких температурах ($\geq 900^\circ\text{C}$) экстремальные соотношения составов отсутствуют (Nafziger, Muan, 1967; Medaris, 1969; Курешин, 1970), но проявляются, по заключению ряда авторов, при умеренных температурах в области магнезиальных составов оливина и ортопироксена (Ramberg, Devore, 1954; Bartholomé, 1960; Grover, Orville, 1969, fig. 6, 7). Интересна одна из более ранних работ П. Бартоломе (Bartholomé, 1960). Он впервые рассматривал реакцию обмена MgO и FeO между этими минералами как реакцию второго порядка между совершенными смесями. Исходя из термических констант крайних членов этих минералов и с учетом экспериментальных данных и данных по составу сосуществующих минералов горных пород, П. Бартоломе получил для константы равновесия реакции обмена для температур ниже 1000° величину $x_{Fa}(1 - x_{Fs})^2/(1 - x_{Fa})x_{Fs}^2 = 1,5$ (где Fa — фаялитовая, а Fs — ферросилитовая молекулы). В таком виде константа равновесия соответствует обратной величине применяемой здесь константы равновесия K . Таким образом, по П. Бартоломе, $1/K = 1,5$, откуда $K = 2/3$. Из выражения константы равновесия: $K = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Гун}}^2 (\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{Ол}} = 2/3$, для совпадающих составов имеем: $K = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Ол. Гун}} = 2/3$; $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 0,40$, что достаточно близко совпадает с величиной вычисленного нами для основного экстремума соотношения $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 0,34$.

Таким образом, наличие наряду с основными также и боковых экстремумов дает принципиальную возможность проверить предположения о величинах миналов в сосуществующих минералах переменного состава. Конечно, рассмотренное сосуществование оливинов и ортопироксенов еще недостаточно доказательно и рассмотрено здесь только как наглядный пример для пояснения методической идеи.

При рассмотрении разнообразных реакций минералообразования и термодинамических их расчетах вопрос о нахождении таких миналов, активность которых наиболее близко отвечала бы их концентрациям в минералах переменного состава, имеет большое значение. Мы так подробно остановились на теории экстремальных состояний потому, что их изучение может пролить дополнительный свет на эту сложную проблему миналов. Конечно, такое эмпирическое изучение должно идти параллельно с развитием кристаллохимической теории миналов, но это выходит за рамки данной работы.

О ПРИМЕНЕНИИ АНАЛИЗА
ПАРАГЕНЕЗИСОВ МИНЕРАЛОВ

Задачей анализа парагенезисов минералов является установление наблюдаемых закономерностей ассоциации минералов в горных породах и рудах и физико-химическая интерпретация этих закономерностей.

Физико-химическая интерпретация наблюдаемых парагенезисов довольно сложна и нередко включает некоторые элементы гипотетичности. В предыдущем изложении мы рассматривали, как может влиять на минеральный состав тот или иной термодинамический параметр. При анализе природных парагенезисов надо решать обратную задачу — по наблюдаемому разнообразию парагенезисов установить, какие именно параметры обуславливают это разнообразие. Здесь иногда возможно более чем одно решение. Для обоснованного выбора необходим массовый анализ ассоциаций минералов в горных породах с учетом геологической обстановки.

Прежде всего интересны ассоциации минералов, которые могут рассматриваться как химически равновесные, т. е. однозначно определяемые составом и внешними физико-химическими условиями равновесия и независимые от истории формирования системы. Такие взаимно равновесные минералы данного парагенезиса необходимо отличать от реликтовых минералов, возникших ранее в иных условиях, но сохранившихся от разложения, и от последующих гистерогенных минералов, которые могут развиваться за счет замещения минералов главной стадии минералообразования при изменившихся условиях. В выделении реликтовых и гистерогенных минералов решающее значение имеет изучение структур пород, а именно структур замещения. Нахождение реликтовых и гистерогенных минералов очень важно для восстановления истории формирования горных пород.

Анализ парагенезисов минералов приводит к заключению, что при процессах минералообразования, как правило, возникали минералы и их ассоциации, термодинамически устойчивые в условиях данной стадии минералообразования. Другими словами, в каждой минеральной фации минеральный состав (если отвлечься от реликтовых и гистерогенных минералов) однозначно определяется составом породы и соответствующими внешними ус-

