



ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
И МАГМАТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

Издательство · Наука ·



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
И МАГМАТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

550.4



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1975



В книге приведены результаты экспериментальных и термодинамических исследований, направленных на изучение физико-химических условий гидротермального рудообразования, эволюции и дифференциации магматического вещества, условий отделения летучих компонентов от магм, физических и термодинамических свойств магматических расплавов. Анализируется поведение воды и углекислоты в магмах основного и кислого состава, роль фтора и щелочей в дифференциации магм, структурное положение фтора в расплавах, физико-химические условия, определяющие распределение элементов в магматических процессах, условия газовых равновесий в вулканических процессах. Рассматриваются термодинамика водных растворов при повышенных температурах и давлениях и пути приложения ее к анализу природных гидротермальных систем.

Анализируются физико-химические условия равновесий метаморфических реакций с участием цеолитов, слюд, силикатов алюминия, разбирается термодинамика систем с неравным давлением на флюидные и твердые фазы.

Редакционная коллегия:

Член-корр. АН СССР А. И. ТУГАРИНОВ (ответственный редактор)
доктор геол.-мин. наук А. А. КАДИК,
канд. геол.-мин. наук С. Д. МАЛИНИН,
канд. геол.-мин. наук Э. Э. СЕНДЕРОВ



НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ ХИТАРОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник посвящен известному советскому геохимику члену-корреспонденту АН СССР Николаю Ивановичу Хитарову, чье семидесятилетие в 1973 г. отметил Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР.

Деятельность Николая Ивановича Хитарова в науке на протяжении многих лет была связана с развитием экспериментального направления в геохимии, основанного на физико-химическом подходе к изучению сложных и многообразных природных глубинных процессов. Н. И. Хитаров является в настоящее время одним из наиболее крупных геохимиков-экспериментаторов с широким кругом научных интересов, пользующимся известностью и признанием в СССР и за рубежом. Итоги многолетней научной деятельности изложены им более чем в 130 работах и нескольких монографиях. В них исследованы многие важнейшие вопросы геохимии: поведение твердого вещества глубин земли под давлением, режим летучих в магматических расплавах, формы переноса рудообразующих компонентов в гидротермальном процессе и др. Результаты этих исследований явились важным вкладом в теорию и практику геохимии и были дважды отмечены присуждением премий имени В. И. Вернадского и имени А. Е. Ферсмана.

С 1953 г. Н. И. Хитаров руководит лабораторией магматогенных процессов в Ордене Ленина Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, является крупным организатором, подготовившим многих учеников. В сборнике, составленном этой лабораторией, приняли участие геохимики, работающие в близком Н. И. Хитарову направлении экспериментальной и теоретической геохимии. Статьи отражают успехи, достигнутые в последние годы при создании физико-химических основ гидротермальных и магматических процессов.

В статье А. А. Кадика рассматриваются процессы, связанные с поведением воды и углекислоты при магмообразовании в коре и при дегазации базальтовых магм во время их движения к поверхности Земли, возможное влияние глубинной дегазации базальтовых магм на массообмен между мантией и нижними частями коры. В работе Е. Б. Лебедева приведены результаты экспериментальных исследований влияния воды на реологические свойства магм в глубинах коры. В статье Л. Н. Когарко и Л. Д. Кригмана на основе экспериментальных исследований рассмотрены особенности геохимии фтора в щелочных магмах. Результаты расчетов равновесий вулканических газов при помощи ЭВМ приведены В. П. Волковым и Г. И. Рузайкиным. В работе С. Д. Малинина и Н. Е. Учамейшвили рассмотрено современное состояние теории сильных электролитов на основе обобщения экспериментальных данных по растворимости минералов и газов при гидротермальных условиях, показана возможность приложения теории сильных электролитов в условиях высоких температур, что позволяет представить многочисленные экспериментальные данные в терминах произведений активностей и констант комплексов. В статьях И. Л. Ходаковского, Б. Н. Рыженко и В. А. Чернушевич проанализированы основные закономерности, характеризующие изменение термодинамических свойств растворенных в воде веществ. На основе сделанных обобщений установлена роль температуры давления, кислот-

ности, окислительно-восстановительного потенциала растворов, активности растворенных веществ при рудоотложении. Ряд статей посвящен проблемам, связанным с выяснением физико-химических условий метаморфизма. Э. Э. Сендеровым исследовано влияние соотношений в растворах Na, K, Ca, SiO₂, CO₂, pH на реакции образования и замещения минералов цеолитовой фации, рассмотрены процессы формирования растворов при взаимодействии пород с термальными водами. Экспериментальные данные позволили А. А. Попову связать равновесие мусковита — парагонита с составом раствора. Важные закономерности равновесий между полиморфами кианита, силиманита и андалузита получены В. А. Пугиным. Термодинамические особенности систем с неравным давлением на флюидные и твердые фазы вскрыты в работе Г. Т. Остапенко.

Изложенный в сборнике материал представляет собой большую научную ценность, так как за каждой приведенной в нем цифрой стоят годы упорного труда ученых, посвятивших свою жизнь физико-химическим исследованиям в геохимии. Сам подбор статей весьма удачен. Он охватывает современную область знаний от становления и кристаллизации магм до гидротермального минералообразования и дает представление об основных методических приемах расчета соответствующих минеральных равновесий.

Член-корреспондент АН СССР *А. И. Тугаринов*

ВОДА И УГЛЕКИСЛОТА В МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

А. А. КАДИК

Поведение газов Земли при образовании магм в коре и мантии и при их дегазации во время движения расплавов к поверхности Земли остается одной из основных проблем геохимии и петрологии. Физико-химические и геохимические исследования последних лет позволяют надеяться на прогресс в данном направлении. Однако должны быть выяснены многие вопросы, прежде чем будет понята та действительная роль, которую играют газы Земли в образовании и эволюции магм. Главным для решения проблемы остается понимание тех воздействий, которые оказывают летучие компоненты Земли на плавление пород коры и мантии в различных геологических условиях, выяснение физико-химических условий накопления летучих в магмах в областях их зарождения, понимание тех факторов, которые определяют поведение летучих компонентов в магматических телах при их движении к поверхности, и условий разделения летучих компонентов при зарождении и дальнейшей дегазации магм.

В данной работе на основании экспериментальных и теоретических данных анализируется поведение воды и углекислоты в магматических расплавах основного и кислого состава при их движении к поверхности Земли. Это прежде всего процессы дегазации магм на глубинах коры и верхней мантии. Дегазация — одна из сторон магматической деятельности, с которой связаны: 1) вынос летучих компонентов из мантии к поверхности Земли в вулканических областях, 2) перераспределение летучих компонентов по различным горизонтам коры и верхней мантии, 3) возможное влияние летучих компонентов основных магм на массообмен между корой и мантией, 4) рудная специализация магматических флюидов по глубине.

Многое было сделано в экспериментальном и теоретическом плане для понимания той роли, которую играет вода в магматических процессах. В последние годы возникла проблема в оценке роли углекислоты в них. Интерес к поведению углекислоты при образовании магм в коре и при дегазации базальтовых магм во время их движения через кору обусловлен достижениями в изучении: составов магматических флюидов, захороненных в минералах базальтов, кислых вулканитов, гранитов; составов флюидов, принимавших участие в метаморфизме пород коры; составов флюидов, захороненных в метаморфических породах коры на различных глубинах. Эти исследования свидетельствуют об активном участии CO_2 наряду с H_2O в магматических процессах на глубинах коры.

УСЛОВИЯ НАСЫЩЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ОСНОВНОГО И КИСЛОГО СОСТАВА ВОДОЙ И УГЛЕКИСЛОТОЙ

Растворимость воды в силикатных расплавах различного состава находится в определенной зависимости от летучести воды (Кадик, 1965, 1972):

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = m f_{\text{H}_2\text{O}}^n, \quad (1)$$

где $N_{\text{H}_2\text{O}}$ — мольная доля воды в расплаве, $f_{\text{H}_2\text{O}}$ — летучесть H_2O в паре, m , n — константы (табл. 1).

Таблица 1

Значения констант эмпирического уравнения (1) для силикатных расплавов

Состав	$t, ^\circ\text{C}$	$m \cdot 10^{-3}$	n	Область $P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{атм}$
Эльджуртинский гранит	1200	3,136	0,53	100—2500
	1000	2,1056	0,61	100—3000
	900	1,7984	0,64	100—3500
	800	1,5616	0,68	500—4000
	Солидус	1,05216	0,78	300—7000
Базальт	1200	2,244	0,57	500—5000
Киргурияча	1000	1,30091	0,69	500—5000
Базальт Колумбия-Ривер	1100	1,651	0,61	1000—5000

В широкой области давлений (\sim до 5000 атм) закономерности (1) сохраняются и при наличии в системе CO_2 (Кадик, Луканин, 1973). При постоянном общем давлении ($P_{\text{общ}}$) содержание воды в расплаве базальта и гранита определяется

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = m (f_{\text{H}_2\text{O}}^0)^n (N'_{\text{H}_2\text{O}})^n$$

или

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}^0 (N_{\text{H}_2\text{O}})^n,$$

поскольку $N_{\text{H}_2\text{O}}^0 = m (f_{\text{H}_2\text{O}}^0)^n$.

В этих уравнениях $N_{\text{H}_2\text{O}}$ — мольная доля воды в паре из H_2O и CO_2 , равновесной с расплавом, насыщенной водой и углекислотой, $N'_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация воды в расплаве при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ (рис. 1, табл. 2, 3).

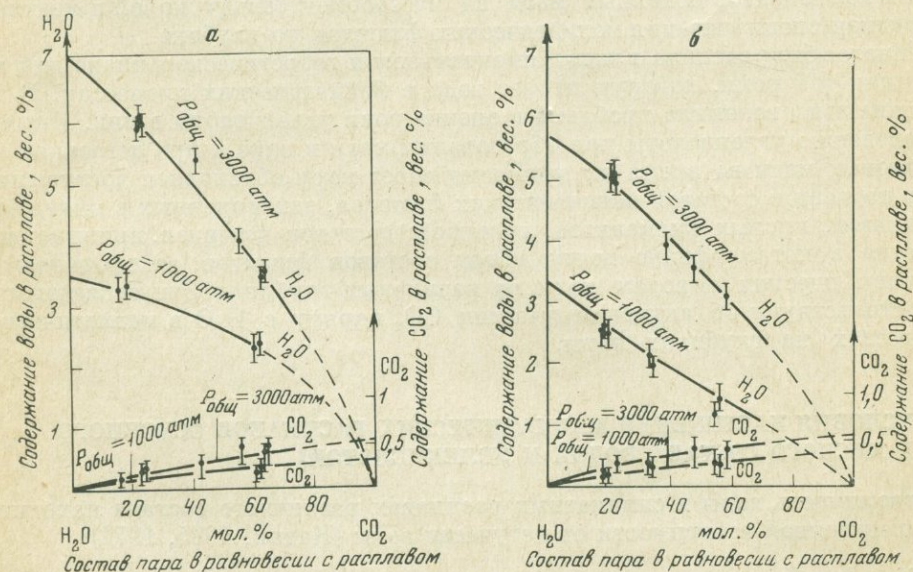


Рис. 1. Связь растворимости воды и углекислоты в расплаве гранита (а) и базальта (б) с парциальным давлением H_2O и CO_2 в равновесной паровой фазе при 1000 и 3000 атм и 1200 $^\circ\text{C}$

Таблица 2

Растворимость воды в расплаве базальта при различной доле H_2O и CO_2 в равновесной паровой фазе в соответствии с расчетами по уравнению (2)

T, °C	N _{H₂O}	P _{общ} , атм						
		1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
1000	1,0	2,1	3,8	4,9	6,0	7,3	8,8	10,5
	0,8	1,8	3,3	4,2	5,1	6,2	7,5	9,0
	0,6	1,5	2,7	3,4	4,2	5,1	6,2	7,4
	0,4	1,1	2,0	2,6	3,2	3,9	4,7	5,6
	0,2	0,7	1,2	1,6	2,0	2,4	2,9	3,4
	0,1	0,4	0,8	1,0	1,2	1,5	1,8	2,1
	0,05	0,3	0,5	0,6	0,8	0,9	1,1	1,3
1200	1,0	3,3	4,6	5,7	7,0	8,5	11,1	11,5
	0,8	2,9	4,0	5,0	6,2	7,5	9,8	10,1
	0,6	2,5	3,5	4,3	5,2	6,4	8,3	8,6
	0,4	1,9	2,7	3,4	4,2	5,0	6,5	6,8
	0,2	1,3	1,8	2,3	2,8	3,4	4,4	4,6
	0,1	0,9	1,3	1,7	2,1	2,3	3,0	3,1
	0,05	0,6	0,8	1,0	1,3	1,5	2,0	2,1

Таблица 3

Растворимость воды в расплаве гранита при различной доле H_2O и CO_2 в равновесной паровой фазе в соответствии с расчетами по уравнению (2)

T, °C		P _{общ} , атм						
		500	1000	1500	2000	2500	3000	5000
900	1,0	2,9	3,8	4,6	5,4	6,3	7,3	12
	0,8	2,5	3,3	4,0	4,7	5,5	6,3	10,4
	0,6	2,1	2,7	3,3	3,9	4,5	5,3	8,7
	0,4	1,6	2,1	2,6	3,0	3,5	4,1	6,7
	0,2	1,0	1,4	1,6	1,9	2,3	2,6	4,3
	0,1	0,7	0,9	1,1	1,2	1,4	1,7	2,8
	0,05	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,1	1,8
1200	1,0	2,3	3,3	3,9	4,4	5,4	7,1	13,5
	0,8	2,0	2,9	3,5	3,9	4,8	6,3	12,0
	0,6	1,8	2,5	2,8	3,4	4,1	5,4	10,3
	0,4	1,4	2,0	2,4	2,7	3,3	4,4	8,3
	0,2	1,0	1,4	1,7	1,9	2,3	3,0	5,8
	0,1	0,7	1,0	1,2	1,3	1,6	2,1	4,0
	0,05	0,5	0,7	0,8	0,9	1,1	1,4	2,8

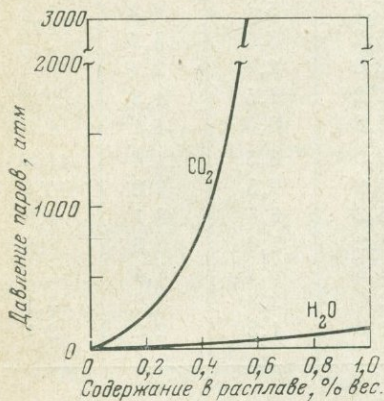
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ДЕГАЗАЦИИ МАГМ С ОТДЕЛЕНИЕМ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ

Условия дегазации магм тесным образом связаны с парциальными давлениями ее летучих компонентов: чем больше давление паров, тем при больших давлениях и, следовательно, на больших глубинах возможна дегазация магм.

Давление паров насыщенных водно-силикатных расплавов находится в определенной зависимости от их состава (табл. 4). При одной и той же концентрации воды наибольшее давление паров имеют расплавы форстерита,

диопсида, энстатита, расплавы состава диоксид-форстерит-анортит. Давление равновесной водной паровой фазы последовательно уменьшается при переходе от этих ультраосновных расплавов к расплавам базальта, затем андезита и гранита. Среди изученных силикатных расплавов наименьшее давление паров характерно для расплава нефелина. Таким образом устанавливается следующая последовательность уменьшений давления паров H_2O при ее одной и той же концентрации в магмах: ультраосновные \rightarrow основные \rightarrow кислые \rightarrow щелочные.

При одном и том же содержании в расплаве давление паров углекислоты оказывается значительно выше, чем воды. Например, при содержании в расплаве 0,5 вес. % H_2O давление водной паровой фазы около 50 атм, а при том же содержании CO_2 давление углекислых паров около 1500—2000 атм, при содержании 1 вес. % H_2O и CO_2 — 100 и 6000 атм соответственно (рис. 2).



Вследствие малой растворимости углекислота должна оказывать исключительное влияние на давление магматических паров, в значительной степени повышая его. Наличие CO_2 в расплаве создает условия для отделения флюидов при гораздо большем давлении, чем в том случае, когда в расплаве имеется только вода. Иначе говоря, присутствие в магматическом расплаве такого плохо растворимого летучего компонента, каким является CO_2 , приведет к дегазации на больших глубинах по сравнению с расплавом без CO_2 , но с равным количеством воды. Это и определяет роль, которую может играть углекислота в возникновении процессов дегазации магм (Кадик, 1972; Кадик и др., 1972; Кадик, Луканин, 1973; 1974).

Рис. 2. Зависимость упругости пара CO_2 и H_2O от их концентрации в расплаве базальта при 1200 °C

По сравнению с CO_2 соли NaF и $NaCl$ оказывают противоположное влияние: их добавление приводит к понижению давления водного флюида. Например, при концентрации воды в расплаве альбита, равной ~ 30 вес. %, давление равновесной водной паровой фазы составляет весьма большую величину, примерно равную 15 000 бар (табл. 4). В то же время при аналогичной концентрации воды и содержании в альбитовом расплаве 15 вес. % NaF давление равновесной водной паровой фазы около 1000 бар, т. е. приблизительно в 15 раз меньше.

По сравнению с CO_2 соли NaF и $NaCl$ оказывают противоположное влияние: их добавление приводит к понижению давления водного флюида. Например, при концентрации воды в расплаве альбита, равной ~ 30 вес. %, давление равновесной водной паровой фазы составляет весьма большую величину, примерно равную 15 000 бар (табл. 4). В то же время при аналогичной концентрации воды и содержании в альбитовом расплаве 15 вес. % NaF давление равновесной водной паровой фазы около 1000 бар, т. е. приблизительно в 15 раз меньше.

Таблица 4

Давление паров силикатных расплавов в зависимости от концентрации воды в них

Состав расплава	T, °C	Содержание воды в расплаве, вес. %						
		1	3	5	10	15	20	30
Базальт	1200	150	990	2300	6200	10000	—	—
Базальт + 0,5 вес. % CO_2	1200	2000	4500	6000	—	—	—	—
Гранит	Солидус	150	1100	2300	3900	6500	—	—
»	1200	100	500	1380	4150	8500	10000	—
Диоксид + форстерит	1400	1000	3000	5000	10000	—	20000	—
Нефелин	1200	—	—	1500	3000	—	—	—
Альбит	1200	100	150	1250	4600	6400	7800	15000
Альбит + NaF *	668	—	—	—	—	—	—	1000

* По данным Koster, Wyllie (1968).

Однако количество солевых компонентов в магмах основного и кислого состава весьма мало, поэтому можно считать, что для них влияние солей на давление магматического флюида будет незначительным и до условий солидуса режим отделения летучих будет определяться в основном концентрацией H_2O , CO_2 и других летучих в расплаве.

Высокое содержание щелочей, фтора, хлора способствует «удержанию» воды в магмах и создает особую обстановку для отделения летучих компонентов (Таттл, 1961; Когарко, Рябчиков, 1961). По-видимому, щелочные магмы могут содержать значительные количества воды даже на небольших глубинах, отдавая их на последних этапах консолидации в виде водно-солевых растворов, не смешивающихся с силикатным расплавом (Когарко, Рябчиков, 1969).