ловиями температуры, давления и активности подвижных компонентов и не зависит от истории формирования породы, т. е. от ее исходного состояния. Достижение химического равновесия при метаморфических и магматических процессах в особенности убедительно доказывается определенным соответствием составов сосуществующих минералов переменного состава («фазовым соответствием», по Л. Л. Перчуку), зависящим от условий температуры и давления, чему посвящено большое количество работ, в частности фундаментальные исследования Л. Л. Перчука (1970). Замечательно при этом, что изменение только температуры и давления (если исключить крайне высокие их значения) не приводит к изменению минерального состава пород даже в течение миллиардов лет. Так, высокотемпературные архейские гнейсы и кристаллические сланцы на громадных пространствах сохранили неизменным свой минеральный состав, даже когда они со времени протерозоя находились в близповерхностных условиях платформы, если на них не наложился более молодые тектоно-магматические процессы. Отсюда следует, что минералообразование было приурочено к сравнительно коротким промежуткам времени, когда на породы воздействовали потоки флюидов или расплавы, присутствие которых было необходимо для перекристаллизации и минералообразования. При слабом воздействии флюидов преобразование пород было частичным, и породы могли сохранить следы наложения нескольких периодов или стадий минералообразования.

Согласно «правилу ступенчатых реакций Оствальда», при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное первоначально могут возникнуть фазовые состояния промежуточной степени устойчивости. Такие случаи известны для условий приповерхностных процессов. Так, при низких температурах в корях выветривания вместо устойчивого кальцита или наряду с ним нередко отлагается арагонит. При быстрой кристаллизации лав в них иногда возникает тримит. Вероятны метастабильные состояния для глинистых минералов. Однако для более глубинных процессов минералы и их ассоциации, метастабильные уже в момент своего возникновения, не характерны и твердо не установлены. Вероятно, это объясняется медленностью процессов природного минералообразования.

В настоящее время возможна числовая оценка условий температуры, общего давления и активности подвижных компонентов при формировании минеральных фаций, установленных анализом парагенезисов горных пород. Для этого используются экспериментальные данные, термодинамические расчеты, а также изучение жидко-газовых и иных включений в минералах и ряд еще более тонких методов. Переход к количественным оценкам повышает значение анализа парагенезисов минералов для геологии.

Число устойчиво сосуществующих минералов в породе является важным критерием ее генезиса. Наибольшее число сосущест-

вующих минералов свойственно собственно метаморфическим породам, при формировании которых все компоненты, кроме воды и углекислоты, были инертны. Число сосуществующих минералов в них нередко достигает семи-восьми, кроме аксессуарных. При кристаллизации магматических пород, кроме воды и углекислоты, были вполне подвижны также щелочные металлы, что сокращает число сосуществующих минералов в них сравнительно с метаморфическими породами. При метасоматических процессах число инертных компонентов и число сосуществующих минералов еще более сокращается. Так, например, в метаморфических известково-силикатных роговиках обычно устойчиво сосуществуют пироксен, гранат, волластонит, кальцит, плагиоклаз и некоторые другие, тогда как в зоне метасоматоза они переходят в би- или мономинеральные скарны (пироксеновые, гранатовые, пироксен-гранатовые и другие). В метасоматических («вторичных») кварцитах вулканогенных формаций резко выражена тенденция к образованию биминеральных разностей (кварц-серицитовые, кварц-андалузитовые и пр.), тогда как в метаморфических кварцитах обычна примесь разнообразных минералов. Если метасоматоз изменил минеральный состав породы лишь частично, с сохранением реликтовых минералов, то наложение метасоматического процесса узнается по неравномерному распределению минералов, причем в отдельных зонах или вдоль трещинок проявляется тенденция к уменьшению числа ассоциирующих минералов.

Важной задачей анализа парагенезисов является установление относительной подвижности компонентов при различных процессах минералообразования. Замечательной чертой природных процессов минералообразования является «дифференциальная подвижность компонентов», выражающаяся в том, что в каждой минеральной фации или зоне изменения горных пород процесс моделируется термодинамическими «системами с инертными и вполне подвижными компонентами». Это объясняется медленностью природных процессов минералообразования, при которых изменение состава раствора или смена просачивающегося раствора происходит медленнее, чем реакция между раствором и минералами породы, в результате чего при изменении породы в ней сохраняются условия «мозаичного равновесия». Поэтому в каждой зоне факторами состояния являются содержания инертных компонентов и активности или концентрации вполне подвижных компонентов, тогда как какое-либо промежуточное поведение компонентов не отвечает равновесию. Представление о мозаичном равновесии было положено в основу теории метасоматической зональности (Коржинский, 1969).

При обычном метаморфизме горных пород состав в отношении почти всех компонентов обычно остается постоянным за исключением воды и углекислоты, которые обнаруживают вполне подвижное поведение, т. е. независимость от исходного содержания в исходной горной породе и зависимость от условий метаморфиз-

ма. При этом повышение температуры метаморфизма приводит к реакциям дегидратации и декарбонатизации, а метаморфизм в условиях понижающейся температуры — к реакциям гидратации и карбонатизации. Переход от менее глубинных к более глубинным условиям метаморфизма не вызывает существенного возрастания парциального давления воды, т. е. не отражается на реакциях гидратации-дегидратации, тогда как давление углекислоты с повышением глубинности метаморфизма резко возрастает. Эти общие схематические выводы были получены методами анализа парагенезисов минералов уже давно (Коржинский, 1937₁, 1940) и первоначально были встречены с недоверием. В особенности вызывал возражение вывод об универсальном присутствии углекислоты как при прогрессивном, так и при регрессивном метаморфизме, так как считалось, что источником углекислоты при метаморфизме являются лишь карбонатные породы (Bowen, 1940). Однако позднее изучение газово-жидких включений в минералах показало, что углекислота действительно является постоянным существенным компонентом минералообразующих флюидов и притом не только в гранитоидах и метаморфических породах, но и в базальтах (Roedder, 1965). В настоящее время имеется обширная литература по режиму воды и углекислоты при природном минералообразовании. Отметим в особенности монографии А. А. Маракушева (1965, 1968) и В. С. Соболева с сотрудниками (1970).

В толщах метаморфических пород в отдельных зонах более интенсивного воздействия растворов K_2O и Na_2O проявляют вполне подвижное поведение, и метаморфизм становится метасоматическим. Подвижность щелочных металлов проявляется в замещении светлых слюд полевыми шпатами или в полном замещении альбитом как плагиоклазов, так и калиевых полевых шпатов, что сопровождается привнесом натрия, в других случаях, наоборот, в замещении полевых шпатов мусковитом и пр. Высокую степень подвижности обнаруживают K_2O и Na_2O при магматических процессах. При этом устойчивое постоянство активностей этих щелочных металлов в зонах наиболее интенсивного метаморфизма и гранитизации на тысячи километров по простиранию тектонических зон свидетельствует о глубинном подкоровом происхождении «трансмагматических» растворов, несущих H_2O , CO_2 , K_2O , Na_2O и некоторые другие компоненты и вызывающих гранитизацию и метаморфизм.

При еще более интенсивных процессах кислотного послемагматического выщелачивания, скарнирования и пр. вполне подвижное поведение обнаруживают такие двухвалентные металлы, как CaO , MgO , FeO . Наиболее инертными при всех процессах оказываются Al_2O_3 , TiO_2 .

Изучая целую формацию в разной степени измененных метаморфических и метасоматических пород, можно составить ряд подвижности компонентов, т. е. последовательность, в которой

они переходят в подвижное состояние по мере усиления интенсивности изменения. Так, для высокотемпературного и весьма глубинного архейского комплекса Восточной Сибири был составлен следующий ряд подвижности (Коржинский, 1947, 1955₁): H_2O , CO_2 , S, SO_3 , Cl, K_2O , Na_2O , F, CaO, O_2 , Fe, P_2O_5 , BaO, MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Для других геологических формаций этот ряд может оказаться отличным. Так, например, при низкотемпературных процессах кремнезем оказывается гораздо более подвижным, чем при высокотемпературных, и занимает место между щелочными металлами и щелочными землями.

Подвижность компонента тем больше, чем больше его растворимость в поровых растворах. Вместе с тем, как показывает теория метасоматической зональности, последовательность перехода в подвижное состояние при метасоматических процессах зависит и от того количества данного компонента, которое должно быть внесено в породу или вынесено из нее, чтобы она пришла в равновесие с воздействующим раствором. Например, при автосоматическом кислотном выщелачивании бедных кальцием гранитов нередко кальций полностью выносится из гранита раньше существенного перемещения калия и натрия — кальций становится более подвижным, чем калий и натрий. Выяснение относительной подвижности компонентов имеет важное значение для понимания метасоматических процессов.

Интересна проблема режима кислорода. При собственно метаморфических процессах кислород инертен, и при анализе метаморфических парагенезисов Fe_2O_3 и FeO являются в некоторых пределах независимыми компонентами, как, например, при образовании парагенезиса кварц + фаялит + магнетит или кварц + кордиерит + альмандин + магнетит. При метасоматических процессах кислород обычно вполне подвижен, что следует, например, из частой сульфидизации окислов железа. Степень подвижности кислорода при магматических процессах выяснена недостаточно. При подвижности кислорода его активность в контактирующих горных породах может быть различной, зависящей от окислительного потенциала воздействующих растворов и от локальной основности вмещающих пород.