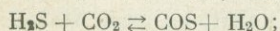
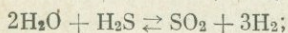
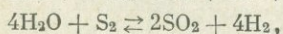
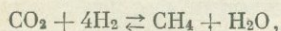
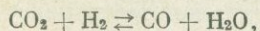
В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные по растворимости в расплавах второстепенных по количеству летучих компонентов магм (H_2 , H_2S , HCl , HF , SO_2 , CO и др.). В общем их влияние на давление магматического флюида должно быть небольшим, и это подтверждается термодинамическими расчетами составов магматических газов (Краускопф, 1961; Naughton et al., 1963; Nordlie, 1971; Волков и др., 1971; Мацуо, 1965; Барсуков, 1963). Ниже приводятся соображения о возможном ряде растворимости некоторых из компонентов магматических газов по отношению воды (хорошо растворимый летучий компонент) и уголекислоты (плохо растворимый летучий компонент). Они базируются на экспериментальных данных по влиянию летучих компонентов на температуру плавления силикатов и существующей зависимости между положением солидуса в системе силикат + летучий компонент и растворимостью летучих компонентов в силикатных расплавах (Кадик, Луканин, 1973).

По экспериментальным данным (Wyllie, Tuttle, 1959, 1960, 1961, 1964) добавление к воде в качестве второго летучего компонента CO_2 , NH_3 и HCl повышает температуру плавления гранита по сравнению с чистой водой, а добавление HF и P_2O_5 вызывает обратный эффект. Добавление SO_3 заметного влияния на температуру плавления гранита не оказывает.

Имеющиеся данные по плавлению диопсида под влиянием аргона до 5000 бар (Йодер, 1954) и азота до 3000 бар (Кадик и др., 1971) показывают, что кривая плавления диопсида в присутствии этих газов имеет такой же вид, что и в опытах при высоких давлениях без летучих.

Таким образом, перечисленные выше летучие компоненты, по-видимому, могут быть расположены следующим образом в порядке возрастания растворимости в силикатных расплавах: (Ar , N_2 , CO_2), (NH_3 , HCl), (H_2O), (SO_3 , P_2O_5 , HF). Этот ряд условно можно представить в виде двух групп летучих компонентов. Одна из них (Ar , N_2 , CO_2), (NH_3 , HCl) составляет группу плохо растворимых летучих компонентов (растворимость меньше растворимости H_2O). Ко второй группе хорошо растворимых летучих компонентов кроме H_2O относятся HF , P_2O_5 , SO_2 , растворимость которых больше растворимости H_2O .

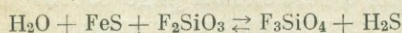
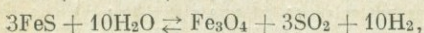
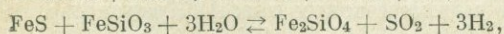
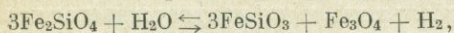
Концентрация в расплаве и, следовательно, условия отделения ряда летучих компонентов магм должны определяться окислительно-восстановительными реакциями в расплаве и между компонентами флюида, в которых участвует вода и уголекислота (Heald, Naughton, 1963; Мацуо, 1965; Nordlie, 1971; Волков и др., 1971; Рябчиков, 1972). Например, равновесия в магматическом газе, представленном четырьмя главными элементами: H , C , O и S , могут быть выражены с помощью следующих реакций, которые регулируют концентрацию H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , H_2S , SO_2 , COS в нем:



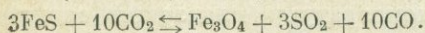
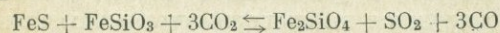
Расчеты этих реакций показывают, что при соотношениях $H : O : C : S$, свойственных вулканическим газам, вода и уголекислота остаются главными преобладающими компонентами в широком интервале температур (800—1200° С) и давлений (1—25 000 бар) (Heald et al., 1963; Noralie, 1971; Волков и др., 1971).

Наиболее чувствительным к изменению температуры и давления оказалось содержание SO_2 и H_2S . При высоких температурах и низких давлениях преобладающей формой нахождения серы в газе является SO_2 , при низких температурах и высоких давлениях — H_2S , H_2S и SO_2 . что является примером того случая, когда взаимоотношение летучих компонентов при определении магматического флюида регулируется не только условиями насыщения, но и восстановительно-окислительными реакциями в системе.

Соотношение летучих компонентов регулируется также окислительно-восстановительными реакциями, протекающими в расплаве. Например, соотношения H_2O , CO_2 , H_2 , H_2S , SO_2 могут определяться реакциями типа:



или



Термодинамический расчет подобных реакций (Мацуо, 1965) показал, что при равновесии парциальное давление воды значительно выше парциальных давлений остальных летучих компонентов, и в магматическом газе, определяемом указанными выше реакциями, присутствует преимущественно вода со следами других компонентов. Так же, как и для газовых гомогенных реакций, устанавливается значительная зависимость содержания SO_2 в равновесной газовой фазе от температуры и давления: повышение температуры и понижение давления приводит к увеличению концентрации SO_2 , причем наиболее резкое возрастание содержания SO_2 должно происходить при высоких температурах (1000—1200° С) и небольших давлениях (10—100 атм).

Таким образом, термодинамические расчеты позволяют считать, что хотя окислительно-восстановительные реакции между летучими и силикатными компонентами магм и меняют концентрацию H_2O и CO_2 , но эти изменения относительно небольшие. В широкой области температур и давлений вода и затем уголекислота являются преобладающими формами нахождения водорода и углерода в магматическом флюиде. Таким образом, экспериментальные данные по условиям насыщения магматических расплавов водой и уголекислотой без учета парциальных давлений других летучих компонентов, по-видимому, дают возможность для более или менее реальной оценки условий дегазации магм в вулканических областях.

Ситуация может измениться при резко восстановительных условиях магматизма. Например, при 1200° С и давлении в 1 атм и парциальном давлении кислорода менее 10^{-10} — 10^{-14} атм (Heald et al., 1963) преобладающими компонентами магматического газа оказываются H_2 и CO , а не H_2O и CO_2 . При температуре 600° С и давлении 1 атм доля H_2 и CO становится значительной при парциальном давлении кислорода ниже 10^{-20} атм. Однако исходя из фазового состава магматических пород основного и кислого состава и непосредственных измерений P_{O_2} в вулканических эманациях подобные парциальные давления кислорода представляются низкими для магм по крайней мере в пределах земной коры и верхней мантии. Для гранитов при температуре 500—700° С парциальное давление кислорода около 10^{-16} — 10^{-20} атм, а для базальтов при температуре 1200° около 10^{-8} атм (Fudali et al., 1961; Fudali, 1965; Heald et al., 1963; Singnaldson, Ellison, 1968).

Растворимость силикатных компонентов расплава в равновесной водной паровой фазе без углекислоты и в ее присутствии при давлении до 5—10 *кбар* относительно невелика. Общее количество растворенного вещества при равновесии с гранитом изменяется от 0,65 вес. % при давлении 2000 *бар* и температуре 500° С до 9,2 вес. % при 10 000 *бар* и 650° С (Бернем, 1970). Резко преобладающим силикатным компонентом паровой фазы является кремнезем. При температурах 800—1100° С и давлении 2500—8000 *бар* общее количество растворенного силикатного вещества во флюиде, равновесном с базальтом, изменяется в пределах 0,5—2 вес. % (Holloway, 1971). Преобладающими компонентами являются SiO_2 , затем Al_2O_3 и MgO . Присутствие CO_2 во флюиде понижает концентрацию силикатных компонентов в нем (Бернем, 1970).

Небольшая растворимость силикатов в водной паровой фазе позволяет пренебречь их влиянием на дегазацию магм по крайней мере на глубинах коры и верхней мантии.

По экспериментальным данным в водно-силикатных системах ультраосновного, основного и кислого состава до 10 000—20 000 *атм* не обнаружено областей с полной смесимостью между водой и силикатным расплавом. Это положение существенно для представлений об условиях дифференциации магматических расплавов, поскольку оно делает невозможным в пределах больших глубин (до 30—60 *км*) процесс постепенного перехода от магматических расплавов к постмагматическим растворам. Однако подобный вариант дифференциации не может быть полностью отвергнут, поскольку в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ при 9080 *бар* и 1080° С на кривой трехфазного равновесия кристалл = расплав + пар обнаружена критическая точка Q (Kennedy et al., 1962). Возможно, аналогичные критические явления имеются и в более сложных системах, но они, по-видимому, расположены в области весьма высоких парциальных давлений воды. Вероятно, у высокощелочных магм, содержащих повышенные концентрации таких летучих компонентов, как фтор, хлор и другие, процесс постепенного перехода от расплава к раствору окажется возможным при гораздо более низких давлениях, чем ожидается для простых водно-силикатных систем.

Изложенные выше закономерности влияния давления, температуры, состава расплава на условия насыщения магм водой и углекислотой являются тем физико-химическим основанием, на котором базируется дальнейший анализ.

В дальнейшем при оценках глубин процесса принимается, что давление на магму соответствует литостатическому давлению вышележащих пород. Возможные отклонения от этого могут быть обусловлены повышением давления вследствие интрузивной деятельности и тектонических перегрузок (Добрецов и др., 1970; Соболев, 1961).

ОТДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ ОТ МАГМ КИСЛОГО СОСТАВА

Геологические и геохимические данные позволяют предполагать существование двух типов кислых магм различного происхождения (Кузнецов, 1964; Соболев и др., 1967; Перчук, 1970; Штейнберг и др., 1971; Маракушев, 1971; и др.). Первый тип — это плутонические ассоциации гранитов, не имеющие эффузивных аналогов. Они образовались при плавлении осадочно-метаморфических пород коры на определенной ступени метаморфических и метасоматических преобразований. Температура этих магм близка к температуре солидуса в присутствии воды и углекислоты, вследствие чего их продвижение к поверхности Земли ограничено и они не могут образовать эффузивов (Winkler, 1972; Соболев и др., 1967, 1970; Штейнберг, Ферштатер, 1968; Штейнберг и др., 1971).

Второй тип кислых магм — это магмы вулканогенных ассоциаций. Существует несколько точек зрения на их происхождение (мантийное происхождение, продукты дифференциации базальтовых магм, плавление вещества

коры под воздействием тепла основных магм, плавление под воздействием глубинных флюидов и т. д.). Кислые магмы вулканогенных ассоциаций имеют температуру значительно выше температуры их солидуса, вследствие чего они достигают поверхности Земли и образуют эффузивы, комагматичные с интрузивами.

Таттл и Боуэн (Tuttle, Bowen, 1958), используя построенную ими диаграмму состояния альбит — ортоклаз — кремнезем — вода, впервые показали, что в среднем парциальное давление воды при образовании риолитов (~ 500 атм) было значительно меньше, чем при образовании гранитных плутонических пород ($\sim 2000-4000$ атм). Соответственно, концентрация воды в первых должна быть меньше, чем во вторых. Эта точка зрения поддерживается в настоящее время рядом исследователей (Штейнберг, Ферштатер, 1968; Штейнберг и др., 1974; Соболев и др., 1970). В частности, в качестве свидетельства относительно невысокой концентрации воды в кислых эффузивах используется высокая температура гомогенизации включений в минералах этих пород (Соболев и др., 1970).

Однако имеются данные, свидетельствующие о возможности высоких концентраций воды и в кислых эффузивах. Так, исходя из диаграммы альбит — анортит — ортоклаз — кремнезем — вода, кристаллизация четвертичных пемз Новой Зеландии происходила при давлении воды $10000-3000$ атм (Ewart, 1963), кристаллизация риолитов и игнимбитов Невады — при $2000-3000$ атм (Cornwall, 1962; Scott, 1965; Lipman, 1966; Ewart, 1967), кристаллизация кислых вулканических пород в южной части Японии при $1600-1650$ атм (Aramaki, 1974).

Исследование метаморфических комплексов не оставляют сомнения в том, что плавление вещества земной коры с образованием гранитов происходит в присутствии флюида со значительной долей углекислоты (Маракушев, 1965, Соболев и др., 1966; Добрецов и др., 1970). Это позволяет считать CO_2 одним из активных летучих компонентов при гранитообразовании.

Свидетельством участия углекислоты в образовании кислых вулканитов является ее нахождение вместе с водой во включениях в минералах эффузивов (Бакуменко, 1970). Углекислота является преобладающим газовым компонентом включений в кварце и плагиоклазе липаритовых туфов (Камчатка, Япония), в плагиоклазах из дацитовых бомб (Камчатка), в гиперстене из гиалодацитов (Закарпатье).

Рассмотрим условия отделения воды и углекислоты от магм кислого состава при температурах, соответствующих температурам образования плутонических гранитных тел в коре и кислых эффузивов в вулканических областях.

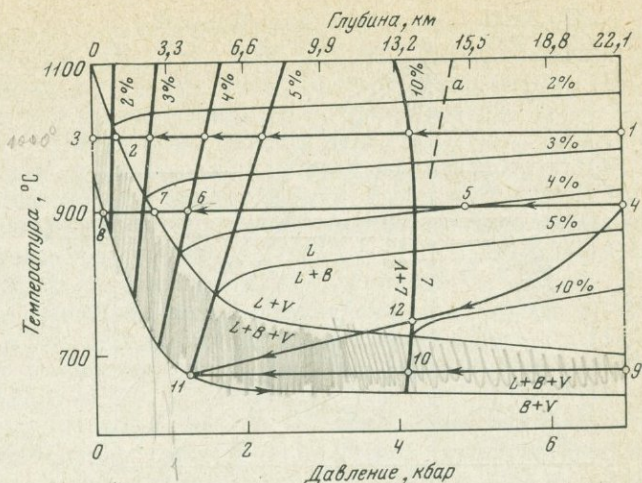
ОТДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КИСЛЫХ МАГМ

На рис. 3 представлены условия возникновения дегазаций кислых магм с единственным летучим компонентом — водой. Линии (1—3) и (4—8) (рис. 3) соответствует быстрому подъему магмы без охлаждения при температуре 1000 и 900°C соответственно. При понижении общего давления по линии (1—3) (1000°C) и исходной концентрации воды в магмах более 3 вес. % (т. е. при парциальном давлении воды более 500 атм) условия насыщения расплава водой достигаются до начала кристаллизации магмы данного состава ($\text{SiO}_2 = 7,36$ вес. %). Давление (глубина) возникновения дегазации определяется первоначальной концентрацией воды в расплаве. При достижении точки 2 дальнейший процесс понижения давления должен сопровождаться кипением, сопряженным с кристаллизацией.

При более низкой температуре магмы (900°C) и исходном содержании воды, соответствующем, например, ≥ 4 вес. % H_2O , понижение общего давления приведет к следующим изменениям состояния магматической массы: (4—5) — растворение выделившихся кристаллов с уменьшением концентра-

Рис. 3. Отделение воды от магм кислого состава при их движении к поверхности Земли на примере псевдобинарной системы гранит — вода

1—12 — варианты процессов; (B — V = $\beta + L + V$) — солидус при избытке воды; (B + L + V = L + V) — ликвидус при избытке воды; (B + L = L) — ликвидус при недостатке воды (1, 3, 5 вес.% H₂O); жирные кривые — условия насыщения расплава водой; пунктирная линия (a) — условия насыщения расплава водой и углекислотой при содержании 3 вес.% H₂O + 0,5 вес.% CO₂



ции воды до 4 вес. %; (5—6) — подъем гомогенного расплава с 4 вес. % H₂O; (6—7) — достижение условий насыщения с отделением водного флюида; (7—8) — кристаллизация, сопряженная с отделением водного флюида. При давлении, соответствующем точке 8, достигаются условия солидуса, и при более низком давлении магматическая жидкость может существовать некоторое время только в переохлажденном состоянии.

В соответствии с вариантом (4—11) подъем высокотемпературной кислой магмы сопровождается одновременным ее охлаждением (вариант на рис. 3). На участке (4—12) в процессе медленного понижения давления и охлаждения кристаллизация магмы приводит к увеличению доли H₂O в расплаве. Это накопление воды идет до тех пор, пока при определенных температурах и давлениях не будут достигнуты условия насыщения. Соответственно они достигаются при более высоких давлениях (на больших глубинах), чем при варианте (4—8). На участке (11—12) кристаллизация магмы сопровождается отделением водного флюида. При температурах и давлениях, соответствующих точке 11, достигаются условия солидуса и ретроградного кипения остаточного расплава.

В соответствии с оценками парциального давления воды при кристаллизации магм кислых эффузивов в вулканических областях (500—3000 атм) условия насыщения расплава водой должны быть достигнуты на глубинах 3—10 км (жирные кривые на рис. 3).

При быстром подъеме магмы без существенного теплообмена с внешней средой основная масса воды должна быть потеряна при дегазации в условиях, превышающих температуру солидуса. При медленном подъеме магматической массы с существенным охлаждением достижение условий дегазации с отделением H₂O на ранних этапах кристаллизации или только при условиях солидуса зависит от первоначальной концентрации воды в расплаве и соотношений между скоростью понижения давления и скоростью охлаждения.

Наличие углекислоты в магмах кислых эффузивов позволяет считать, что их дегазация начнется на больших глубинах, чем это следует из системы вода — силикатный расплав. Например, при содержании в расплаве 3% H₂O и отсутствии CO₂ его дегазация должна начаться при 500 атм (около 1,5 км), при содержании в расплаве помимо этого количества H₂O дополнительно 0,5 вес. % CO₂ дегазация начнется при гораздо более высоком давлении, около 3000 атм (10 км) (рис. 4, a).

Отсутствие данных по химическому составу магматических эманаций, характерных для кислых эффузивов, или полному химическому составу включений флюидов в минералах эффузивов не позволяет провести более корректные оценки условий дегазации. Однако из того анализа, который был приведен выше, представляется очевидным следующее.

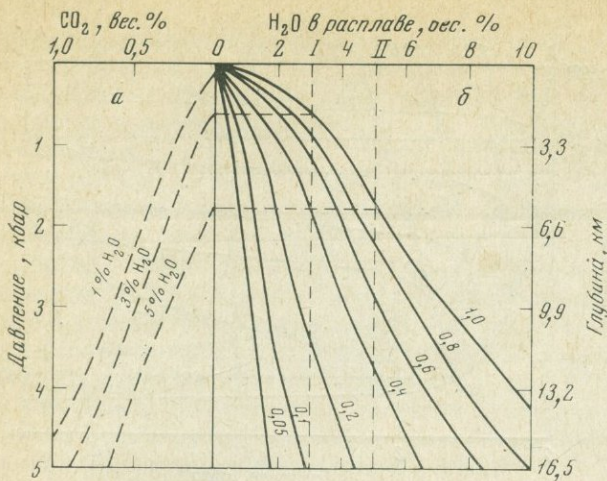


Рис. 4. Зависимость глубины дегазации магматического расплава кислого состава от исходного содержания воды и углекислоты

a — зависимость глубины дегазации от концентрации в расплаве CO_2 ; *b* — содержание воды в расплаве при данной доле H_2O в равновесной паровой фазе; пересечение I, II с кривыми соответствует составу первых порций пара при понижении давления на расплав; цифры при кривых — мольная доля воды в паре

1. Исходя из определений парциальных давлений воды, свойственных кристаллизующимся высокотемпературным магмам в вулканических областях (500—3000 атм), минимальные глубины их дегазации с отделением водной паровой фазы должны составлять 3—10 км. Присутствие углекислоты в расплаве отодвигает эти величины в область более значительных давлений.

2. Продвижение кислых высокотемпературных магм с больших глубин к поверхности Земли должно приводить к существенному изменению соотношений H_2O и CO_2 в них по мере понижения давления.

По мере понижения общего давления в отделяющемся флюиде должна изменяться концентрация других легко растворимых и трудно растворимых летучих компонентов магмы.