Изучение закономерностей равновесного сосуществования минералов может дать дополнительное освещение некоторых проблем внутреннего строения минералов. Например, изучение экстремальных составов сосуществующих минералов переменного состава должно способствовать разрешению проблемы минералов, т. е. тех единичных мольных количеств для крайних членов изоморфных и других минеральных смесей, термодинамическая активность которых наиболее приближается к их концентрации в смеси. Величина минерала должна зависеть от кристаллохимических особенностей минералов.

Петрографы издавна детально изучают минеральный состав горных пород и описывают парагенетические отношения мине-

ралов, правильно оценивая большое значение этих факторов. С самого возникновения микроскопической петрографии в научной литературе обсуждаются законы совместного нахождения минералов в горных породах (Карпинский, 1941). В настоящее время анализ парагенезисов минералов, несмотря на все связанные с ним трудности, становится необходимой частью петрологических исследований. Только на основе массового систематического анализа парагенезисов минералов возможно построение обоснованных физико-химических теорий различных процессов минералообразования. Ведь для того, чтобы построить теорию процесса в целом, необходимо понимание физико-химического состояния горных пород в отдельных зонах развития изучаемого процесса, а это и составляет предмет анализа парагенезисов минералов. Поэтому в настоящее время, когда развитие физико-химических теорий геологических процессов стало очевидной необходимостью, анализ парагенезисов минералов получает все более широкое распространение.

- Александров И. В.* О выводах Д. С. Коржинского, связанных с правилом фаз. — *Геохимия*, 1958, № 3.
- Александров И. В.* О кислотно-основном взаимодействии и валовых коэффициентах активности. — *Геохимия*, 1967, № 9.
- Аносов В. Я.* Начертательная геометрия в применении к геохимическим диаграммам тройных и четверных систем. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
- Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
- Бетехтин А. Г.* Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Бетехтин А. Г., Генкин А. Д.* Парагенетические ассоциации минералов в системах Fe — Ni — S и Fe — Ni — S — O. — *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1951, № 2.
- Винклер Г.* Генезис метаморфических пород. М., изд-во «Мир», 1969.
- Винчелл А. Н.* Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1949.
- Гаррельс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М., изд-во «Мир», 1968.
- Герасимов Я. И.* О термодинамических потенциалах системы с вполне подвижными компонентами, предлагаемых Д. С. Коржинским. — *Геохимия*, 1959, № 5.
- Гиббс Дж. В.* О равновесии гетерогенных веществ. — В кн. «Термодинамические работы». М.—Л., Гостехиздат, 1950.
- Гиришвальд Л. Я.* Проективная геометрия. Харьков, ОНТИ, 1935.
- Глазунов Е. А., Четверухин Н. Ф.* Аксонометрия. М.—Л., Гостехиздат, 1953.
- Годлевский М. Н.* Анализ парагенезисов, наблюдаемых в индских месторождениях боратов. — *Записки Всес. мин. об-ва*, 1938, ч. 67, вып. 1.
- Годлевский М. Н.* Методика составления физико-химических диаграмм. М., изд-во «Недра», 1965.
- Гольдшмидт В.* Законы ассоциации минералов с точки зрения правила фаз. — В кн. «Основные идеи геохимии». Вып. 1. Л., Госхимтехиздат, 1933.
- Грубенман У. Н., Ниггли П.* Метаморфизм горных пород. М.—Л., Геолразведиздат, 1933.
- Гугенгейм Э. А.* Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.—М., Госхимиздат, 1941.
- Доливо-Добровольский В. В.* Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и подвижность щелочей при магматических явлениях. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Т. 1. М., изд-во «Наука», 1969.
- Древинг В. П.* Правило фаз. Изд-во МГУ, 1954.
- Жариков В. А.* Вопросы общей теории диаграмм состояния мультисистем. — В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». М., изд-во «Наука», 1961.
- Жариков В. А.* Скарновые месторождения. — В кн. «Генезис эндогенных рудных месторождений». М., изд-во «Недра», 1968.