Таблица 5

Состав газовой фазы (в объемн.) индивидуальных включений в минералах вулканических пород кислого и среднего состава (Бакуменко, 1970; Бакуменко и др., 1970)

Минерал	$\text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2, \text{H}_2, \text{HCl}, \text{HF}$	H_2	O_2	CO_2	N_2 + редкие газы
Кварц из липаритового туфа (Большое Банное, Камчатка)	0,0	0,0	0,0	5,2	94,8
Плагиоклаз из андезито-дацитовых бомбы (вулкан Карымский, Камчатка)	0,0	0,0	0,0	8,7	91,3
То же	0,0	0,0	0,0	33,2	66,8
Гиперстен из гиалодацитов (Закарпатье)	0,0	0,0	0,0	34,5	65,5
Кварц из туфов (вулкан Унзен, о-в Кюсю, Япония)	0,0	0,0	0,0	42,6	57,4
Плагиоклаз из туфов (вулкан Унзен)	9,9	0,0	0,0	90,1	0,0
То же	8,2	0,0	0,0	91,8	0,0
Кварц из кварцевого порфира (Салаир, Западная Сибирь), первичные включения	0,0	0,0	0,0	6,2	93,8
То же	0,0	0,0	0,0	21,6	78,4
Вторичные включения	1,8	0,0	0,0	83,1	15,1
	4,0	0,0	0,0	84,6	11,4

С этих позиций можно понять те причины, которые определяют изменение соотношений газов группы (H_2S , SO_2 , NH_3 , HCl , HF), (CO_2), (N_2 + редкие газы) во включениях флюидов из липаритов и дацитов (Бакуменко, 1970). Установлено (табл. 5), что в тех включениях, в которых группа (N_2 + редкие газы) преобладает над CO_2 , газы из группы (H_2S , SO_2 , NH_3 , HCl , HF) отсутствуют. В то же время во включениях, в которых отсутствует (N_2 + редкие газы), кроме углекислоты обнаруживаются также (H_2S , SO_2 , NH_3 , HCl , HF). Поскольку растворимость этих газов в магматических расплавах увеличивается в последовательности (N_2) \rightarrow (CO_2) \rightarrow (H_2S , SO_2 , NH_3 , HCl , HF), то состав включений, характеризующийся преобладанием (N_2 + редкие газы), должен соответствовать флюиду, отделившемуся от магмы при более высоких давлениях (на больших глубинах), чем флюид, в котором (N_2 + редкие газы) отсутствуют и имеется группа хорошо растворимых летучих компонентов (H_2S , SO_2 , NH_3).

Исследование газово-жидких включений в кварце из пемз вулкана Хангер (Срединный хребет, Камчатка) также обнаруживает существенное изменение соотношений газовых компонентов по мере подъема магмы из питающего магматического очага (Бакуменко и др., 1970). Состав ранних включений в кварце характеризуется высокой концентрацией (N_2 + редкие газы) и CO_2 с незначительной долей (H_2S , SO_2 , NH_3 , HCl , HF). В более поздних включениях, расположенных во внешних частях кварца, доля (N_2 + редкие газы) чрезвычайно мала, количество CO_2 становится больше, также возрастает количество (H_2S , SO_2 , NH_3 , HCl , HF).

ОТДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ ОТ ГРАНИТНЫХ МАГМ

Рассмотрим условия отделения воды и углекислоты от низкотемпературных гранитных магм. Дегазация сопряжена с кристаллизацией расплава, обусловленной понижением температуры и давления. В основе анализа лежат приближенные построения отдельных сечений системы гранит — вода — углекислота. Они существенны с использованием зависимости между растворимостью воды в магматических расплавах и ее летучестью в равновесной паровой фазе, а также между летучестью воды и температурой плавления силикатов (Кадик, 1972; Кадик, Луканин, 1973).

Влияние углекислоты на условия образования гранитных магм. Температура плавления гранитного вещества повышается с увеличением доли углекислоты во флюиде (рис. 5), причем влияние добавления углекислоты на повышение температуры плавления особенно велико при давлениях до 3—5 кбар, что соответствует приблизительно глубинам порядка 10—20 км. Подобная зависимость температуры плавления силикатного вещества от доли воды и углекислоты во флюиде создает условия, при которых в пределах коры можно было бы ожидать минимума температуры плавления осадочно-метаморфических пород (Соболевым и др., 1967, 1970). В соответствии с проведенными расчетами этими условиями являются возрастание доли углекислоты во флюиде пород с глубиной (пунктирная кривая на рис. 5). В этом случае температура плавления вещества коры с ростом общего давления сначала уменьшается, затем проходит через минимум, после которого начинает увеличиваться.

Возможность именно такой причины локального плавления коры подтверждается исследованиями фазовых равновесий при метаморфизме (Соболев и др., 1966; Добрецов и др., 1970; Маракушев, 1965). Они указывают на широкую вариацию соотношений воды и углекислоты во флюидах коры. Доля углекислоты во флюидах гранулитовой фации, по-видимому, значительно выше, чем во флюидах амфиболитовой фации. Имеются непосредственные доказательства присутствия значительных количеств углекислоты в глубоких частях земной коры. Ими являются включения почти чистой углекислоты в дистене и андалузите (Добрецов и др., 1969), а также в кварце гранулито-

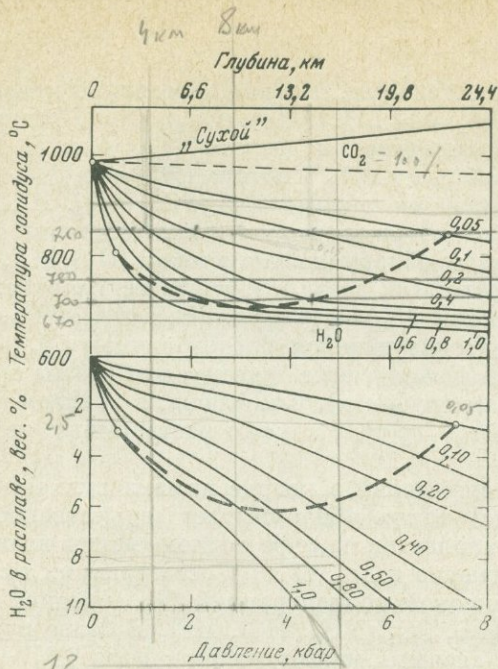


Рис. 5. Влияние соотношения воды и углекислоты во флюиде на температуру плавления гранитного вещества и содержание воды в образующемся расплаве. Рассчитано с использованием данных по растворимости H_2O и CO_2 в расплаве гранита

Цифры при кривых — мольная доля воды во флюиде, пунктирная кривая — вариант изменения температуры плавления гранитного вещества при увеличении доли CO_2 во флюиде с глубиной

вых пород (Touret, 1971; Томиленко, Чупин, 1972). В то же время состав включений в минералах амфиболитовой фации характеризуется преобладанием воды над углекислотой (Touret, 1971).

Влияние углекислоты на содержание воды в гранитных магмах. Доля углекислоты во флюидах коры должна оказать влияние не только на температуру плавления пород, но также и на содержание воды в образующихся расплавах. По мере повышения доли CO_2 во флюиде и роста температуры плавления (общее давление постоянно) концентрация воды в образующемся расплаве должна уменьшаться (см. рис. 5).

Например, при общем давлении 5000 атм (около 15–20 км) в присутствии только воды плавление начнется при 670°C и образующийся расплав должен содержать около 12 вес. % H_2O . При том же общем давлении, но при условии, что доля воды во флюиде составляет 60 мол. %, а углекислоты 40 мол. %, плавление начнется при температуре 680°C и образующийся расплав будет содержать около 8,5% H_2O . Если доля воды во флюиде составляет 10 мол. %, а доля углекислоты 90 мол. %, то при $P_{\text{общ}}$, равном 5000 атм, плавление начнется при 850°C , а образующийся расплав будет содержать 2,8 вес. % H_2O .

Таким образом, содержание воды и углекислоты во флюидах может быть одной из причин, определяющих концентрацию воды в магмах. С этих позиций находит свое объяснение образование в пределах коры «водных» гранитных магм и «маловодных» гранитных магм (Соболев и др., 1967; Перчук, 1970; Штейнберг и др., 1974).

Факторы, влияющие на содержание воды и углекислоты во флюиде гранитов. На рис. 6 представлены изобарическое и изотермическое сечения диаграммы силикат — легкорастворимый летучий компонент A_1 — труднорастворимый силикатный компонент A_2 , где A_1 — аналог воды, а A_2 — аналог углекислоты. Исходя из свойств этой диаграммы состояния, при условиях солидуса понижение общего давления, так же как и понижение температуры, должно приводить к кристаллизации, которая должна сопровождаться последовательным увеличением во флюиде доли легкорастворимого летучего компонента A_1 (см. рис. 6, $n_1 \rightarrow n_3$).

Для закрытой системы кристаллизация при $T - P$ условиях солидуса закончится при определенном соотношении $(A_1/A_1 + A_2)_{\text{распл}}$ и $(A_1/A_1 + A_2)_{\text{пар}}$, например, в точке m_3 для исходного состава m_1 (см. рис. 6).

Для открытой системы при постоянном удалении образующего флюида вследствие эффекта дистилляции (Заварицкий, Соболев, 1961) как при понижении давления, так и при понижении температуры кристаллизация может закончиться в точке, отвечающей $T - P$ условиям солидуса системы силикат — легкорастворимый компонент A_1 (точка m_4 , см. рис. 6). Иначе говоря, удаление флюида расширяет область кристаллизации расплава по температуре и давлению по сравнению с закрытой системой, при этом последние порции флюида могут состоять практически из компонента A_1 .

На основе рассмотренных закономерностей процессов в системе $A_1 - A_2 -$ силикат могут быть высказаны следующие соображения о влиянии углекислоты на способность гранитных магм к вертикальному перемещению.

Зависимость температуры плавления силикатов от давления воды при отсутствии других летучих компонентов исключает возможность продвижения расплавов, имеющих температуру солидуса, в область более низких давлений. В этом случае незначительное изменение давления приведет к их кристаллизации. Эти свойства водно-силикатных систем и послужили основанием для представлений о необходимости перегрева гранитных масс выше температуры солидуса для их продвижения в область меньших глубин.

Однако в присутствии второго летучего компонента ситуация не меняется. Как это рассматривалось выше (см. рис. 6), в этом случае расплав, имеющий температуру солидуса, оказывается способным к некоторому перемещению в область низких давлений. Это движение должно сопровождаться постепенной кристаллизацией и изменением соотношений между летучими компонентами во флюиде в сторону увеличения концентрации легкорастворимых соединений.

Таким образом, участие углекислоты в гранитообразовании в коре в качестве второго главного летучего должно оказать определенное влияние на вертикальное перемещение гранитных масс.

Способность к вертикальному перемещению магм, образующихся непосредственно при условиях солидуса, зависит от общего давления и соотношений H_2O и CO_2 в областях магмообразования. Несомненно, чем выше температура солидуса (т. е. чем больше доля углекислоты в водном флюиде и общее давление), тем больше возможности для их вертикального перемещения. Последовательное удаление флюида из магмы при ее подъеме способ-

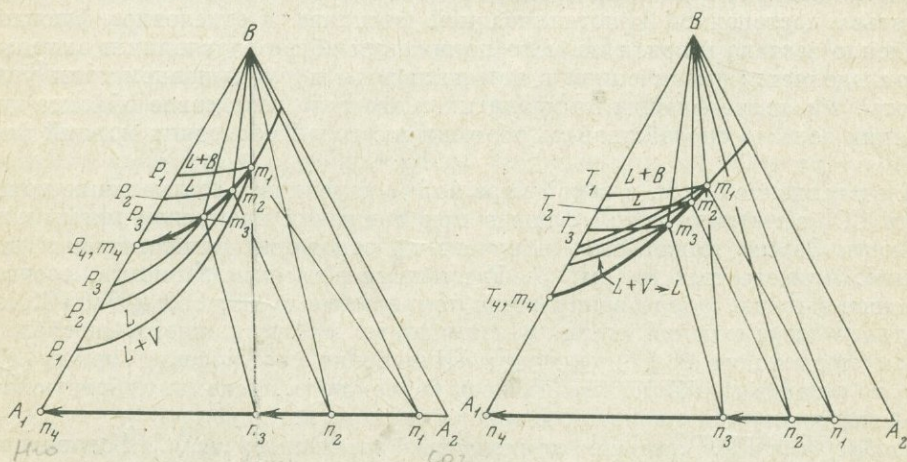


Рис. 6. Схема изменения состава расплава и равновесной паровой фазы в процессе изотермической и изобарической кристаллизации при условиях солидуса в системе силикат (B) — легкорастворимый летучий компонент (A_1) — труднорастворимый летучий компонент (A_2)

m — состав расплава, n — состав пара; $P_1 - P_2 \dots$ понижение давления, $T_1 - T_2 \dots$ понижение температуры; $L + B = L$ — сечение поверхности ликвидуса; $L + V = L$ — сечение поверхности насыщения расплава летучими компонентами



ствуется достижению интрузией более низких давлений. С этой точки зрения экспериментальные данные по условиям солидуса гранитного вещества в присутствии H_2O характеризуют те пределы, которые определяют наименьшие давления полной консолидации гранитных интрузий.

Высказывалось предположение, что магмы, образовавшиеся при условии минимума на кривой плавления пород коры в присутствии H_2O и CO_2 , не способны к вертикальному перемещению (Соболев и др., 1970). Это положение следует уточнить. Действительно, если бы минимум на кривой плавления (пунктирная кривая на рис. 5) соответствовал флюиду, состоящему из H_2O , то в этом случае перемещение расплава в область низких давлений оказалось бы невозможным. Однако, если минимум на кривой плавления соответствует флюиду, состоящему из H_2O и CO_2 , то тогда при отсутствии массообмена с флюидом интрузируемой среды продвижение магматических масс к поверхности Земли оказывается возможным (см. рис. 6). Причем, чем выше температура минимума (т. е. чем выше доля CO_2 во флюиде и общее давление), тем на большее расстояние могут продвинуться магматические массы. Однако, несомненно, способность к вертикальному перемещению гранитных магм, образованных в области минимума на кривой солидуса пород, должна быть наименьшей.

Рассматривая эволюцию составов флюидов, связанных с гранитообразованием в коре, можно выделить два этапа этого процесса. Первый из них определяется зарождением магмы, а второй — ее дальнейшим продвижением в верхние горизонты коры.

Исходя из экспериментальных данных по совместной растворимости воды и углекислоты в расплаве гранита, основной тенденцией процесса на первом этапе должно быть снижение концентрации воды во флюиде окружающих пород

Таким образом, из областей магнообразования в верхние горизонты коры могут мигрировать флюиды с высокой концентрацией углекислоты и других труднорастворимых летучих компонентов. Реальность подобного разделения H_2O и CO_2 подтверждается исследованиями включений флюидов в минералах пород амфиболитовой фации и в минералах продуктов их анатексиса: последние гораздо богаче CO_2 по сравнению с первыми (Туре, 1972).

Для гранитов, температура которых близка к температуре солидуса в областях магнообразования, их продвижение к поверхности Земли будет сопровождаться постепенной кристаллизацией расплава и отделением флюидов. Изменение состава флюида по мере понижения общего давления и охлаждения определяется увеличением в нем доли воды и уменьшением доли углекислоты. Удаление флюида из магматического тела вследствие эффекта дистилляции должно способствовать обогащению водой последних порций флюида.

Представление о том, в какой мере может измениться соотношение между H_2O и CO_2 в магматическом флюиде при движении гранитной магмы к поверхности Земли, может быть получено на основании приближенных построений, приведенных на рис. 7. Рассматриваются три варианта, соответствующие магмам, образованным при температурах 900, 850 и 750° С. Вертикальное перемещение магм максимальное из возможного, поскольку подъем происходит без охлаждения. Изменение соотношения между H_2O и CO_2 во флюиде также максимальное из возможного, поскольку образующийся флюид удаляется из магматического тела.

Дифференциация летучих компонентов гранитных магм. Условия насыщения гранитных магм водой (аналог хорошо растворимых летучих компонентов) и углекислотой (аналог плохо растворимых летучих компонентов) позволяет считать, что процесс дегазации гранитных магм при их продвижении из областей магнообразования в верхние горизонты коры приведет к разделению летучих магм компонентов. Основной тенденцией этой дифференциации является переход во флюид труднорастворимых летучих компонентов на ранних этапах интрузивной деятельности с последующим постепенным

(вероятно) при подъеме пер. захаренц.

обогащением флюида легкорастворимыми летучими компонентами по мере понижения общего давления. Соответственно в кристаллизующемся расплаве соотношение между растворенными летучими компонентами должно сдвигаться в сторону легкорастворимых летучих компонентов по сравнению с первоначальными их пропорциями.

Удаление образующегося флюида из магматического тела в окружающую среду способствует дифференциации летучих, вследствие этого физические условия интрузивной деятельности (вязкость расплава, проницаемость для газов вмещающих пород, диффузионная подвижность летучих компонентов и т. д.) должны оказать определенное влияние на этот процесс.

Газово-жидкие включения в минералах гранитов несут важную информацию о составе флюидов при становлении гранитных тел (Реддер, 1970; Базаров, Косалс и др., 1969; Захарченко, 1971), однако непосредственные определения химического состава этих включений единичны и неполны. Реддером (1970) в полевых шпатах и кварце из гранитов о-ва Вознесения наблюдались включения с различной пропорцией стекла, газов, водных разбавленных растворов и водно-солевых растворов. Газ преимущественно представлен углекислотой. Определение составов индивидуальных включений в кварце мелкозернистых биотитовых гранитов (Биту-Джидинский гранитный комплекс, Юго-Западное Прибайкалье) также свидетельствует о том, что в составе газовых компонентов преобладает углекислота (Базаров и др., 1969). Было установлено, углекислота составляет около 81—83 объемн. %, а на долю других газов (HF, HCl, NH₃, SO₂, H₂S) в сумме приходится около 17—19 объемн. %.

Широкая вариация в соотношениях между количеством водных растворов углекислоты, и, по-видимому, других газов является свидетельством дифференциации летучих компонентов гранитных магм при их кристаллизации по мере охлаждения и понижения общего давления. Включения, где углекислота является преобладающим компонентом, по-видимому, образовались на ранних этапах интрузивной деятельности при более высоких давлениях, чем те включения, в которых водные растворы преобладают над углекислотой. Одновременно с увеличением доли воды и уменьшением доли углекислоты должна увеличиваться доля таких летучих компонентов, как HF, HCl, SO₂, которые в соответствии с анализом, проведенным ранее, скорее всего относятся к группе легкорастворимых летучих компонентов.

Имеются геологические и геохимические свидетельства того, что поведение летучих компонентов в гранитоидах находится в зависимости от особенностей их формирования в различных структурно-фациальных зонах коры (см., например, Гуасон и др., 1971; Павленко, 1971; Козлов, 1971, и др.). Представляется, что природа этого явления может найти свое объяснение, исходя из тех физико-химических соображений, которые были приведены выше. Основываясь на данных для воды и углекислоты, первоначальная концентрация летучих компонентов в магмах и их дальнейшая дифференциация находятся в существенной зависимости от условий плавления и геологической обстановки, движения магматических масс к поверхности Земли: чем большее расстояние было пройдено магматической массой при ее движении из областей магнообразования к поверхности Земли, тем более значительным

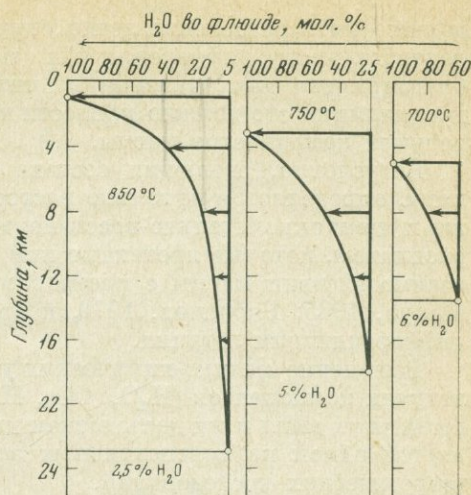


Рис. 7. Изменение соотношения воды и углекислоты в магматическом флюиде по мере подъема и кристаллизации гранитных магм

должно быть разделение легколетучих и труднолетучих компонентов в последовательных дифференциатах магмы. Если геологическая обстановка благоприятна для удаления из интрузии флюидов, то вследствие эффекта дистилляции это должно привести к еще более значительной дифференциации летучих компонентов магмы.