- Заварицкий А. Н.* Введение в петрохимию изверженных горных пород. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С.* Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Геолотехиздат, 1961.
- Калинин П. В.* Главнейшие типы месторождений флогопита Слюдянского района. — Труды Всес. н.-и., ин-та мин. сырья, 1939, вып. 150.
- Карпинский А. П.* Законы сохранения нахождения полевых шпатов. Собр. соч., т. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1941.
- Киреев В. А.* Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1955.
- Коновалов Д. П.* Об упругости пара растворов. 1884 г. Л., 1928.
- Коренбаум С. А.* Минеральные парагенезисы тальковых месторождений. М., изд-во «Наука», 1967.
- Коржинский Д. С.* Термодинамика и геология некоторых метаморфических реакций с выделением газовой фазы. — Записки Всеросс. мин. об-ва, 1935, ч. 64, вып. 1.
- Коржинский Д. С.* Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе. — Изв. АН СССР, серия геол., 1936₁, № 1.
- Коржинский Д. С.* Парагенетический анализ кварцсодержащих бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса Южного Прибайкалья. — Записки Всеросс. мин. об-ва, 1936₂, ч. 65, вып. 2.
- Коржинский Д. С.* Зависимость минералообразования от глубины. — Записки Всеросс. мин. об-ва, 1937₁, ч. 66, вып. 2.
- Коржинский Д. С.* Петрологический анализ флогопитовых и мусковитовых месторождений Восточной Сибири. — В кн. «Слюды СССР». Изд-во Центр. н.-и. геол.-разв. ин-та, 1937₂.
- Коржинский Д. С.* Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1940, вып. 12.
- Коржинский Д. С.* Понятие о геохимической подвижности элементов. — Записки Всеросс. мин. об-ва, 1942, ч. 71, № 3—4.
- Коржинский Д. С.* Соотношение между минералогическим составом и величиной химических потенциалов компонентов. — Записки Всеросс. мин. об-ва, 1944, ч. 73, № 1.
- Коржинский Д. С.* Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1945₁, вып. 61.
- Коржинский Д. С.* Образование контактовых месторождений. — Изв. АН СССР, серия геол., 1945₂, № 3.
- Коржинский Д. С.* Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. — В кн. «Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
- Коржинский Д. С.* Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1947, вып. 29.
- Коржинский Д. С.* Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1948, вып. 68.
- Коржинский Д. С.* Открытые системы с вполне подвижными компонентами и правило фаз. — Изв. АН СССР, серия геол., 1949₁, № 2.
- Коржинский Д. С.* Термодинамические потенциалы открытых систем и пример их применения в геохимии. — Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 1949₂, № 19.
- Коржинский Д. С.* Факторы равновесия при метасоматозе. — Изв. АН СССР, серия геол., 1950, № 3.
- Коржинский Д. С.* Теория инфльтрационного метасоматоза с образованием реакционных минералов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 4.
- Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов. — В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М., Изд-во АН СССР, 1955₁.
- Коржинский Д. С.* Проблемы петрографии магматических пород, связанные с сквозьмагматическими растворами и гранитизацией. — В кн. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». М., Изд-во АН СССР, 1955₂.

- Коржинский Д. С.* Вывод термодинамических потенциалов систем с подвижными компонентами.— Докл. АН СССР, 1956₁, 106, № 2.
- Коржинский Д. С.* Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах.— Геохимия, 1956₂, № 7.
- Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С.* О числе факторов состояния систем (ответ И. В. Александрову).— Геохимия, 1958₁, № 5.
- Коржинский Д. С.* Экстремальные состояния в системах с вполне подвижными компонентами.— Ж. физ. хим., 1958₂, 32, вып. 7.
- Коржинский Д. С.* Кислотность-щелочность при магматических процессах.— В кн. «Доклады советских геологов на Международном геологическом конгрессе. Проблемы „гранито-гнейсы“». Киев, 1960₁.
- Коржинский Д. С.* Дискуссия о системах с вполне подвижными компонентами и их термодинамических потенциалах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960₂, № 5.
- Коржинский Д. С.* О двойственности в характеристике термодинамических систем (ответ А. В. Стронкину).— Геохимия, 1960₃, № 5.
- Коржинский Д. С.* Дополнительные замечания об экстремальных состояниях (ответ А. В. Стронкину).— Ж. физ. хим., 1960₄, 34, вып. 7.
- Коржинский Д. С.* Роль щелочности в образовании чарнокитовых гнейсов.— Труды Вост.-Сиб. геол. ин-та АН СССР, серия геол., 1961, вып. 5.
- Коржинский Д. С.* Термодинамические потенциалы открытых систем, кислотность и восстановительный потенциал которых определяются внешними условиями.— Докл. АН СССР, 1963₁, 152, № 2.
- Коржинский Д. С.* Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем.— В кн. «Химия земной коры». Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1963₂.
- Коржинский Д. С.* О термодинамике открытых систем и правиле фаз (ответ на критику Д. Ф. Уэйла и У. С. Файфа).— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 10.
- Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие в расплавах.— В кн. «Исследование природного и технического минералообразования». М., изд-во «Наука», 1966.
- Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности. М., изд-во «Наука», 1969.
- Коржинский Д. С.* Проблема миналов и экстремальные состояния.— Записки Всес. мин. об-ва, 1972, ч. 101, вып. 3.
- Костюк В. П.* О магнезиальных железистых минералах из кристаллических сланцев бугитового комплекса.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1951, № 5.
- Костюк В. П.* Парагенетический анализ кристаллических пород Подолии в районе г. Винницы. Киев, Изд-во АН Укр. ССР, 1955.
- Курепин В. А.* Расчет термодинамических величин по распределению компонентов между оливином и пироксеном.— Геохимия, 1970, № 7.
- Лаффит П.* Обобщение изображений парагенетических равновесий на плоскости (p , T) и мультисистемы.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Лодочкиков В. Н.* Простейшие способы изображения многокомпонентных систем.— Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, 2, вып. 2, 1924; 3, вып. 1, 1926.
- Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А., Перчук Л. Л.* Некоторые итоги физико-химического анализа парагенезисов минералов.— Итоги науки. Геохимия, минералогия, петрография. Ин-т научн. инф., 1965.
- Нигели П.* Магма и ее продукты. М.— Л., Госгеолиздат, 1946.

- Николаев В. А.* О некоторых особенностях реакций метаморфизма с участием воды и углекислоты. — Изв. АН СССР, серия геол., 1947, № 4.
- Николаев В. А.* Об одном из основных уравнений термодинамики и его применении к открытым системам. — Записки Всес. мин. об-ва, 1954, ч. 83, № 4.
- Николаев В. А.* К вопросам теории равновесных процессов и их значения в генезисе магматических и метаморфических пород. — Труды Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1955₁, вып. 5.
- Николаев В. А.* Равновесные процессы и вариантность закрытых и открытых систем. — В кн. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». М., Изд-во АН СССР, 1955₂.
- Николаев В. А.* Об уравнениях, выражающих изменения потенциала закрытых и открытых систем. — Докл. АН СССР, 1956₁, 106, № 1.
- Николаев В. А.* К вопросам эндогенного минералообразования. — В кн. «Вопросы геохимии и минералогии». Изд-во АН СССР, 1956₂.
- Николаев В. А., Долово-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Изд-во АН СССР, 1961.
- Палатник Л. С., Ландау А. И.* К теории равновесия гетерогенных многокомпонентных систем. — Докл. АН СССР, 1955, 102, № 1.
- Перчук Л. Л.* Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий центрального Туркестано-Алая. М., изд-во «Наука», 1964.
- Перчук Л. Л.* Анализ термодинамических условий минеральных равновесий в амфибол-гранатовых породах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 3.
- Перчук Л. Л.* Принцип влияния температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 12.
- Перчук Л. Л.* Равновесия породообразующих минералов. М., изд-во «Наука», 1970.
- Самойлович А. Г.* Термодинамика и статистическая физика. Гос. изд. техн. теор. лит., 1955.
- Скрейнмакерс Ф. А.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., ИЛ, 1948.
- Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1949.
- Соболев В. С.* (ред.). Фации метаморфизма. М., изд-во «Недра», 1970.
- Сторонкин А. В.* Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Изд-во ЛГУ, 1948.
- Сторонкин А. В.* Некоторые вопросы термодинамики систем, подчиненных условиям материальной изоляции. — Вестник ЛГУ, серия физ. и хим., 1956, вып. 3, № 16.
- Сторонкин А. В.* Об итогах обсуждения некоторых термодинамических выводов Д. С. Коржинского. — Геохимия, 1960, № 3.
- Сторонкин А. В., Шульц М. М.* Об изменении химических потенциалов и парциальных давлений компонентов тройных двухфазовых систем при изотермоизобарическом изменении составов. — Вестник ЛГУ, 1954, № 11; 1956, № 2.
- Сторонкин А. В., Шульц М. М.* Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. III. О связи между изменениями химических потенциалов компонентов и изотермическими изменениями состава фаз. — Ж. физ. хим., 1960, 34, № 10.
- Терминология термодинамики. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1952.
- Тернер Ф. Дж.* Эволюция метаморфических пород. М., ИЛ, 1951.
- Федоров Е. С.* Приложение графических операций с тремя независимыми переменными к составу слюд. — Изв. АН, серия 6, 1918, № 12.
- Финдлей А.* Правило фаз и его применение. М. — Л., Госнаучтехиздат, 1932.
- Фихтенгольц Г. М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 1. М., Учпедгиз, 1951.
- Четверушкин Н. Ф.* Высшая геометрия. М., Учпедгиз, 1939.
- Barth T. F. W.* Theoretical petrology. New York, 1952.