Безусловно, эволюция состава флюидов, отделяющихся от гранитных магм, определяется не только растворимостью летучих компонентов, но также и теми окислительно-восстановительными реакциями между летучими и расплавом, которые протекают при понижении давления, охлаждении и при взаимодействии магмы с растворами окружающих пород (Барсуков, 1963; Мацуо, 1965; Рябчиков, 1972, и др.). Эта вторая важная сторона процесса дифференциации летучих.

Выяснение физико-химических условий, которые определяют разделение летучих компонентов (H_2O , CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl , HF и др.) при зарождении гранитных магм и их дальнейшем движении к поверхности Земли, представляется одной из перспективных задач дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Таким образом, основываясь на экспериментальных данных по совместной растворимости воды и углекислоты в расплаве гранита, а также на данных анализа, приведенного выше, роль углекислоты в образовании гранитов и эволюции состава флюидов может быть сведена к следующему.

1. Увеличение доли углекислоты в водном флюиде коры при давлениях до 3—6 кбар (10—20 км по глубине) приводит к существенному увеличению температуры плавления гранитного вещества. При более высоких давлениях влияние возрастания доли углекислоты в водном флюиде на температуру плавления уменьшается. Исходя из этих данных, обогащенность нижних частей коры углекислотой должна приводить к локальному плавлению пород коры на определенных ее глубинах; как это и предполагалось рядом исследователей (Соболев и др., 1970; Khitarov, Kadik, 1972).

2. Количество воды, полученное магмами при плавлении пород коры, находится в зависимости от соотношения H_2O и CO_2 в областях магмообразования. По-видимому, этим обстоятельством объясняется образование гранитных магм с различной концентрацией H_2O .

3. Участие углекислоты в образовании гранитных магм позволяет считать, что процесс продвижения гранитных масс к поверхности Земли возможен и без существенного «перегрева» выше температуры солидуса.

4. Эволюция составов флюидов, связанных с плавлением вещества коры в присутствии воды и углекислоты, определяется двумя моментами: удалением флюида, обогащенного углекислотой, из областей магмообразования и последовательным увеличением доли воды и уменьшением доли углекислоты во флюиде по мере кристаллизации магмы в процессе ее движения к поверхности Земли.

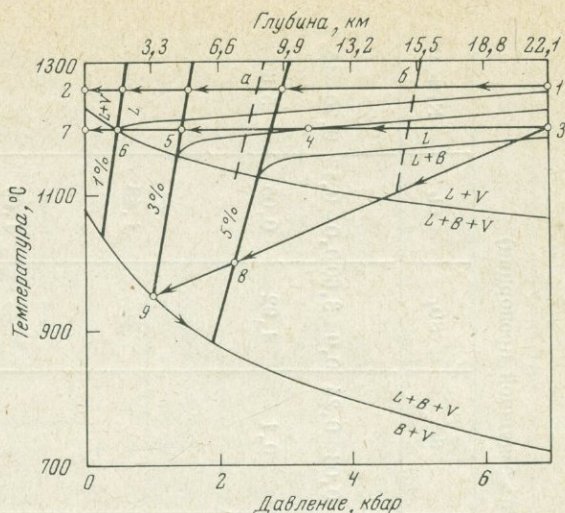
Существенное изменение соотношений между H_2O и CO_2 в отделяющемся флюиде (рис. 7) позволяет считать, что понижение общего давления при подъеме кристаллизующихся гранитных магм должно оказать также значительное влияние на дифференциацию других летучих компонентов (HF , HCl , H_2S , SO_2 и др.). На этом основании ожидается специализация гранитных магм в отношении количества и состава летучих компонентов в зависимости от условий образования гранитов и условий их интрузивной деятельности.

ОТДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ ОТ ОСНОВНЫХ МАГМ

По-видимому, дегазация основных магм при их движении из мантии сопровождается изменением доли воды и углекислоты в газах и широких пределах. Как установлено, углекислота является преобладающим компонентом глубинных магматических флюидов (Roedder, 1965), в то же время в составе

Рис. 8. Отделение воды от базальтовых магм при их движении к поверхности Земли на примере псевдобинарной системы базальт — вода

Обозначения те же, что и на рис. 3. Пунктирные кривые — условия насыщения расплава водой при ее концентрации 1 вес.% + 0,5 вес.% CO_2 (а), 3 вес.% H_2O + 0,5 вес.% CO_2 (б)



вулканических эманаций, собранных на поверхности Земли из лав и лавовых озер, во многих случаях преобладающим летучим компонентом является вода, а углекислота находится в подчиненном количестве (табл. 6). Возникает необходимость в выяснении тех факторов, которые определяют изменение соотношения между водой и углекислотой в отделяющемся флюиде при подъеме основных магм.

Система базальт — вода. Рассмотрим вначале условия дегазации основных магм на примере системы с единственным летучим компонентом — водой (рис. 8). Схема иллюстрирует варианты отделения воды от магмы в зависимости от характера охлаждения и понижения давления.

Линия (1—2) и (3—7) (рис. 8) соответствует быстрому подъему магмы без охлаждения. При понижении общего давления по (1—2) при 1270°C условия насыщения расплава водой достигаются до начала кристаллизации магмы. Давление (глубина) возникновения дегазации определяется первоначальной концентрацией воды в расплаве.

При понижении давления в соответствии с вариантом (3—7) ($T = 1200^\circ\text{C}$, H_2O 3 вес. %) магматическая масса проходит через следующие состояния: (3—4) — растворение выделившихся кристаллов с уменьшением концентрации воды до 3 вес. %, (4—5) — гомогенный расплав с 3 вес. % H_2O ; (5—6) — достижение условий насыщения с отделением водного флюида; (6—7) — кристаллизация, сопряженная с отделением водного флюида.

В соответствии с вариантом (3—9) подъем магмы сопровождается одновременным ее охлаждением. На участке (3—8) в процессе медленного понижения давления и охлаждения кристаллизации магмы доля H_2O в расплаве увеличивается. Это накопление воды идет до тех пор, пока при определенных температурах и давлениях не будут достигнуты условия насыщения (точка 8, на рис. 8). На участке (8—9) кристаллизация сопряжена с дегазацией. При температурах и давлениях, соответствующих точке 9, достигаются условия солидуса и ретроградного кипения остаточной магмы. Если по каким-то причинам на последних этапах кристаллизации объем магматической камеры остается постоянным, то это может привести к некоторому увеличению давления отделяющегося флюида (рис. 8, стрела от точки 9).

В целом при предполагаемом содержании воды в основных магмах 1—5 вес. % (Кадик и др., 1971) и при отсутствии других летучих компонентов возникновение дегазации должно быть приурочено к давлениям менее 3000 атм, т. е. к глубинам до 10 км (см. рис. 8, условия насыщения расплава водой при определенных ее исходных концентрациях представлены жирными кривыми).

Таблица 6

Вулканические эманации и газы в базальтовых породах

Состав вулканических газов (в мол. %), отобранных из лавовых озер (исключен весь O_2 , N_2 и CO_2 в воздушной пропорции)

Место отбора	H_2O	H_2	CO_2	CO	SO_2	S_2	SO_3	Cl_2	$N_2 + Ar$
Лавовое озеро Килауэа (1,2) *									
а) поверхность озера, $1100^\circ C$ вариации состава	36,2—97,1	0,08—0,96	1,4—20,9	0,05—1,4	0,5—11,4	0,03—0,24	0,0—3,60	0,0—0,13	0,70—15,7
б) то же, среднее из 14 проб	70,75	0,33	14,07	0,40	6,4	0,1	1,92	0,05	5,60
Лавовое озеро Махаонуи, Гавайи (3)									
а) поверхность озера, $1100^\circ C$ анализы 26-М	67,1	—	8,5	—	24,3	—	—	—	—
анализы 39-М	95,8	0,01	0,59	—	3,6	—	—	1,48	—
б) из скважин, пробуренных до жид- кой лавы, $1100^\circ C$; анализы 53 МД6	64,6	—	13,7	—	22,7	—	—	—	—
анализы 99 МД23	99,3	—	0,2	—	0,5	—	—	1,63	—
Лавовое озеро Нирагонго (Конго) (4)									
а) поверхность жидкой лавы, $T=960^\circ C$	58,54	—	35,40	2,07	3,99	—	—	—	—
б) 30 м выше уровня озера, $T=1020^\circ C$	47,11	0,82	44,60	2,67	4,80	—	—	—	—
Вулкан Суртсей, Исландия (5)									
а) 1964 г., $1100^\circ C$	79,20	4,72	9,41	0,69	4,71	—	—	0,80 *	0,47
б) 1965 г., $1100^\circ C$	86,15	4,67	5,66	0,38	2,66	—	—	0,41 *	0,97

* В виде HCl .

Примечание. (1) Jagger, 1917, 1940; (2) Shephard, 1938; (3) Finlayson, a.o., 1965; (4) Шеньо и др., 1965; (5) Sigvaldason, Elisson, 1966.

Таблица 6 (окончание)

Газы из базальтов (в объеме.%)

Порода, минерал	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	S ₂	Cl ₂	F ₂	N ₂ + Ar
Лава Килауэа, вариации состава (5 проб) (1)	74,40—80,83	0,38—5,13	2,33—11,76	0,04—1,87	0,45—1,96	0,54—1,33	3,61—14,12	0,28—2,56
Лава Мауна-Лоа, вариации состава (3 пробы)	71,32—79,89	1,11—4,41	10,36—15,30	0,98—8,28	0,24—1,28	0,05—0,43	0,00—0,00	1,75—7,21
Дунитовый нодуль из базальта, Гавай, 4 анализа (2)	44,8—60,4	—	55,2—39,6	—	—	—	—	—
Оливиновый нодуль из базальтов, Стейнбух (3)	97,4	0,7	1,3	0,5	—	—	—	0,2

Газы из индивидуальных включений в минералах (в объеме.%)

Минерал	H ₂ S, SO ₂ , NH ₃ , HCl, HF	CO ₂	H ₂	N ₂ + редкие газы
Нефелин из нефелинового базальта (4)	1,35	95,7	1,61	1,42
Пироксен из нефелинового базальта (4)	1,60	96,2	1,50	0,57
Оливин из нефелинового базальта (4)	6,22	93,3	0,00	0,31
Лейцитит из фергусит-порфира (4)	0,00	82,4	12,7	1,60

Примечание. (2) Shephard, 1933; (1) Roedder, (1965); (3) Goguel, 1963; (4) Базарова, Шугурова, 1968; Sobolev et al., 1972.

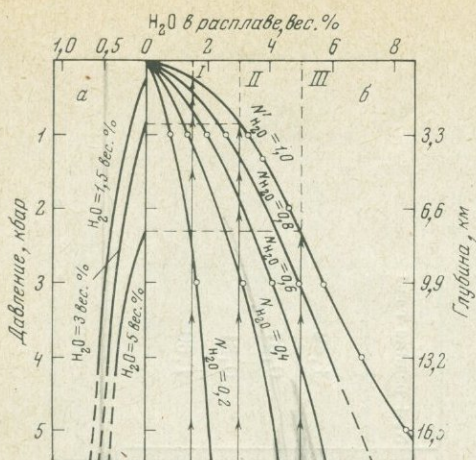


Рис. 9. Зависимость глубины дегазации базальтового расплава от исходного содержания воды и углекислоты
Обозначения те же, что и на рис. 4

при отсутствии CO_2 , составляет 250 атм (0,6 км; рис. 9).

Содержание в расплаве помимо H_2O дополнительно 0,25 вес. % CO_2 увеличивает давление равновесных паров до ~ 1200 атм (3,5 км). Первые порции флюида имеют состав CO_2 — 60 мол. %; H_2O — 40 мол. %; при этом относительное весовое содержание CO_2 в паре в 4 раза выше, чем в расплаве: $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_{\text{распл}} = 6$, $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_{\text{пар}} = 1,6$.

При наличии в расплаве 0,5 вес. % CO_2 дегазация начнется при давлении 3000 атм (~ 10 км); при этом первые порции флюида имеют состав CO_2 — 80 мол. %, H_2O — 20 мол. %. Относительное весовое обогащение флюида углекислотой равно 6: $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_{\text{распл}} = 3$, $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_{\text{пар}} = 0,6$.

При содержании в расплаве 3 вес. % H_2O и отсутствии CO_2 давление, определяющее дегазацию, составляет 900 атм (3 км), при добавлении 0,5 вес. % CO_2 оно возрастает до 4000 атм (~ 13 км). В последнем случае состав флюидов характеризуется содержанием CO_2 — 70 мол. %, H_2O — 30 мол. %; при этом относительное весовое обогащение флюида углекислотой равно 6,5; $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_{\text{распл}} = 6,0$, $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)_{\text{пар}} = 0,95$.

При содержании в расплаве 5 вес. % H_2O дегазация должна наступить при давлении 2200 атм (7 км); при добавлении 0,5 вес. % CO_2 оно возрастает до давлений 6000—8000 атм (~ 30 —25 км).

Таким образом, присутствие среди летучих компонентов основных магм CO_2 может привести к дегазации и, следовательно, частичной дегидратации расплава на значительных глубинах.

При наличии CO_2 основные магмы по крайней мере в пределах земной коры (т. е. на глубинах менее 10—20 км) не могут содержать значительных количеств воды (~ 3 —5%). «Сухость» основных магм, достигших верхних частей земной коры, может быть результатом потери воды в процессе медленного подъема магмы к поверхности Земли и отставивания в промежуточных магматических очагах.

Достижение условий дегазации основных магм на больших глубинах подтверждается присутствием многочисленных включений газов и стекла в фенокристаллах, ксенолитах и ксенокристаллах, наблюдаемых в базальтах (Goguel, 1963; Lovering, Richards, 1964; Roedder, 1965; Funkhauser et al., 1966; Масуренков, Селянгин, 1969; Наумов, Поляков, 1971).

При изучении базальтов из 72 районов мира Реддером (Roedder, 1965) обнаружены в фенокристаллах оливина, пироксена, а также в оливинсодержащих нодулях ультраосновного и основного состава включения главным

Условия совместного отделения воды и углекислоты. Наличие CO_2 в базальтовой магме приводит к существенным отклонениям от тех оценок дегазации, которые были получены на основании данных для системы с единственным летучим компонентом — водой. Рассмотрим их подробнее.

Вследствие различной растворимости H_2O и CO_2 в расплаве по мере понижения общего давления состав магматического флюида должен меняться с последовательным уменьшением доли CO_2 в нем. Кроме того, присутствие CO_2 приведет к дегазации магмы при более высоких давлениях.

Рассмотрим, например, подъем базальтового расплава с исходным содержанием воды 1,5 вес. % ($T = 1200^\circ\text{C}$). Давление, при котором возникает дегазация такого расплава

образом жидкой и почти чистой углекислоты. Измерения плотности углекислоты во включениях показали, что захват флюида произошел при давлениях 2500—5000 *атм*. Такие же давления определены для включений углекислоты во вкрапленниках пироксенов и плагиоклазов щелочных базальтов из западной рифтовой зоны Африки (Наумов, Поляков, 1971).

Многочисленные включения газов и стекла наблюдаются в оливине, моноклинном и ромбическом пироксене, в роговой обманке из ксенолитов дунитового, габбрового, пироксенитового состава, вынесенных с больших глубин базальтовыми и андезитовыми лавами Камчатки (Масуренко, Селянгин, 1969). Геохимическая корреляция между ксенолитами и вмещающими их вулканическими породами позволяет рассматривать излившиеся лавы и ксенолиты как производное единого магматического очага. Непостоянство соотношений между газом и стеклом во включениях, преобладание газовой фазы свидетельствуют о том, что условия насыщения магматического расплава летучими компонентами были достигнуты на уровне очагов, т. е. на глубинах нескольких десятков километров.

К сожалению, анализы химического состава захороненных газов и стекла во включениях из минералов магматических пород немногочисленны, а существующие — неполны и неточны (табл. 6).

По данным Реддера, преобладающим летучим компонентом включений в оливине ультраосновных ксенолитов из щелочных базальтов (Гавайи) является углекислота. Наряду с углекислотой во включениях содержится вода, но количество ее гораздо меньше. Следует отметить, что при оптических наблюдениях отдельной водной фазы во включениях не обнаруживается. По предложениям Реддера, вода, обнаруженная аналитическим путем, находится частично в виде незаметной пленки на стенках включений, а частично — в стекле в растворенном состоянии. В некоторых других образцах базальта водная фаза во включениях с жидкой CO_2 наблюдается непосредственно под микроскопом.

Остальные компоненты вулканических газов (H_2 , CO , CH_4 , H_2S , SO_2 и др.), если они и присутствуют во включениях, то их количество гораздо меньше, чем CO_2 и H_2O .

По результатам анализа, полученного при прокаливании вещества ультраосновных нодулей, доля углекислоты во флюидной фазе составляет 75—62 вес. % (55—40 мол. %), а вода соответственно 25—38 вес. % (45—60 мол. %; см. табл. 6).

Исходя из соотношений H_2O и CO_2 во флюиде включений и данных по совместной растворимости воды и углекислоты в базальтовом расплаве (см. табл. 6), можно оценить содержание H_2O и CO_2 в магме в момент захвата включений.

По определениям Реддера, захват флюида растущими кристаллами произошел при давлениях 2500—5000 *атм* (глубина 8—16 *км*). При этих давлениях и указанном выше составе флюида (CO_2 40—55 мол. %, H_2O — 45—60 мол. %) концентрация воды в магме должна составлять от 3 до 6 вес. %, а CO_2 — от 0,5 до 0,8 вес. %.

Полученные таким образом минимальные концентрации воды (3 вес. %) приблизительно соответствуют тем значениям воды в базальтовых магмах, которые устанавливаются при исследовании зависимости составов ксенокристаллов пироксенов некоторых оливиновых базальтов от общего давления и парциального давления воды (Green, Hibberson, 1970), а также при расчете энергии вулканических взрывов (Мархинин, 1967). Максимальная концентрация воды (6 вес. %) соответствуют тем содержаниям воды в основных магмах, которые следуют из расчетов баланса масс при образовании океанов путем дегазации Земли в процессе плавления мантии (Виноградов, 1967).

Определения соотношений H_2O и CO_2 во включениях флюидов основных магм весьма малочисленны, поэтому остается неясным, в какой мере полученные значения концентрации воды (3—6 вес. %) характерны для базальтовых магм. Дальнейшие исследования в этом направлении дадут новые воз-

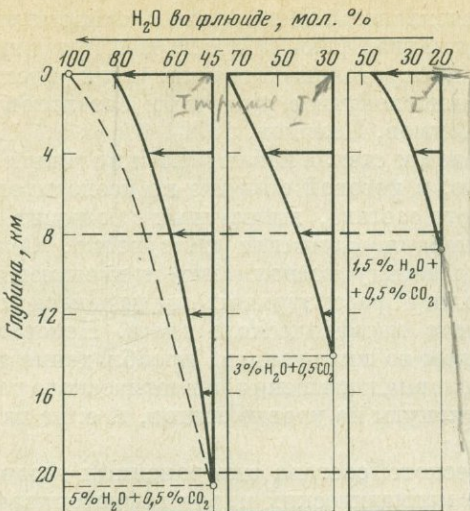


Рис. 10. Изменение соотношения воды и углекислоты в магматическом флюиде по мере подъема основных магм к поверхности Земли при определенных исходных содержаниях H_2O и CO_2 в расплаве

Жирными пунктирными линиями обозначена область глубин, соответствующая образованию включений, обогащенных углекислотой, в минералах и ксенолитах базальтовых пород. Пунктирная кривая — один из возможных вариантов изменения состава магматического флюида с учетом эффекта дистилляции (объяснение в тексте)

возможности для оценок первоначальных концентраций H_2O и CO_2 в магмах.