- Bartholomé P.* L'interprétation pétrogénétique des associations d'olivine et d'orthopyroxène.— Ann. Soc. Géol. Belgique, 1960, t. 83.
- Bartholomé P.* Sur la distribution du fer et du magnésium dans les assemblages mineralogiques.— C. R. Acad. Sc. Paris, 1964, groupe 9, 1155—1158.
- Bowen N. L.* Progressive metamorphism of siliceous limestone and grolomite.— J. Geol., 1940, 48, № 3.
- E-an Zen.* Components, phases, and criteria of chemical equilibrium in rocks.— Am. J. Sci., 1963, 261, Dec.
- E-an Zen.* Some topological relationships in multisystems of $n + 3$ phases.— Am. J. Sci., 1966, 264, June.
- E-an Zen.* Construction of pressure — temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemakers.— Geol. Survey of USA, Bulletin 1225, 1966₂.
- Eskola P.* On the relation between chemical and mineralogical composition in the metamorphic rocks of the Orijarvi region.— Bull. Comm. geol. Finlande, 1915, № 44.
- Eskola P.* The mineral facies of rocks.— Norsk. Geol. Tidsskr., 1921, 6.
- Eskola P.* Die metamorphen Gesteine. Barth T. F., Correns C. W., Eskola P. Die Entstehung der Gesteine. Berlin, 1939.
- Fyfe W. S., Turner F., Verhoogen J.* Metamorphic reactions and metamorphic facies.— Geol. Soc. Am., 1958, mem. 73.
- Garrels R. M., Christ C. L.* Solutions, minerals and equilibria. New York, 1965.
- Goldschmidt V. M.* Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Vidensk. Skrift. Math.-naturv. Kl., 1911, № 1.
- Goldschmidt V. M.* Die Gesetze der Gesteinmetamorphose, mit Beispielen aus der Geologie des Südlichen Norwegens.— Vidensk. Skrift. Math.-Naturv. Kl., 1912, № 22.
- Grover J. E., Orville Ph. M.* The partitioning of cations between coexisting single- and multi-site phases with application to the assemblages: orthopyroxene — clinopyroxene and orthopyroxene — olivine.— Geoch. Cosmochim. Acta, 1969, 33, 205—226.
- Guggenheim E. A.* Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and physicists. Amsterdam, 1950.
- Holland H. D.* Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits.— Econ. Geol., 1959, 54, 184.
- Jouguet E.* Notes de Mécanique Chimique.— J., École Polytechn. (Paris), 2 série, 1921, 21 cahier.
- Korzhinskii D. S.* Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals. Consultants Bureau New York, 1959.
- Korzhinskii D. S.* On thermodynamics of open systems and the phase rule (a reply to D. F. Weil and W. S. Fyfe).— Geoch. Cosmoch. Acta, 1966, 30, 829—836; 1967, 31, 1177—1180.
- Kretz R.* The distribution of certain elements among coexisting pyroxenes, calcic amphiboles and biotites in skarns.— Geoch. Cosmoch. Acta, 1960, 20, № 3/4.
- Kretz R.* Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: orthopyroxene — clinopyroxene and orthopyroxene — garnet.— J. Geol., 1961, 69, № 4.
- Lewis G. N., Randall M.* Revised by Pitzer K. S. and Brewer L. Thermodynamics. New York, 1961.
- Marakushev A. A., Perchuk L. L.* Physico-chemical analysis of paragenesis of minerals: a review.— Geol. J., 1966, 5, pt. 1.
- Medaris L. G.* Partitioning of Fe^{2+} and Mg^{2+} between coexisting synthetic olivine and pyroxene.— Am. J. Soc., 1969, 267, № 8.
- Mueller R. F.* Analysis of relations among Mg, Fe and Mn in certain minerals.— Geoch. Cosmoch. Acta, 1961, 25, № 4.
- Nafziger R. N., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system $MgO - FeO - SiO_2$.— Am. Min., 1967, 52, № 9/10.