Таким образом, на основании экспериментальных данных и результатов исследования включений магматических флюидов приходим к следующим представлениям:

1) дегазация основных магм начинается, по-видимому, при давлениях 3000—6000 атм и, возможно, более высоких; 2) первые порции отделившегося флюида при высоких давлениях в значительной степени обогащены CO_2 .

Изменение соотношений между водой и углекислотой во флюиде при подъеме основных магм. Дегазация основных магм при их подъеме с глубин 10—20 км сопровождается существенным изменением доли воды и углекислоты во флюиде в сторону его обогащения водой (рис. 10). Это изменение может быть еще более значительным, чем представлено на рис. 10 при удалении образующегося флюида из магматического тела (эффект дистилляции).

Сравнение показывает, что вариации в содержании воды и углекислоты в продуктах дегазации магм на глубинах до 10—20 км от поверхности, полученные на основании экспериментальных и теоретических данных, соответствуют вариациям в содержании воды и углекислоты в вулканических газах, отобранных непосредственно из лав и лавовых озер (H_2O 95—40 мол. %, CO_2 5—60 мол. %) и во включениях глубинных магматических флюидов (см. табл. 6). Область образования последних обозначена на рис. 10 пунктирными линиями. Проследим за изменением соотношений между H_2O и CO_2 в продуктах дегазации, исходя из состава включений глубинных флюидов. Например, при подъеме магмы с глубин 8—16 км и первоначальном составе флюида H_2O — 45% мол. % (25 вес. %) и CO_2 — 55 мол. % (75% вес. %) (см. табл. 6) содержание воды во флюиде в приповерхностных условиях должно увеличиваться до 91 мол. % (86 вес. %), соответственно доля CO_2 должна уменьшиться до 9 мол. % (14 вес. %). Эти содержания воды и углекислоты близки к тем, которые наблюдаются в приповерхностных вулканических газах.

По определениям Гогуэла (Goguel, 1963), состав магматических флюидов во включениях оливинных нодулей из базальтов Стейнбуха характеризуется весьма высокой концентрацией воды (см. табл. 6). Давление, соответствующее образованию включений, данным автором не оценивалось. Исходя из закономерностей, рассмотренных выше, следует предположить, что отделение подобного флюида с высокой концентрацией воды произошло при низких давлениях, либо отделение флюида произошло при высоких давлениях, но в условиях значительных первоначальных содержаний H_2O в магме.

Таким образом, исследования условий насыщения основных магм водой и углекислотой позволяют считать, что: 1) несмотря на небольшую концентрацию воды в базальтовых магмах ($\sim 1-3$ вес. %), их дегазация начинается на глубинах, соответствующих, по-видимому, нижним частям земной коры и, возможно, верхней мантии: отражением этого процесса являются многочисленные находки газовых включений в базальтах, характеризующихся высокой концентрацией CO_2 ; 2) состав магматического флюида находится в существенной зависимости от давления (глубины), при котором происходит его отделение.

Иначе говоря, можно предполагать, что процессы дегазации базальтовых магм при их движении из мантии к поверхности Земли происходят в широкой области давления. Она соответствует коре и, возможно, верхней мантии. Дегазация магм сопровождается потерей углекислоты и других труднорастворимых летучих компонентов на больших глубинах с выносом воды и других легкорастворимых летучих компонентов в верхние части коры и на поверхность Земли.

Это обстоятельство представляется важным для понимания роли дегазации базальтов в перераспределении летучих компонентов по различным горизонтам верхней мантии и коры.

Остановимся на некоторых следствиях этого процесса.

1. Следует ожидать, что в результате дегазации базальтовых магм на глубине нижние части коры будут обогащены углекислотой. Возникает предположение, что именно дегазация основных магм при их вхождении в кору ответственна за создание «барьера» из углекислоты, приводящего к локальному плавлению вещества коры, как это было рассмотрено ранее (см., например, рис. 5). Свидетельством этого процесса и являются, по-видимому, находки многочисленных включений в минералах гранулитовой фации, преобладающим компонентом которых является углекислота (до 80 объемн. %; Touret, 1974).

По-видимому, возникает проблема в оценках того воздействия, которое оказывает дегазация основных магм на процессы в коре.

2. Возможность отделения флюидов от основных магм на больших глубинах позволяет считать, что магмы основного состава, образующие главным образом эффузивные и приповерхностные тела и не обнаруживающие непосредственной связи с рудными месторождениями, могут являться источником глубинных рудообразующих растворов на более ранних этапах своего продвижения к поверхности. С этой точки зрения находит свое подтверждение предположение некоторых исследователей (Смирнов, 1969; Барсуков, 1971) о связи рудообразующих растворов с процессами в основных магмах, протекающими на больших глубинах. Для дальнейшего решения проблемы в этом плане необходимы экспериментальные и теоретические исследования растворимости в магме таких летучих компонентов как HCl , HF , H_2S , SO_2 и др.

3. Дегазация основных магм с существенной зависимостью состава флюида от движения может обусловить определенную рудную специализацию флюидов по глубине. Дальнейшие экспериментальные исследования растворимости таких летучих компонентов магм, как HCl , HF , H_2S , SO_2 и др., должны вскрыть закономерности этой специализации. В целом, основываясь на представлениях о возможности ряда растворимости летучих компонентов, можно ожидать, что магматические флюиды на больших глубинах должны быть относительно обогащены HCl и углекислотой. Первый компонент может иметь существенное значение в качестве переносчика некоторых рудных элементов, выносимых непосредственно из магматических расплавов или извлекаемых из вмещающих пород. На меньших глубинах с увеличением во флюиде HF и SO_2 должна возрастать роль этих летучих как в процессе выноса рудных элементов из расплава, так и в извлечении их из вмещающих пород.

4. По существующим представлениям источником углекислоты в базальтовых магмах должны быть глубинные реакции окисления углерода, рассеянного в породах мантии (Виноградов, 1963). Сопряженность этого процесса с магмообразованием в настоящее время неясна. По-видимому, эти реакции протекают и в самой магме при ее движении к поверхности Земли. Учитывая то исключительное влияние, которое оказывает содержание CO_2 в расплаве на процессы дегазации базальтов магм, выяснение условий образования CO_2 следует считать одной из важнейших задач экспериментальной и теоретической геохимии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования условий взаимодействия воды и углекислоты с магматическими расплавами основного и кислого состава позволяют сформулировать следующие представления о поведении H_2O и CO_2 при 1) плавлении пород коры и 2) дегазации базальтовых магм во время их движения через кору.

Отличие в растворимости H_2O и CO_2 в расплавах определяет глубокое разделение воды и углекислоты в магматических процессах. По-видимому, оно начинается с рождением магм и продолжается при дегазации расплавов во время их движения к поверхности Земли: при плавлении в присутствии избытка флюидной фазы магма обогащается водой, а остаточный флюид углекислотой; при дегазации магм первые порции флюида обогащены углекислотой, содержание которой по мере понижения общего давления уменьшается, а воды — увеличивается.

Аналогичному разделению в магматическом процессе должны подвергаться и другие летучие компоненты (CO , H_2 , CH_4 , H_2S , SO_2 , HCl , HF , N_2 и др., присутствующие в подчиненном количестве в расплаве. Его характер в настоящее время неясен, но, безусловно, он тесно связан с окислительно-восстановительными реакциями между компонентами магм. По аналогии с водой и углекислотой можно разделить некоторые из газов на две основные группы труднорастворимых и легкорастворимых летучих компонентов. Согласно анализу, к первой из них, кроме CO_2 , относятся N_2 , Ar , CO , а ко второй (HCl , NH_3) \rightarrow (H_2O) \rightarrow (SO_2 , HF).

Результатом дифференциации летучих компонентов магм при их дегазации является, по-видимому, широкая вариация в соотношении воды и углекислоты в вулканических газах, поступающих из лавовых озер, вулканических каналов и промежуточных вулканических камер, расположенных на различных глубинах. Находки включений магматических флюидов в минералах гранитов, кислых вулканитов, базальтах с изменяющимися соотношениями между CO_2 и H_2O и другими легкорастворимыми и труднорастворимыми газами также свидетельствуют о разделении летучих компонентов магм при их отделении от расплава.

Существенная зависимость содержания H_2O и CO_2 и, по-видимому, других летучих компонентов в магматических флюидах от давления позволяет предполагать определенную роль этого процесса в перераспределении летучих компонентов по различным горизонтам коры и верхней мантии. При подъеме магм мантийного или корового происхождения это перераспределение определяется потерей углекислоты и других труднорастворимых летучих компонентов на больших глубинах с выносом воды и других легкорастворимых летучих компонентов в верхние части коры и на поверхности Земли.

Экспериментальные исследования систем с H_2O и CO_2 позволяют предполагать, что процессы движения гранитных магм к поверхности Земли в том интервале давлений, которые свойственны коре, сопровождаются существенным разделением H_2O и CO_2 и других летучих компонентов. В результате состав флюидов, удаляющихся из областей магмообразования в коре, может быть совершенно иным по сравнению с составом тех флюидов, которые отделяются от интрузий в верхних горизонтах воды.

Состав флюидов гранитных магм должен находиться в зависимости от условий плавления пород коры при различных соотношениях H_2O и CO_2 : степень разделения H_2O и CO_2 при дегазации расплавов по мере понижения общего давления более значительна для высокотемпературных кислых магм с низким первоначальным содержанием воды по сравнению с низкотемпературными магмами с высоким содержанием воды. Даже при небольших концентрациях воды ($\leq 2-3$ вес. %) дегазация базальтовых магм возникает при давлениях порядка 2000—5000 атм, которые соответствуют нижним частям коры.

Глубинная дегазация основных магм 1) ограничивает содержание воды в тех интрузивных порциях магмы, которые достигли верхних частей коры ($\leq 1-2$ вес. %), 2) является источником флюидов со значительной концентрацией воды на больших глубинах.

Возникает предположение, что дегазация базальтовых магм при их вхождении в кору может быть одной из тех причин, которая обуславливает обогащенность флюидов нижних частей коры CO_2 , CO , CH_4 азотом. Возможно, отражением этого процесса и является образование газожидких включений в минералах гранулитовой фации с высокой концентрацией этих летучих компонентов (до ~ 80 мол. %). Как отмечалось, состав этих включений близок к составу тех глубинных флюидов, которые обнаруживаются в ксенокристаллах и ксенолитах базальтов из вулканических областей (Touret, 1971).

Интерес к глубинному источнику углекислоты в коре поддерживается тем обстоятельством, что в последние годы появляется все больше данных, подтверждающих представление Д. С. Коржинского о большой роли углекислоты в процессах, протекающих в некарбонатных глубинных толщах коры (Добрецов и др., 1970). Если основным источником углекислоты и других труднорастворимых летучих компонентов в нижних частях коры является глубинная дегазация основных магм, то в этом случае должна наблюдаться связь между процессами магмообразования в коре и процессами эволюции основных магм при их подъеме из мантии. Она определяется различным влиянием H_2O и CO_2 на температуру плавления силикатов. Обогащенность нижних частей коры углекислотой может быть одной из причин ее локального плавления.

Глубинная дегазация основных магм может оказать влияние на условия зарождения вторичных очагов кислых магм в вулканических областях. Плавление осадочно-метаморфических пород в присутствии флюидов с высокой концентрацией CO_2 должно привести к образованию высокотемпературных кислых магм с низкими содержаниями воды. Судя по исследованиям первичных включений в магматогенных минералах, именно это и характерно для кислых вулканитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Базаров Л. Т., Косале Я. А., Сенина В. А. Включения магматических расплавов в кварце мелкозернистых биотитовых гранитов. — Докл. АН СССР, 1969, 189, № 4.
- Бакуменко И. Т. Исследование стекловатых и раскристаллизованных включений в магматических минералах. — В кн. «Проблемы петрологии и генетической минералогии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.
- Бакуменко И. Т., Шугурова Н. А., Эрлих Э. Н., Попова Н. М. Генезис кварца из пемз вулкана Хемгар. — Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3.
- Барсуков В. Л. О металлогенической специализации гранитоидных интрузий. — В сб. «Химия земной коры», т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- Барсуков В. Л. О проблеме источника рудного вещества гидротермальных месторождений. — В сб. «Геохимия гидротермального рудообразования». Изд-во «Наука», 1971.
- Виноградов А. П. Газовый режим Земли. — В сб. «Химия земной коры», т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океанов. Изд-во «Наука», 1967.
- Виноградов А. П. Образование океанов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 4.
- Волков, В. П., Рузайкин Г. И., Еришов Э. Б. Газовые равновесия в вулканическом процессе и их математическое моделирование. — Тезисы докладов I Межд. геохим. конгр., 1971.

- Добрецов И. Л. Значение парциального давления H_2O и CO_2 в метаморфических системах. — Докл. АН СССР, 1966, 156. Добрецов И. Л., Ревердато В. В., Соболев В. С., Соболев Н. В., Хлестов В. В. Фации метаморфизма. Изд-во «Недра», 1970.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных пород. Госгеолтехиздат, 1961.
- Захарченко А. И. Газово-отвердевшие включения остатков расплавов в гранитах, аплитах и пегматитах и их роль в познании гранитов и генезиса пегматитов. — В сб. «Исследования минералообразующих растворов и расплавов по включениям в минералах». Труды ВНИСИМС, 1971, 14.
- Йодер Х. С. Изменение температуры плавления диопсида под влиянием давления. — В сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и минералообразования». ИЛ, 1954.
- Кадик А. А. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах магм кислого состава при высоких давлениях паров. — В сб. «Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений». Изд-во «Наука», 1965.
- Кадик А. А. Отделение воды от магм в процессе их движения к поверхности земли. — Труды I Межд. геохим. конгр., Т. I. Изд-во «Наука», 1972.
- Кадик А. А. Физико-химические условия отделения воды от магм при их подъеме к поверхности Земли. — В кн. «Доклады сов. геологов на XXIV сессии Межд. геол. конгрессе в Канаде. Изд-во «Наука», 1972.
- Кадик А. А., Луканин О. А. Поведение воды и углекислоты в магматических расплавах, определяемое их растворимостью. — Геохимия, 1973, № 3.
- Кадик А. А., Луканин О. А. Динамика отделения воды и углекислоты от магм, определяемая условиями массопереноса в магматическом теле. — Геохимия, 1974, № 5.
- Кадик А. А., Луканин О. А., Лебедев Е. Б. Система диопсид — форстерит — вода при 3000 атм. — Геохимия, 1971, № 12.
- Кадик А. А., Луканин О. А., Лебедев Е. Б., Коровушкина Э. Е. Совместная растворимость воды и углекислоты в расплавах гранитного и базальтового состава при высоких давлениях. — Геохимия, 1972, № 12.
- Когарко Л. Н., Рябчиков И. Д. Содержание галоидных соединений в газовой фазе в зависимости от химизма магматических расплавов. — Геохимия, 1961, № 12.
- Когарко Л. Н., Рябчиков И. Д. Особенности дифференциации богатых летучих щелочных магм. — Геохимия, № 12, 1969.
- Коржичский Д. С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах. Геол. рудных месторожд., 1962, № 5.
- Козлов В. Д. Условия концентрации и дегазации летучих при формировании гипабиссальных интрузий редкометаллических гранитов. — Тезисы докладов на I Межд. геохим. конгр. Изд-во «Наука», 1971.
- Краускопф К. Б. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам. — В сб. «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.
- Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. Изд-во «Недра», 1964.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А. Минеральные фации гранитоидов. — В кн. «Проблемы петрологии и геохимии гранитоидов». Свердловск, 1971.
- Маршинин Е. К. Роль вулканизма в формировании земной коры. Изд-во «Наука», 1967.
- Масуренков Ю. П., Селянгин О. Б. Роль газовой фазы и легкорастворимых соединений в образовании перидотитовых и шроксенитовых ксенолитов вулкана Авага. — В сб. «Ксенолиты и гомогенные включения». Изд-во «Наука», 1969.
- Мацуо С. О происхождении вулканических газов. — В кн. «Геохимия современных поствулканических процессов». Изд-во «Мир», 1965.
- Наумов В. В., Поляков А. И. Термобарометрическое исследование включений в минералах вулканических пород Западной рифтовой зоны Африки. — Геохимия, 1971, № 4.
- Павленко А. С. Геохимия палингенных формаций складчатых областей. — Тезисы докладов на I Межд. геохим. конгр. Изд-во «Наука», 1971.
- Перчук Л. Л. Термодинамические условия гранитизации. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во Наука, 1970.
- Реддер Е. Лабораторные исследования включений в минералах гранитных блоков о-ва Вознесения и их петрологическое значение. — В кн. «Проблемы петрологии и генетической минералогии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.
- Рябчиков И. Д. Летучесть серы и кислорода в магматических и постмагматических процессах. — Труды I Межд. геохим. конгр., т. 1. Изд-во «Наука», 1972.
- Смирнов В. И. Об источниках вещества эндогенных месторождений полезных ископаемых. — Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 3.
- Соболев В. С. О давлениях при процессах метаморфизма. — В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.
- Соболев В. С., Добрецов И. А., Хлестов В. В. Режим H_2O и CO_2 при прогрессивном региональном метаморфизме. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 2.
- Соболев В. С., Добрецов И. А., Соболев И. В., Хлестов В. В. Связь процессов магмообразования с метаморфизмом и глубоким строением земной коры в верхней мантии. — В сб. «Вопросы кристаллохимии и эндогенного минералообразования». М. — Л., изд-во «Наука», 1967.

- Соболев В. С., Бакуменко И. Т., Добрецов Н. Л., Соболев Н. В., Хлестов В. В. Физико-химические условия глубинного петрогенезиса. — Геология и геофизика, 1970, № 4.
- Соболев В. С., Долгов Ю. А., Бакуменко И. Т., Пономарева Л. Т. Методы прямого определения температур и давлений по включениям в минералах метаморфических пород. — Труды Всес. семинара «Обзорные карты и общие проблемы метаморфизма». Новосибирск, 1972.
- Таттл. О. Ф. Остаточные растворы, образуемые кристаллизующейся водной гранитной жидкостью. — В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.
- Таусон Л. В., Козлов В. Д., Антипин В. С., Шеремин Е. М. Геохимические особенности формирования гранитоидных магм в зонах активизации. — Тезисы докладов на I Межд. геохим. конгр. Изд-во «Наука», 1971.
- Томиленко А. А., Чупин В. П. Изучение включений в кварце магматитов и гранитов верхнеалданской свиты пенгерской серии. — Труды Всес. семинара «Обзорные карты и общие проблемы метаморфизма». Новосибирск, 1972.
- Туре Ж. Мигматизация ленточных гнейсов «Селас» (Южная Норвегия). — Труды I Межд. геохим. конгр., т. 3, кн. 2. М., 1972.
- Хитаров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов. — Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19.
- Штейнберг Д. С., Ферштатер Г. Б. Об особенностях химического состава гранитов вулканических и плутонических ассоциаций. — Докл. АН СССР, 1968, 182, № 4.
- Штейнберг Д. С., Ферштатер Г. Б., Бородин Н. С., Малахова Л. В., Буляиков И. Н., Краснобаев А. А., Чашукина В. А. Основные проблемы петрологии и геохимии гранитоидов. — В кн. «Проблемы петрологии и геохимии гранитоидов». Свердловск, 1971.
- Шеньо М. Вулканические газы Эты. — В кн. «Геохимия современных поствулканических процессов». Изд-во «Мир», 1965.
- Шеньо М., Тазиев Г., Фабр Р. Состав вулканических газов постоянного лавового озера вулкана Нирагоиго (Конго Молольдвиль). — В кн. «Геохимия современных поствулканических процессов». Изд-во «Мир», 1965.
- Aramaki S. Hydrothermal determination of temperature and water pressure of the magma of Aria Caldera, Japan. — Amer. Min., 1971, 56, N 9-10.
- Burnham C. W. Hydrothermal fluids at the magmatic stage. — In: Barnes, U. C., ed Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, 1967.
- Cornwall H. R. Calderas and associated volcanic rocks near Beatty. — Geol. Soc. Amer., a volume in honor Buddington, 1962.
- Ewart A. Petrology and petrogenesis of the Quaternary pumice ash in the Tango area, New Zealand. — J. Petrol., 1963, 4.
- Ewart A. Discussions. Water pressures during differentiation and crystallization of some ash-flow magmas from Southern Nevada. — Amer. J. Sci., 1967, 265, N 10.
- Funkhauser J. G., Barnes I. L., Naughton J. J. Problem in dating of volcanic rocks by the potassium-argon method. — Bull. Volcanol., 1966, 29.
- Fudali R. F. Oxygen fugacities of basaltic and andersitic magmas. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, 29.
- Goguel R. Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, 27, N 2.
- Green D. H., Hiberson W. Experimental duplication of conditions of precipitation of high-pressure phenocrysts in a basaltic magma. — Phys. Earth Planet. Interiors, 1970, 3.
- Hamilton D. Z., Anderson G. M. Effects of water and oxygen pressure on the crystallization of basaltic magmas. — Basalt Poldervaart Treatise on rocks of basaltic composition, 1967, 1.
- Heald E. F., Naughton J. J. Calculation of chemical equilibria volcanic systems by means of computers. — Nature, 1963, 193 (4816).
- Heald E. F., Naughton J. J., Barnes J. L. The chemistry of volcanic gases, 2, use of equilibrium calculations in the interpretation of volcanic gas samples. — J. Geophys. Research, 1963, 68, N 2.
- Holloway J. R. Composition of fluid phase solutes in a basalt H₂O — CO₂ system. — Geol. Soc. Amer. Bull., 1971, 82.
- Holloway J. R., Burnham W. Melting relations of Basalt with Equilibrium water pressure less than total pressure — J. Petrol., 1972, 13, N 1.
- Jagger T. A. Magmatic gases. — Amer. J. Sci., 1940, 238.
- Khitarov N. I., Kadik A. A. Water and carbon dioxide in magmatic melts and peculiarities of the melting process. — Symposium «Recent Advances in the studies of Rocks and Minerale at high pressures and temperatures». Montreal, 1972.
- Khitarov N. I., Kadik A. A. Water and carbon dioxide in magmatic melts and Peculiarities of the melting process. — Contr. Mineral. Petrol., 1972, 41.
- Kennedy G. C., Wasserburg G. Y., Heard U. C., Newton R. C. The upper three-phase region in the system SiO₂—H₂O — Amer. J. Sci., 1962, 260, N 7.
- Lipman P. W. Water pressures during differentiation and crystallization of some ash-flow magmas from Southern Nevada. — Amer. J., Sci., 1966, 264.

- Lovering J. F., Richards I. R. Potassium-argon age study of possible lower crust and upper-mantle inclusions in deep-seated intrusions. — *J. Geophys. Res.*, 1964, 69.
- Luth W. C. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ to 20 kb and relationship between H_2O content $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and P_{total} in granitic magmas. — *Am. J. Sci.* Shairer, 1969, 267-A.
- Nordlie B. E. Composition of the magmatic gas of Kilian and its behavior on the near surface environment. — *Amer. J. Sci.*, 1971, 271.
- Naughton J. J., Heald E. F., Barnes I. K. The chemistry of volcanic gases. — *J. Geophys. Res.*, 1963, 68, N 2.
- Roedder E. Liquid CO_2 inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. — *Amer. Min.*, 1965, 50.
- Scott R. B. Formation and crystallization of ignimbritic magmas under high water pressures (abstr.). — *Geol. Soc. Amer. Progr. Amer. Ann. Meeting*, 1965.
- Shepherd E. S. The analysis of gases obtained from volcanoes and rocks. — *J. Geology* 1925, 33.
- Sigvaldason G. E., Elisson G. Report on collection and analysis of volcanic gases from Surtsey. — In: *Surtsey Res. Prog. Rept.*, 2, 93—96. The Surtsey Research Committee, Reykjavik, Iceland, 1966.
- Touret J. La facies granulite en Norvege meridionale II: Les inclusions fluides. — *Lithos*, 1971, N 4.
- Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 1958, 74.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F. Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. — *Amer. J. Sci.*, 1959, 257.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F. Melting in the Earth's crust. — Report XXI Sec. Int. Geol. Congr., Copenhagen, 1960.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Pt 8, Geometrical considerations. — *Amer. J. Sci.*, 1960, 258.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigations of silicate systems containing two volatile components. Pt II. The effects of NH_3 and HF, in addition to H_2O on the melting temperatures of albite and granite. — *Amer. J. Sci.*, 1961, 259.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigations of silicate systems containing two volatile constituents. Pt III. The effect of SO_3 , P_2O_5 , HCl, and Li_2O_3 , in addition to H_2O , on the melting temperatures of albite and granite. — *Amer. J. Sci.*, 1964, 262.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Е. Б. ЛЕБЕДЕВ

Изучение влияния летучих компонентов на свойства магматических расплавов в настоящее время затруднено из-за отсутствия данных по физическим свойствам насыщенных водой и другими летучими компонентами расплавов и в первую очередь данных по таким свойствам, как плотность расплава, его вязкость, электропроводность, коэффициент диффузии воды в расплаве, свойств поверхностного натяжения. Имеющиеся в настоящее время сведения по влиянию летучих на физические свойства силикатных расплавов представлены немногочисленными экспериментальными данными, либо являются расчетными.

Однако полученные уже экспериментальные данные показывают, что летучие компоненты и в первую очередь вода оказывают большое влияние на структуру силикатных расплавов и свойства магматических процессов.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

В расплавах силикатов под высоким давлением может растворяться значительное количество воды (рис. 1; Кадик и др., 1971). В связи с этим наблюдается резкое повышение электропроводности в расплавах. По современным представлениям механизм электропроводности в расплавах аналогичен характеру теплового движения ионов. В присутствии электрического поля движение частиц приобретает направленность. Ионная природа ряда силикатных расплавов подтверждается характером самой проводимости. В ионном расплаве электропроводность практически обуславливается одним из ионов, энергия активации которого имеет меньшее значение. Сравнение энергии активации электропроводности E_0 и энергии активации вязкого течения E_v показывает, что первая значительно меньше второй (табл. 1, 2); Лебедев, 1972; Vockris et al., 1956). Это позволяет считать, что в переносе электричества основную роль играют малые подвижные катионы, а крупные малопод-

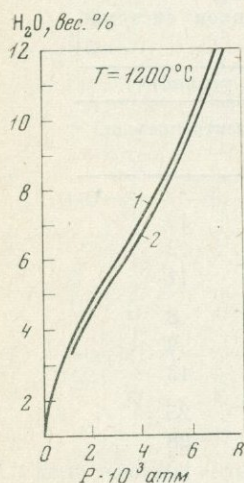


Рис. 1. Растворимость воды в магматических расплавах

1 — гранит; 2 — базальт

Рис. 2. Зависимость между вязкостью и электропроводностью для насыщенных водой гранитных расплавов

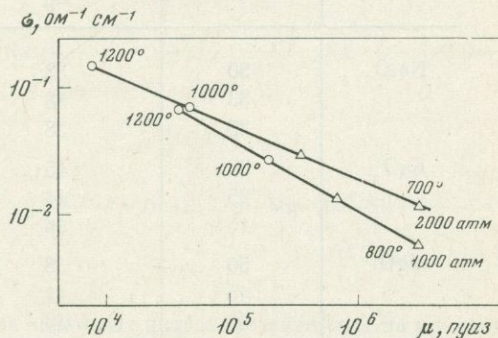


Таблица 1

Энергия активации вязкого течения E_{μ} и электропроводности E_{σ} для насыщенного водой эльджуртинского гранита (Лебедев, 1972)

Давление, атм	Температура, °C	Содержание воды		Энергия активации, ккал/моль	
		вес. %	мол. %	вязкого течения	электропроводн.
1000	1200	3,3	0,109	35,3	20
2000	1200	4,4	0,141	31,1	12

вижные кремнекислородные анионы определяют вязкость. Повышение вязкости сказывается также на снижении подвижности ионов—переносчиков зарядов. Между вязкостью и электропроводностью существует определенная связь, которая подчиняется зависимости $\sigma^n \mu = \text{const}$ (рис. 2).

Однако электропроводность как сухих, так и насыщенных водой силикатных расплавов, так же как расплавов солей и шлаков, определяется не только наличием легкоподвижных катионов, но и влиянием их на анионы, которое проявляется в доле ионной связи, массе и размере катиона.

Кроме того, электропроводность силикатных расплавов находится в зависимости от содержания SiO_2 в расплаве. Повышение содержания SiO_2 в расплаве приводит к понижению электропроводности вследствие все более усложняющихся кремнекислородных анионов. В то же время повышение концентрации SiO_2 снижает отношение заряда к радиусу у комплексных анионов и ослабляет их электростатическую связь с катионами. Этим объясняется, что при большей вязкости силикаты все же обладают значительной электропроводностью. С другой стороны, возрастают размеры комплексных ионов Si_xO_y^z , что приводит к повышению вязкости и затруднению движения катионов.

Расплав кремнезема имеет структуру, состоящую из тетраэдров SiO_2 . Появление в расплаве щелочных металлов приводит к разрыхлению трехмерного каркаса. Вследствие поляризационной способности катиона происходит ослабление связи между кремнием и кислородом и замена ее на более слабую (ближе к ионной). Благодаря этому повышается электропроводность и снижается вязкость. Так, например, в бинарном расплаве $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ при небольшом содержании натрия в расплаве сохраняется трехмерная сет-

Таблица 2

Сравнение энергии активации вязкого течения E_{μ} и электропроводности E_{σ} для сухих силикатных расплавов системы $\text{Me}_x\text{O}-\text{SiO}_2$ (Бокрис и др., 1956)

Компонент	Me_xO , мол. %	Энергия активации, ккал/моль	
		вязкого течения E_{μ}	электропроводн. E_{σ}
Na_2O	50	32	13
	33	38	12
	25	38	11
K_2O	33	45	8
	25	44	9
	15	46	13
MgO	50	38	25
	45	41	28
	40	43	30

ка; при добавлении окиси щелочного металла свыше 10% в расплаве происходят фундаментальные изменения, приводящие к появлению дискретных ионов, что отражается на росте электропроводности и значительном снижении энергии активации. Дальнейшее повышение содержания катионов в расплаве приводит к упрощению анионов, структура которых имеет определенную зависимость от соотношения ионов кремния, кислорода, алюминия и катионов (Vockris et al., 1956).

Алюминий играет двойственную роль в структуре силикатного расплава. Добавление Al_2O_3 к чистому расплаву SiO_2 приводит к быстрому снижению вязкости (Kozakévitch, 1960, Rossin, 1964). В этом случае алюминий действует как модификатор сетки. Однако в присутствии одновалентных и двухвалентных катионов алюминий становится способным к изоморфному замещению кремния; он может войти в тетраэдрическую структуру на место недостающих атомов кремния (Bottinga, Weill, 1972).

В этом случае наблюдается резкое увеличение вязкости, максимальная величина которой достигается при эквимольном составе Al_2O_3 , Na_2O и CaO . В результате внедрения алюминия в тетраэдрическую сеть размер анионов увеличивается.

Появление воды в расплаве приводит к сильному разрушению кремнекислородных комплексов, что видно по значительному снижению вязкости (рис. 3). Схема происходящего разрыва кремнекислородных связей при добавлении воды, щелочных и щелочноземельных представляется одинаковой (рис. 4).

Каждая молекула воды, растворяющаяся в расплаве, приносит в тетраэдрическую структуру один дополнительный атом кислорода. Происходит более сильное, чем за счет щелочей, понижение вязкости, происходящее в результате разрыва кремнекислородных связей растворенной водой. Так,

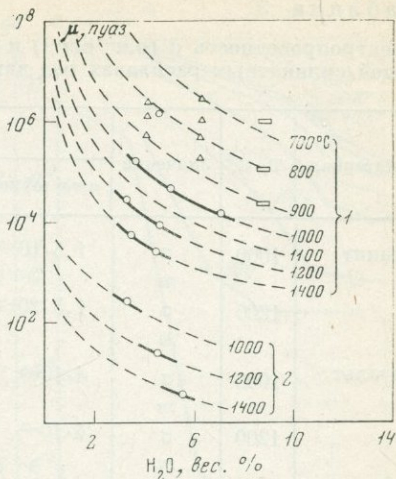


Рис. 3. Вязкость водно-силикатных расплавов в зависимости от содержания растворенной воды
1 — гранит; 2 — базальт

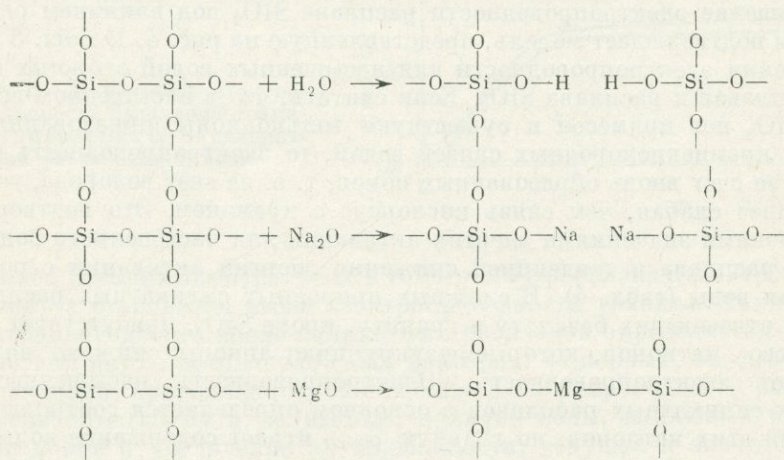


Рис. 4. Схема действия воды, окислов щелочных и щелочноземельных на кремнекислородный каркас силиката

Таблица 3

Электропроводность σ ($\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) и содержание воды m (в вес.%) H_2O в насыщенных водой силикатных расплавах под давлением

Материал	Т, С°	Значение	Давление воды, атм					
			атм (сухой)	1000	2500	4000	7000	10 000
Гранит	1000	σ	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
		m		3,6	5,8	9,9	14	
	1200	σ	$1,3 \cdot 20^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
		m		3,3	5,4	10,4	14,5	18
Базальт	1000	σ	$4 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
		m		2,1		6,0	10,5	13,5
	1200	σ	$4 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	
		m		3,3	5,1	7,0	11,5	
SiO_2	1200	σ					$1 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
		m					7,3	2,3

Таблица 4

Энергия активации E и предэкспоненциальный член σ_0 уравнения $\sigma = \sigma_0 \frac{E}{-KT}$, рассчитанные для расплава эльджуртинского гранита, насыщенного водой при Т 900—1200° С, «сухой» расплав при Т = 1250—1600° С

Давление $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\sigma_0, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$E, \text{эв}$	Давление $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\sigma_0, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$E, \text{эв}$
7000	4,8	0,38	2500	$1,2 \cdot 10$	0,54
4000	4,2	0,38	1 атм «сухой»	$3,4 \cdot 10^{-1}$	0,9

в расплаве системы кварц — ортоклаз — альбит наблюдается одинаковая вязкость как при содержании 5% воды, так и при 17% Na_2O (Carron, 1969).

Электропроводность «сухого» расплава SiO_2 чрезвычайно низка. Она составляет при 1700° С около $10^{-5} \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (Есин, Гельд, 1954).

Повышение электропроводности расплава SiO_2 под влиянием растворенной воды подтверждает модель, представленную на рис. 4. В табл. 3 приведены значения электропроводности для насыщенных водой сложных силикатных расплавов и расплава SiO_2 . Если считать, что в насыщенном водой расплаве SiO_2 нет примесей и существуют только ионы, образованные после разрыва кремнекислородных связей водой, то электропроводность осуществляется за счет вновь образованных ионов, т. е. за счет водорода, у которого связь более слабая, чем связь кислорода с кремнием. Это подтверждается более низкими значениями энергии активации для насыщенного водой силикатного расплава и тенденцией снижения энергии активации с ростом содержания воды (табл. 4). В сложных природных силикатных расплавах по составу, отвечающих базальту и граниту, кроме SiO_2 , присутствует большое количество катионов, которые разукрупняют анионы, снижают вязкость и повышают электропроводность. Электропроводность насыщенных водой сложных силикатных расплавов в основном определяется соотношением содержания этих катионов, но главную роль играет содержание воды.

Увеличение электропроводности силикатных расплавов при растворении в них воды особенно проявляется при растворении нескольких процентов. Отличия в значениях электропроводности «сухого» и насыщенного водой

силикатного расплава, например, гранита, при температуре 1000°C и давлении 4000 атм составляют около четырех порядков (рис. 5). В области гомогенных расплавов при $T\ 1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ и том же давлении интервал отличия в значениях электропроводности «сухого» и насыщенного водой гранитного расплава лежит в пределах одного порядка. Линейная зависимость электропроводности в гранитном расплаве от содержания растворенной воды наблюдается при температуре 1200°C и давлениях $1000\text{--}10\ 000\text{ атм}$, когда гранит сухой и насыщенный водой находится в состоянии полного расплавления. Прямолинейная зависимость на этом участке позволяет получить простую эмпирическую зависимость $\lg \sigma = aN + b$, где a и $b = \text{const}$, N — растворимость воды в вес. %.

При $T = 1200^{\circ}\text{C}$ линейная зависимость наблюдается свыше $3,5\text{--}4$ вес. содержания растворенной воды в расплаве, т. е. свыше 1000 атм . При $T = 1000^{\circ}\text{C}$ линейная зависимость наблюдается при содержании воды свыше 6 вес. %, т. е. при давлении свыше 2500 атм .

Вода сильно повышает электропроводность также и основных магматических расплавов. Как видно из рис. 6, электропроводность насыщенного водой расплава базальта выше «сухого». Форма кривых электропроводности базальта в основном аналогична форме кривых гранита. Однако перелом, характеризующий начало плавления, соответствует более высоким температурам и само плавление идет резче. При температурах $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$, когда гранит уже полностью расплавлен, а базальт не полностью, электропроводность гранита выше электропроводности базальта.