- Niggli P.* Gesteine und Minerallagerstätten. Bd. 1. Basel, 1948.
- Prigogine J., Defay R.* Thermodynamique chimique. Liege, 1950.
- Ramberg H.* The origin of metamorphic and metasomatic rocks. Chicago, 1952.
- Ramberg H., Devore G. W.* The distribution of Fe^{++} and Mg^{++} in coexisting olivines and pyroxenes.— *J. Geol.*, 1951, 59, № 3.
- Roedder E.* Liquid CO_2 inclusions in olivine — bearing nodules and phenocrysts from basalts.— *Am. Min.*, 1965, 50, № 10.
- Saurel. Sur l'équilibre des systèmes chimiques. Thèse de la Faculté des Sciences de Bordeaux. 1900.
- Schottky W., Ulich H., Wagner G.* Thermodynamik. Berlin, 1929.
- Thompson J. B.* The thermodynamic basis for the mineral facies concept.— *Am. J. Sci.*, 1955, 253, № 2.
- Thompson J. B.* The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists.— *Am. Min.*, 1957, 42, № 11—12.
- Thompson J. B.* Local equilibrium in metasomatic processes. Research in geochemistry, ed. P. H. Abelson, 1959.
- Tröger W. E.* Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Berlin, 1935.
- Turner F.* Metamorphic petrology. Mc. Graw-Hill, 1968.
- Turner F. A., Verhoogen J.* Igneous and metamorphic petrology. New York, 1951.
- Verhoogen J.* Thermodynamics of a magmatic gas phase.— *Univ. of California publ. Bull., Depar. Geol. sci.*, 1949, 28, № 5.
- Weil D. F., Fyfe W. S.* A discussion of the Korzhinskii and Thompson treatment of thermodynamic equilibrium in open systems.— *Geoch. Cosmoch. Acta.*, 1964, 28, 565—576.
- Weil D. F., Fyfe W. S.* On equilibrium thermodynamics of open systems and the phase rule (a reply to D. S. Korzhinskii). — *Geoch. Cosmoch. Acta.*, 1967, 31, 1167—1176.
- Winkler H. G. F.* Petrogenesis of metamorphic rocks.— Springer — Verlag, 1965.

Введение	7
Глава I. Термодинамические основы анализа парагенезисов минералов	10
Обзор литературы	10
Основные понятия термодинамики	13
Общие условия равновесия	14
Число независимых параметров и правило фаз Гиббса	18
Факторы состояния и типы систем	23
Обратимые (равновесные) процессы	33
Вывод термодинамических потенциалов для систем разных типов	35
Вывод основных термодинамических соотношений при помощи термодинамических потенциалов	45
Фугитивность и активность компонентов	50
Активность и единичные молярные количества	55
Системы с извне заданной кислотностью	58
Системы с заданным извне окислительно-восстановительным потенциалом	63
Глава II. Методы изображения химических составов	67
Обзор литературы	67
Изображение двухкомпонентных составов и проективные преобразования рядов точек	68
Трехкомпонентные диаграммы составов и их проективные преобразования	78
Изображение многокомпонентных составов	91
Глава III. Связь между химическим и минеральным составами при постоянных внешних условиях	109
Приложение правила фаз к анализу минеральных парагенезисов	109
Минеральные фации	115
Разделение компонентов на группы при анализе парагенезисов многокомпонентных систем	118
Примеры диаграмм парагенезисов минералов в многокомпонентных системах	128
Объемные коэффициенты минералов на диаграммах состав — парагенезис	139
Соответствие составов сосуществующих минералов	141

Глава IV. Зависимость минеральных парагенезисов от внешних условий	144
Зависимость между содержанием и величиной химического потенциала компонента	144
Метод эквипотенциальных линий на диаграммах состав — парагенезис	151
Постепенность изменения триангуляции на диаграмме состав — парагенезис	156
Диаграммы химических потенциалов	159
Поверхность химических потенциалов трехкомпонентной системы и ее проекции	163
Диаграммы химических потенциалов многокомпонентных систем	171
Алгебраический расчет реакций в многокомпонентных системах при помощи определителей	182
Диаграмма химических потенциалов калия и натрия для пород гранитоидного состава	188
Диаграммы $T - p$ и диаграммы химических потенциалов H_2O и CO_2	205
Диаграммы химических потенциалов воды и углекислоты для системы $SiO_2 - CaO - MgO$	212
Мультисистемы и общие свойства их многопучковых диаграмм состояния	219
Замечания о диаграммах $E - pH$	238
Глава V. Экстремальные состояния	244
Общая теория экстремальных состояний	244
Схемы и примеры экстремальных состояний	252
Совершенные смеси и экстремальные составы	260
Боковые экстремумы в совершенных смесях	268
Глава VI. О применении анализа парагенезисов минералов	275
Литература	281

Дмитрий Сергеевич Коржинский

Теоретические основы анализа парагенезисов минералов

Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР

Редактор Галушко Я. А.

Редактор издательства Т. А. Николаева. Художественный редактор С. А. Литвак

Художник Г. А. Астафьева. Технический редактор В. Д. Прилепская
Сдано в набор 24/X-1972 г. Подписано к печати 20/II-1973 г. Формат 60×90^{1/16}

Усл. печ. л. 18,0. Уч.-изд. л. 18,2. Тираж 2200 экз. Т-01473. Бумага № 2.

Тип. зак. 1377. Цена 2 р. 06 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП Москва К-62., Подосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099 Москва Г-99, Шубинский пер., 10

593

2006



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»