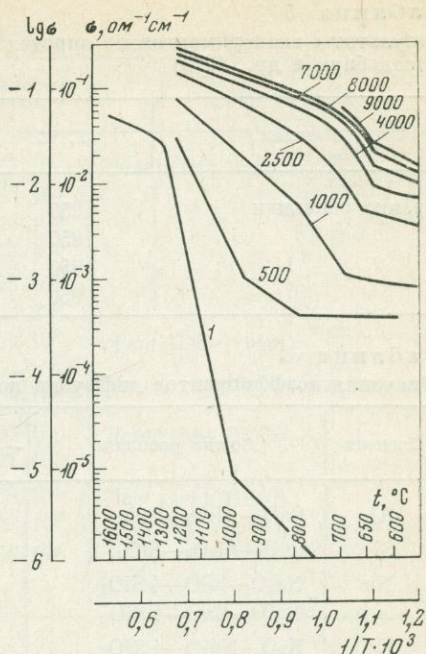
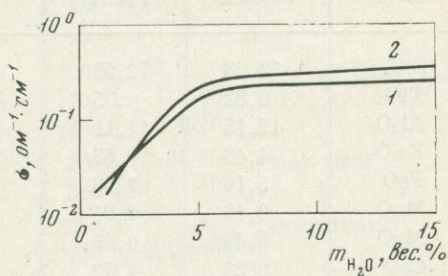


Рис. 5. Электропроводность насыщенного водой расплава гранита под давлением воды до 9000 атм

Рис. 6. Зависимость электропроводности расплавов гранита (1) и базальта (2) от концентрации растворенной воды



При более высоких температурах в гомогенных расплавах электропроводность базальта становится выше электропроводности гранита. Таким образом, электропроводность водно-силикатных расплавов определяется результатом действия двух противоположных факторов: во-первых, общего всестороннего давления, приводящего к понижению электропроводности расплава, правда, незначительному и, во-вторых, наличия воды, влияющей на разукрупнение ионов и увеличение их подвижности, ведущей к значительному повышению электропроводности. Присутствие растворенной воды в силикатных расплавах сглаживает различия в значениях электропроводности для

Таблица 5

Результаты экспериментов по определению поверхностного натяжения
(Эпельбаум и др., 1973)

Расплав	T, °C	P, атм	Содержание воды, вес. %	Граничное натяжение, дин/см
Гранит рапакиви	950	1000	5,71	61
	950	500	4,48	72
	950	1000	3,72	32
	950	500	2,08	40

Таблица 6

Значения коэффициентов диффузии компонентов в некоторых силикатных расплавах

Элемент	Состав расплава	D, см ² /сек		Источник
		1200° C	1400° C	
Al	CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂	—	3,2·10 ⁻⁷	Henderson, Derge (1961)
Si	CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂	—	8,4·10 ⁻⁸	Tomers, Chipman (1957)
Na	Na ₂ O—K ₂ O—4 SiO ₂	2,6·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁶	Малкин, Могутов (1961)
	Na ₂ O—CaO—4 SiO ₂	1,3·10 ⁻⁵	3,02·10 ⁻⁵	
K	K ₂ O—Na ₂ O—4 SiO ₂	2,3·10 ⁻⁵	4,32·10 ⁻⁵	Малкин, Могутов (1961)
	K ₂ O—CaO—4 SiO ₂	6,6·10 ⁻⁶	2,2·10 ⁻⁵	

различающихся между собой по составу расплавов и в значительной мере определяет их электропроводность. Однако присутствие воды в расплаве, судя по имеющимся экспериментальным данным, не нарушает зависимости электропроводности от содержания SiO₂, но сказывается на суммарном эффекте в зависимости от соотношения окислов металлов (табл. 7).

Таблица 7

Химический состав (в %) базальта Киргурича и эльджуртинского гранита

Состав	Базальт	Гранит	Состав	Базальт	Гранит
SiO ₂	52,08	72,58	Na ₂ O	2,46	3,17
TiO ₂	0,82	0,35	K ₂ O	0,89	4,37
Al ₂ O ₃	15,15	14,11	P ₂ O ₅	0,13	0,11
Fe ₂ O ₃	4,48	0,57	S	—	0,03
FeO	5,16	1,53	F	—	0,06
MnO	0,10	0,04	H ₂ O ⁻	0,03	0,08
MgO	9,49	0,65	H ₂ O ⁺	0,06	0,49
CaO	9,29	1,72	Co ₂	—	0,02
				100,14	99,88

ВЯЗКОСТЬ

В настоящее время благодаря работам главным образом М. П. Воляровича и др. (1936), а также ряда других авторов имеется достаточный обширный материал по вязкости расплавов магматических пород при нормальном давлении и электропроводности «сухих» расплавов при высоком давлении (табл. 8). Влияние воды на вязкость гранитных расплавов при невысоких

Таблица 8
Вязкость стекол и расплавов магматических пород

Порода	T, °C	Вязкость, пуазы	Источник
Базальт (Армения)	1400	$3,53 \cdot 10^2$	Воларович и др. (1936)
	1340	$6,50 \cdot 10^2$	
	1320	$8,20 \cdot 10^2$	
	1280	$1,34 \cdot 10^3$	
	1220	$2,96 \cdot 10^3$	
	1160	$6,82 \cdot 10^3$	
Обсидиан	240	$3,5 \cdot 10^9$	Леонтьева (1940)
	1045	$7,0 \cdot 10^8$	
	1100	$3,5 \cdot 10^8$	
Забайкалье, Крестовая гора	1160	$9,5 \cdot 10^7$	Леонтьева (1940)
	1200	$1,91 \cdot 10^7$	
Обсидиан (Армения, Ани)	850	$1,58 \cdot 10^{10}$	Леонтьева (1940)
	200	$6,28 \cdot 10^9$	
	950	$1,83 \cdot 10^9$	

Таблица 9
Вязкость магматических расплавов под давлением воды

Материал	Давление, бар	Содержание воды, вес. %	Температура, °C	Вязкость, пуазы	Источник
Туф риолитовый	20	0,5	800	10^{10}	Friedman et. al., (1963)
Ретинит	500	5	800	$5,5 \cdot 10^7$	Sabatier, 1956
	1000	6	800	$1,8 \cdot 10^6$	
Стекло (обсидиан)	1000	4,5	800	$1,9 \cdot 10^6$	Carron (1969)
	1000	5,2	800	$2,5 \cdot 10^5$	
Обсидиан	1000	4,3	800	$3,22 \cdot 10^6$	Shaw (1963)
			850	$1,82 \cdot 10^6$	
			900	$7,6 \cdot 10^5$	
Гранит	(1000 атм)	3,6	1000	$2,0 \cdot 10^5$	Лебедев (1972)
		3,3	1200	$4,2 \cdot 10^4$	
		3,5	1400	$5,1 \cdot 10$	
Обсидиан	2000	4,3	800	$2,81 \cdot 10^6$	Shaw (1963)
			850	$1,47 \cdot 10^6$	
Обсидиан	2000	6,2	700	$3,3 \cdot 10^6$	Shaw (1963)
			750	$1,12 \cdot 10^6$	
			800	$3,7 \cdot 10^5$	
			850	$1,78 \cdot 10^5$	
Гранит	(2000 атм)	5,0	1000	$5,2 \cdot 10^4$	Лебедев (1972)
		4,4	1200	$8,4 \cdot 10^3$	
		4,6	1400	$4,0 \cdot 10^3$	
Гранит	(3000 атм)	7,1	1000	$2,4 \cdot 10^4$	Лебедев (1972)
Пегматит	4800—7400	8,8	700	$1,3 \cdot 10^6$	Burnham (1963)
			800	$1,3 \cdot 10^5$	
			900	$2,8 \cdot 10^4$	

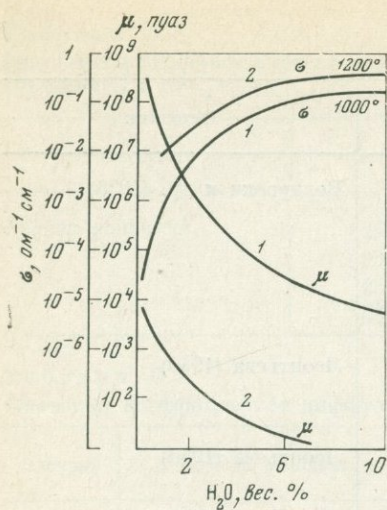


Рис. 7. Зависимость вязкости (μ) и электропроводности (σ) гранитного (1) и базальтового (2) расплавов от содержания растворенной воды

давлениях изучали Леонтьева (1940), Saucier et al. (1952), (Friedman et al., 1963).

Вязкость кислых расплавов, содержащих значительное количество растворенной воды при давлениях свыше 1000 атм и температурах порядка 700—900° С, изучали Sabatier (1956), Shaw (1963), Burnham (1963), Carron (1969а и в), Лебедев (1972), Персиков (1972). Экспериментальные данные по вязкости насыщенных водой кислых расплавов в сопоставлении с данными других авторов приведены на рис. 3.

Как видно из табл. 9, Шоу (Shaw, 1963) определил вязкость обсидиана при температурах от 700—900° С и давлениях порядка 1000—2000 бар, что соответствует содержанию воды 4,3 и 6,2 вес. %. Burnham (1963) определял вязкость пегматита при температурах от 700 до 900° С при содержании 8,8 вес. % воды и давлениях 4800—7400 бар.

Сабатые (Sabatier, 1956) определял вязкость ретинита при температуре 800° С и давлении 500 и 1000 бар при содержании воды в расплаве соответственно 5 и 6 вес. %.

Каррон определял вязкость стекла состава обсидиана при температуре 800° С и давлении 1000 бар при содержании воды в расплавах 4,5 и 5,2 вес. %.

В работе Е. Б. Лебедева (1972) определялась вязкость Эльджуртинского гранита при температурах от 1000 до 1400° С и давлениях от 1000—3000 атм при содержании воды в условиях насыщения от 3,6 до 7,1 вес. %.

Наибольшее влияние на вязкость, так же как и на электропроводность, вода оказывает при растворении нескольких ее процентов. При этом значения вязкости изменяются на несколько порядков, например, при температуре 1200° С растворение первых 3% воды приводит к уменьшению вязкости на 3,5 порядка. В дальнейшем это влияние сглаживается. Как указывалось выше, влияние воды, содержащейся в расплаве, имеет определяющее значение на вязкость магматических расплавов. На рис. 3 приведены экспериментальные данные по вязкости базальта в сопоставлении с данными для гранита. Вязкость сухих базальтовых расплавов при температуре 1200° С соответствует $\sim 10^4$ пуаз. При наличии в расплаве базальта воды до 4,5% и при температуре 1200° С вязкость составит примерно 15—20 пуаз. Эти значения вязкости для базальта на 2—3 порядка ниже соответствующих данных для гранита. Аналогичный характер зависимости для вязкости гранитного и базальтового расплавов сохраняется при значительных содержаниях воды в расплавах, что говорит о том, что растворенная вода, по-видимому, занимает подобное структурное положение в расплавах. Соответствующие выводы можно сделать и по данным электропроводности.

На рис. 7 приведены данные по зависимости вязкости и электропроводности гранитного и базальтового расплавов от содержания воды в расплаве. С повышением растворимости воды в расплаве значение вязкости уменьшается, а электропроводность увеличивается, причем при содержании воды до 4% изменения значения вязкости и электропроводности идут почти синхронно. В этих пределах давлений и температур в базальтовом расплаве, так же как и в гранитном расплаве, должна существовать степенная зависимость между вязкостью и электропроводностью. На рис. 7 видно, что с повышением содержания воды в базальтовом расплаве, так же как и в гранитном расплаве, падение электропроводности начинает отставать от роста вязкости. Это, по-видимому, связано с тем, что электропроводность в основном

осуществляется за счет катионов и диссоциированной части воды, находящейся в расплаве. Причем только эта часть воды рвет кислородный мостик силикатного каркаса, остальная часть воды слабо влияет на структуру расплава.

В то же время вязкость продолжает падать независимо от того, в какой форме продолжает добавляться вода. Наличие в расплаве молекулярной воды продолжает снижать вязкость и действует как своеобразная «смазка». Таким образом, совместное рассмотрение вязкости и электропроводности в расплаве позволяет сделать заключение о двойном механизме растворения воды в силикатном расплаве, как в диссоциированной, так и в молекулярной форме.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

С ростом температуры вязкость жидкостей уменьшается. Для большинства жидкостей и расплавов существует экспоненциальная зависимость, обоснованная Френкелем:

$$\mu = \mu_0 e^{\frac{E}{RT}},$$

где μ — вязкость при данной температуре, μ_0 — вязкость при $T \rightarrow \infty$, R — универсальная газовая постоянная, E — энергия активации.

В многочисленных экспериментальных работах была показана применимость этого уравнения при определении вязкости расплавов солей, шлаков и силикатов. Однако у некоторых сложных расплавов силикатов и солей имеются отклонения, и для них приведенное уравнение неприменимо. Например, А. А. Леонтьева (1940) нашла, что вязкость стекол системы $V_2O_5 - SiO_2$ подчиняется этому уравнению, если содержание кремнезема превышает 5%, а для чистых расплавов V_2O_5 и SiO_2 и для ряда стекол, минералов и пород имеются сильные отклонения и быстрое уменьшение энергии активации с ростом температуры. Причины этого явления можно объяснить тем, что вязкость в основном определяется крупными и малоподвижными анионами, структура которых в сильной степени зависит от температуры. Повышение температуры вызывает диссоциацию их, вследствие чего возникают ионы, обладающие меньшей энергией активации.

Отклонение от простейшей зависимости тем сильнее, чем сильнее ассоциированы жидкости. Это подтверждается также тем, что для простых соединений эта зависимость удовлетворительно пригодна, в то время как для сложных расплавов и малодиссоциированных солей наблюдаются большие отклонения.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ПРИРОДУ РАСПЛАВА

Наблюдаемая закономерность прироста электропроводности от содержания воды в расплаве и сопоставление с данными по вязкости и плотности позволяют утверждать, что растворение воды сопровождается увеличением числа частиц, участвующих в переносе. Как показывает анализ, они могут быть связаны с диссоциацией воды и алюмосиликатных анионов. Для расчета электропроводности водно-силикатных расплавов используется следующее выражение:

$$\sigma = \sum \sigma_{oi} \exp \left\{ - \frac{E}{kT} \right\}. \quad (1)$$

В переносе электричества участвуют главным образом частицы, обладающие избыточной энергией. Обозначим через ϕ подвижность ионов, n — число ионов, в $см^3$, e — заряд каждого иона, получим:

$$\sigma = ne^2\phi. \quad (2)$$

Для каждого сорта ионов можно записать уравнение

$$\sigma_i = n \varepsilon_i^2 \varphi. \quad (3)$$

Подвижность ионов имеет экспоненциальную зависимость

$$\varphi = B e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (4)$$

Тогда

$$\sigma = n \varepsilon_i^2 B e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (5)$$

Если возьмем соотношение электропроводностей насыщенного водой и «сухого» гранитных расплавов и представим их в виде отношения уравнений, подобных уравнению (5), то получим:

$$\frac{\sigma_p}{\sigma} = \frac{n_{pi} [\varepsilon_{pi}^2 B_{pi} e^{-\frac{E}{kT}}]}{n_i [\varepsilon_i B_i e^{-\frac{E}{kT}}]}. \quad (6)$$

Введем следующее обозначение:

$$\lg \sigma_i = \lg n_i + \lg \varepsilon_i^2 B_i - \frac{E}{kT}. \quad (7)$$

Тогда

$$\lg \sigma_i = \Sigma \lg n_i + \Sigma \lg K, \quad (8)$$

где

$$k = \ln \varepsilon_i^2 B_i - \frac{E}{kT}. \quad (9)$$

Соотношение электропроводностей принимает вид

$$\lg \frac{\sigma_p}{\sigma} - \Sigma \lg \frac{K_p}{K} = \Sigma \lg n_p - \Sigma \lg n. \quad (10)$$

Полученное выражение связывает соотношение электропроводностей и количество ионов в единице объема. Для того чтобы определить число ионов, необходимо рассмотреть члены уравнения (10), в первую очередь соотношение постоянных величин K . Энергия активации E в пределах температур 900—1200° С с повышением давления паров воды постепенно уменьшается, но начиная с давления 4000 атм величина энергии активации стабилизируется; B — постоянный коэффициент уравнения подвижности ионов (4). Вследствие этого и вся величина K должна быть постоянна.

Соотношение электропроводности насыщенного водой гранитного расплава и «сухого» расплава $\lg \frac{\sigma_p}{\sigma}$ с повышением температуры уменьшается. При температуре 1000° С это соотношение достигает четырех порядков, при температуре 1200° С оно укладывается в один порядок.

В расплавленных солях хлоридов щелочных металлов максимальная степень диссоциации достигается при высоких температурах. Близкие значения электропроводности гранитного расплава к электропроводности расплавленных солей позволяют сделать подобный вывод в отношении гранитного расплава, т. е. что степень диссоциации гранитного расплава растет с температурой.

Рассмотрим правую часть уравнения (10). Если степень диссоциации в насыщенном водой гранитном расплаве повышается с температурой, т. е. $\lg n_i$ увеличивается, одновременно с повышением температуры уменьшается отношение $\lg \frac{\sigma_p}{\sigma}$ и сумма $\Sigma \lg \frac{K_p}{K}$ остается в каких-то пределах постоянной, то равенство в уравнении (10) может сохраниться при условии, что разность

$\sum \lg n_{pi} - \sum \lg n_i$ уменьшается с ростом температуры, т. е. количество ионов в «сухом» расплаве сильно растет с температурой.

Основной вывод, который можно сделать из анализа, заключается в том, что число частиц в насыщенном водой и «сухом» расплавах растет и сближается с повышением температуры. Это сближение в числе частиц, посредством которых в основном осуществляется передача заряда, объясняет, благодаря чему при высоких температурах уменьшаются различия в электропроводности расплава «сухого» гранита и расплава, насыщенного водой.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение является важным энергетическим свойством, характеризующим молекулярное состояние расплава. Растворенная вода значительно снижает поверхностное натяжение на границе силикатный расплав — вода при растворении первых ее процентов. Как видно из данных Эпельбаума и др. (1973), табл. 5, при растворении около $\sim 4,5$ вес. % H_2O поверхностное натяжение на границе гранитный расплав — вода при $T = 950^\circ C$ и $P = 500-1000$ атм падает в 5—7 раз. Дальнейшее повышение содержания воды примерно ~ 1 вес. % H_2O снижает поверхностное натяжение на 15—18%.

ДИФФУЗИЯ КОМПОНЕНТОВ

Сведения о коэффициентах диффузии ионов воды в магматических расплавах почти полностью отсутствуют, поэтому целесообразно рассмотреть данные о подвижности некоторых других ионов в силикатных расплавах (табл. 6).

Подвижность K, Na, Ca, Mg, Si, Al

По своей подвижности ионы силикатных расплавов делятся на 2 группы: 1) K, Na, Ca, Mg и 2) Si, Al. Коэффициенты диффузии ионов первой группы почти на порядок больше коэффициентов диффузии второй группы. Со структурной точки зрения это объясняется размерами ионов и прочностью связи Me—O. Ионы первой группы имеют простое строение и обладают высокой подвижностью, тогда как алюминий и кремний образуют крупные малоподвижные кремнекислородные комплексы. Коэффициент диффузии калия и натрия в сухих силикатных системах при высоких температурах около 10^{-5} см²/сек (Малкин, Могутнов, 1961), в то время как коэффициенты диффузии кремния и алюминия составляют $10^{-7} - 10^{-8}$ см²/сек (Henderson, Derge, 1964; Towers, Chipman, 1957).

Подвижность кислорода

Подвижность кислорода при $T = 1200-1500^\circ$ в силикатных системах составляет $10^{-5}-10^{-6}$ см²/сек (Koros, King, 1962; Doremus 1960); это почти в 100 раз больше, чем подвижность кремния и алюминия. Структурно кислород связан с кремнием и алюминием более сильными связями, и обмен кислородом с соседними ионами маловероятен. По-видимому, диффузионный обмен кислорода может происходить при помощи другого механизма, по открытым каналам (Doremus, 1960, 1962).

Подвижность водорода

При растворении водорода в кварцевом стекле диффузия его оказывается весьма большая ($2,35 \cdot 10^{-6}$ см²/сек при $1050^\circ C$) и почти в 1000 раз больше, чем для воды в кварцевом стекле ($9,5 \cdot 10^{-10}$ см²/сек при $1050^\circ C$). Исследования в системе CaO — Al₂O₃ — SiO₂ при $1400^\circ C$ (Новохатский и др., 1961) пока-

зали, что коэффициент диффузии водорода на порядок больше, чем ионов Ca, Fe, P, S, Al, Si. С такой скоростью не может перемещаться группа OH; предполагается, что водород перемещается в виде протона.

Диффузионная подвижность воды

По определениям Томлинсона (Tomlinson, 1956), коэффициент диффузии воды в расплаве $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ при $T = 1000^\circ\text{C} \sim 10^{-7}-10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, $T = 1200^\circ\text{C} \sim 10^{-6}-10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$. В том же расплаве коэффициент диффузии Na при $T = 1200^\circ\text{C}$, $D = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, т. е. при этой температуре примерно в 10—100 раз больше, чем у воды; при 1400°C у алюминия $D = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, у кремния $D = 8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$. Это показывает, что при одних и тех же условиях подвижность воды в расплаве меньше, чем для катионов щелочных металлов, но выше, чем для алюминия и кремния.

В последнее время появились работы по определению коэффициентов диффузии воды в силикатных расплавах под давлением воды. По данным С. Г. Даниловой, М. Б. Эпельбаума, Г. Д. Ступакова (1973), коэффициент диффузии воды в водосодержащем альбитовом расплаве при $T = 1080^\circ\text{C}$ и давлении 1000 атм не превышает $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. С повышением температуры и давления воды скорость диффузии воды в силикатном расплаве увеличивается. В насыщенном водой расплаве SiO_2 под давлением воды 3000 атм и $T = 1200^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии воды $D = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ (Лебедев и др., 1974). Таким образом, коэффициент диффузии воды в расплаве меньше, чем у катионов щелочных металлов, но значительно выше, чем у алюминия и кремния. В то же время полученные данные о скорости диффузии воды в расплаве SiO_2 дают величину, близкую к величине скорости диффузии водорода и кислорода в кварцевом стекле, и можно предположить подобный механизм диффузии.

ИЗМЕРЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ СООТНОШЕНИЙ ВОДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Из-за большой сложности определений объемных соотношений в водно-силикатных расплавах в настоящее время имеются только отдельные экспериментальные данные и данные, главным образом основанные на теоретических расчетах. Теоретические данные для объема водно-альбитового расплава и парциально-мольного объема воды в расплаве были получены рядом авторов. Горансон (Goranson, 1938) первый рассчитал эти величины, однако в то время отсутствовал ряд необходимых данных для расчета. Вассерберг (Wasserberg, 1957) определил объемные свойства на основе максимума изотермической растворимости воды в расплаве около 3 кбар.

Н. И. Хитаров, А. А. Кадик и Е. Б. Лебедев (1963) определили объемные соотношения на основе выведенных зависимостей между термодинамическими свойствами и эмпирическими уравнениями растворимости воды в расплаве. Шоу (Shaw, 1964) определил объем на основе сопоставления термического расширения и сжимаемости водных и безводных стекол. И. А. Островский и Г. П. Орлова (1966) рассчитали объемы по данным о плотности водно-альбитовых стекол.

Сопоставление расчетных данных парциально-мольных объемов воды в альбитовом расплаве с экспериментальными данными Бернема и Дэвиса (Burnham, Davis, 1971) показаны на рис. 8. Из рисунка видно, что сходимость данных не совсем удовлетворительная. Бернем экспериментально определил отношения в системе альбит — вода при давлении до 10 кбар и $T = 1000^\circ\text{C}$. Полученные данные показаны на рис. 9.

У металлов и солей объем мало меняется при плавлении. Это говорит о примерно одинаковых расстояниях между частицами в твердом и жидком состоянии. Для водно-силикатных расплавов и их стекол эта разница в общем более значительная. Кроме того, мольный объем водно-силикатных распла-

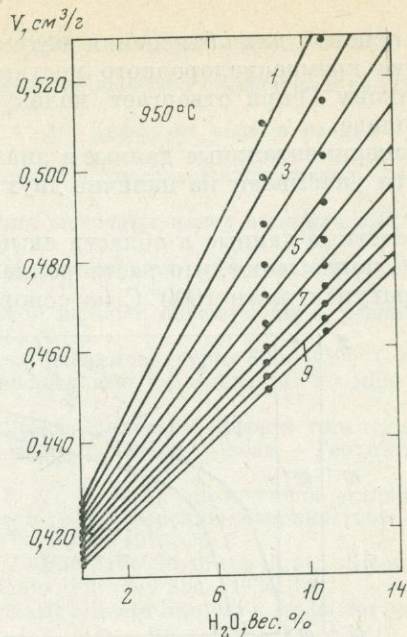
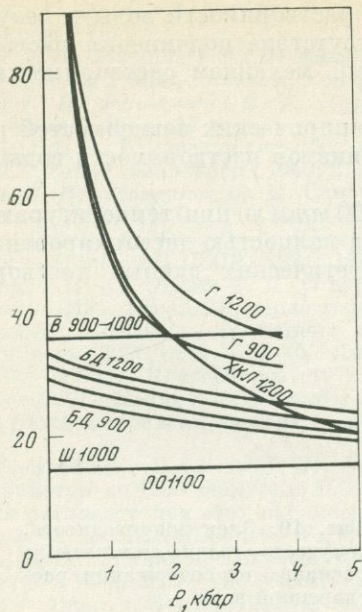


Рис. 8. Сопоставление расчетных данных по парциально-молярным объемам воды в альбитовом расплаве с экспериментальными данными Бернема

ХКЛ — Хитаров, Кадик, Лебедев; ОО — Островский, Орлова, В — Вассерберг; Ш — Шоу; Г — Горансон; БД — Бернем, Девис

Рис. 9. Удельные объемы водно-альбитового расплава при $T = 950^\circ \text{C}$, $P = 1-10$ кбар

вов сильно зависит от давления, так как молярный объем пара несоизмеримо больше молярного объема силикатного компонента. Для альбита при $P = 100$ атм и $T = 1200^\circ \text{C}$ $V'_{\text{H}_2\text{O}} = 1224$ см³/моль, $V'' = 107,2$ см³/моль.

С повышением давления ввиду большой сжимаемости $V'_{\text{H}_2\text{O}}$ разность объемов пара и расплава ($V' - V''$) уменьшается, и при 200 атм V'' объем расплава становится больше V' объема пара (Хитаров и др., 1963). В продуктах закалки водно-альбитового расплава при $P = 1$ атм и $T = 25^\circ \text{C}$ парциально-молярный объем воды в альбитовом стекле согласно расчетам равен 11,5 см³/моль, что на 6,5 см³/моль меньше, чем молярный объем чистой воды. Большая отрицательная величина объема растворенной воды говорит о значительном взаимодействии воды с силикатным расплавом. Следовательно, взаимодействие воды с расплавом приводит к структурным изменениям, происходящим, по-видимому, с разрывом кремнекислородного мостика и образованием двух ионов гидроксила, схематически показанным на рис. 4.

Расчитанный Бернемом и Девисом (Burnham, Davis, 1971) на основе объемных измерений водно-альбитового расплава ионный радиус OH^- в расплаве почти точно соответствует радиусу этого иона, принятому в большинстве кристаллических структур. Однако авторы считают, что соответствие ионных радиусов не является еще доказательством того, что предложенная схема описывает основной механизм растворения воды. В то же время влияние воды на вязкость и электропроводность расплава может указывать на разрыв кремнекислородных связей.

О СТРУКТУРНОМ ПОЛОЖЕНИИ ВОДЫ В РАСПЛАВЕ

Существующие представления о состоянии воды в силикатных расплавах основываются на закономерностях растворимости воды в водно-силикатных расплавах и их физических свойствах. Снижение вязкости расплавов послу-

жило основой для объяснения механизма растворимости воды в результате разрыва кремнекислородного мостика. Отсутствие подчинения растворимости закону Генри отвергает молекулярный механизм растворимости воды в расплаве.

Экспериментальные данные и анализ эмпирических зависимостей растворимости указывают на наличие двух механизмов растворимости воды в расплаве.

Расчетные данные в области свыше 1000 атм и при температурах 100—1200° С показывают, что растворенная вода полностью диссоциирована. При температурах ниже 1000° С на основе теоретических данных растворенная

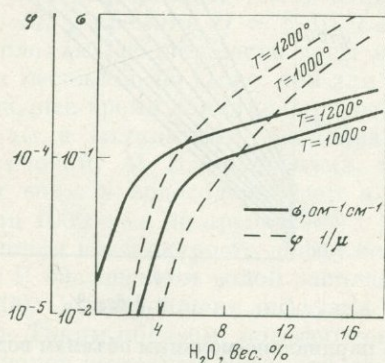


Рис. 10. Электропроводность, текучесть водно-силикатного расплава от содержания растворенной воды

вода должна находиться, как в диссоциированной, так и в молекулярной форме, причем в кислых расплавах в диссоциированной форме находится около 60%, а в молекулярной форме около 40% (Кадик, 1965; Кадик и др., 1971).

Анализ экспериментальных и теоретических данных показывает, что в молекулярной форме вода, вероятно, находится в виде «пакетов» или гидратирует катион (Wasserburg, 1957). По-видимому, растворение воды не должно сопровождаться усложнением анионов, так как это бы противоречило снижению вязкости и увеличению электропроводности расплавов при растворении воды.

Структура расплава претерпевает сильные изменения в области растворения воды около 3 вес. % при $T = 1200^\circ \text{C}$ и около 6 вес. % при 1000°C . Это видно по резкому ходу кривых электропроводности и вязкости (рис. 10). При дальнейшем повышении содержания воды наблюдается линейная зависимость этих величин от содержания растворенной воды. Это, по-видимому, свидетельствует о смене механизма растворения воды, а также механизма электропроводности и механизма вязкости. До этого момента (т. е. 3—6 вес. % H_2O) растворение воды происходило преимущественно с разрывом кремнекислородного каркаса. Данные по удельным объемам альбита (Burnham, Davis, 1971) говорят о каком-то соответствии с данными по вязкости и электропроводности гранитных расплавов, насыщенных водой. Где-то в области 4—6 вес. % H_2O наблюдаются фундаментальные изменения физического состояния расплава.

ЛИТЕРАТУРА

- Воларович М. П., Толстой Д. М., Корчемкин Л. И. — Исследование вязкости расплавленных лав с Алагеза. — Докл. АН СССР, 1936, 1, № 8.
- Данилова С. Г., Эпельбаум М. Б., Ступаков Г. Д. Исследование диффузии воды в водно-альбитовом расплаве при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм. — Тезисы докладов IX Всес. совещания по эксперим. и техн. минер. и петрогр. Иркутск, 1973.
- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Metallurgizdat, 1954.
- Кадик А. А. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров H_2O . — В сб. «Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений». Изд-во «Наука», 1965.

- Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. Изд-во «Наука», 1971.
- Лебедев Е. Б. Влияние воды на физико-химические свойства силикатных расплавов. — Материалы I Межд. геохим. конгр. 1972, 1.
- Лебедев Е. Б., Веницианов Е. В., Дорфман А. М. Диффузия воды в расплаве SiO_2 . — Геохимия, 1974, № 6.
- Леонтьева А. А. Измерение вязкости обсидианов и водносодержащих стекол. — Изв. АН СССР, серия геол.-геогр., 1940, 2, № 4а.
- Малкин В. П., Мозутнов В. М. Самодиффузия щелочных ионов в силикатных расплавах. — Докл. АН СССР, 1961, 141, № 5.
- Новосатский И. А., Есин О. А., Чуцмарев С. К. О механизме диффузии водорода в шлаках. — Докл. АН СССР, 1961, 136, № 4.
- Островский И. А., Орлова Г. П. О парциальном мольном объеме воды в расплаве альбита. — Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 12.
- Персиков Э. С. Вязкость гранитного расплава при температурах 800—1200° С и давлении воды 2000 атм. — В сб. «Экспериментальные исследования по минералогии (1970—1971)». Новосибирск, 1972.
- Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б. Оценка теплового эффекта отделения воды, от расплава кислого состава по данным системы альбит — вода. — Геохимия, 1963, № 7.
- Эпельбаум М. Б., Бабашов И. В., Салова Т. П. Простая экзоклавная установка на параметры до 1500 атм и до 1000° С и методика измерения поверхностного натяжения расплавов при этих параметрах. — Геохимия, 1973, № 3.
- Vockris J. O. M., Tomlinson Y. W., White I. L. The structure of the liquid silicates, partial molar volumes and expansivities. — Trans. Faraday Soc., 1956, 52.
- Bottinga Y., Weill D. F. The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation. — Amer. J. Sci., 1972, 272, N 5.
- Burnham C. W. Viscosity of water-rich pegmatite melt at high pressure (Abstr.) — Geol. Soc. Amer. Program, Annual Meeting, 1963.
- Burnham C. W., Davis N. F. The role of H_2O in silicate melts 1. $P-v-t$ relations in the system $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ to 10 kilobars and 1000° C. — Amer. J. Sci., 1971, 270, N 1.
- Carron J. P. 1. Vue d'ensemble sur la rhéologie Cristallogr., 1969, 92.
- Carron J. P. 2. Recherche sur la viscosité et les phénomènes de transport des ions alcalins dans les obsidiennes granitiques. — Travaux du laboratoire de géologie, 1969b, N 3.
- Doremus R. H. Diffusion of oxygen from contracting bubbles in molten glass. — J. Amer. Soc., 1960, 43, N 12.
- Doremus R. H. Structural information from transport measurements in glass. — Phys. Chem. Glasses, 1962, 3, N 4.
- Friedman J. W., Long, Smith R. L. Viscosity and water content of rhyolite glass. — J. Geophys. Res., 1963.
- Goranson R. W. Silicate-water systems: Phase equilibria in the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$, systems at high temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1938, 5-th ser., 35-A.
- Henderson G., Derge L. X. Self-diffusion of aluminium in $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ melts. — Trans. Metal. Soc., AIME, 1961, 221, N 1.
- Kazakevitch P. Viscosité et éléments structuraux des aluminosilicates fondus: laitiers $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ entre 1600 et 2000° C. — Rev. Metallurgie, 1960, 57.
- Kani K. The measurement of the viscosity of basalt glass at high temperatures. — I. — Imperial Acad. Japan (Tokyo) Proc., 1934, 10.
- Koros P. G., King T. B. The Self-diffusion of oxygen in lime-silica-alumina slag. — Trans. Metall. Soc. AIME, 1962, 224.
- Murase T. Viscosity and related properties of volcanic rocks at 800 to 1400° C. — Hokkaido Univ. Fac. Sci. J., 1962, ser. 3, 1.
- Rossin R., Bersan J., Urbain G. Etude de la viscosité de laitiers liquides appartenant à un système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. — Rev. Hautes Températures et Refractaires, 1964, 1.
- Sabatier G. Influence de teneur en eau sur la viscosité d'une retinite, verre ayant la composition chimique d'un granite. — C. R. Acad. Sci. Paris, 1956, 242.
- Shaw H. R., Obsidian — H_2O viscosities at 1000 and 2000 bars in temperature range 700 to 900° C. — J. Geophys. Res., 1963, 68, N 23.
- Shaw H. R. Theoretical solubility of H_2O in silicate melts quasi — crystalline models. — J. Geol., 1964, 72, N 5.
- Saucier P. M. Quelques expériences sur la viscosité à haute température de verres ayant la composition d'un granite, influence de la vapeur d'eau sous pression. — Soc. Min. France, 1952, 75, N 1—3.
- Tomlinson J. W. A note on the solubility of water in a molten sodium silicate. — J. Soc. Glass. Technol., 1956, 40, N 192.
- Towers H., Chipman G. Diffusion of calcium and silicon in a lime alumina slag. — Trans. Metall. Soc. AIME, 1957, 209.
- Wasserburg G. J. The effects of H_2O in silicate systems. — J. Geol., 1957, 65.

ФТОР В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ И ПРИРОДНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Л. Н. КОГАРКО, Л. Д. КРИГМАН

Природная магма представляет собой чрезвычайно сложную многокомпонентную систему с одновременным участием труднолетучих и легколетучих соединений. Летучие соединения находятся в подчиненных количествах по сравнению с петрогенными элементами, однако их химическая активность вызывает целый ряд существенных изменений в физико-химических свойствах магматического расплава, например понижение вязкости, снижение температуры кристаллизации, изменение полей кристаллизации различных минеральных фаз, смену минеральных парагенезисов, изменение степени полимеризации силикатных анионов.

В последнее десятилетие в связи с разработкой надежных методов и созданием новой аппаратуры все большее внимание уделяется экспериментальному моделированию систем с участием летучих соединений. Основным компонентом газовой фазы природных магм является вода. Большой цикл работ по исследованиям роли воды в процессах формирования горных пород был выполнен Н. И. Хитаровым с сотрудниками (Кадик и др., 1971). Некоторые петрогенетические процессы, такие как возникновение магм, пересыщенных щелочными, образование магматогенных апатитовых месторождений, грейзенизация и другие, сопровождаются значительным накоплением фтора. Среди других летучих компонентов фтор занимает одно из важных мест благодаря своей высокой химической активности и сильно выраженным кислотным свойствам.

В настоящей работе обобщены результаты многолетних исследований по влиянию фтора на равновесия в щелочных магмах. Рассмотрено структурное положение фтора в силикатных расплавах различного химизма, участие фтора в газовых равновесиях, роль фтора в ликвационных процессах, влияние фтора на минеральные парагенезисы.

СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ФТОРА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Поведение фтора в магматических процессах определяется главным образом характером химических связей этого элемента с основными петрогенными элементами магматического расплава (кремний, алюминий, щелочные и щелочноземельные металлы), что находит отражение в особенностях структурного положения фтора в расплавах. В настоящее время широкое распространение получили выдвинутые Дитцелем и Бюргером (Dietzel, 1941, Buerger, 1948) представления о том, что фтор деполимеризует кремнекислородные комплексы, занимая в силу близости размеров ионов фтора и кислорода место последнего в основных структурных единицах силикатного расплава — кремнекислородных тетраэдрах. Подобные представления объясняют изменение ряда свойств силикатных расплавов под действием фтора, например, снижение вязкости и увеличение подвижности фторсодержащих расплавов, понижение их поверхностного натяжения. Однако существуют многочисленные экспериментальные факты и геохимические наблюдения, которые находятся в резком противоречии с гипотезой Дитцеля — Бюргера: существование широких полей несмесимости во фторидно-силикатных расплавах; фиксация

фтора при закалке фторсодержащих стекол в виде простых фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, а не оксикремнефторидов (Сильвестрович, Рабинович, 1960; Hennicke, Salge, 1970; Rothwell, 1956); во всех природных и искусственных минералах фтор является добавочным анионом и никогда не входит в алюмосиликатный мотив. Смешанные кремнефторкислородные группировки, существование которых с неизбежностью вытекает из гипотезы Дитцеля — Бюргера, не были обнаружены ни в кристаллическом, ни в стеклообразном состояниях. Единственным классом соединений, в которых найдены такие группировки, являются фторсилоксаны, однако последние имеют крайне низкую термическую устойчивость и разрушаются при температурах не выше 300° С (Рыс, 1956), поэтому предположение о существовании смешанного фторкислородного окружения кремния при температурах расплава (Рабинович, 1967) маловероятно.

С целью выяснения структурного положения фтора в силикатных расплавах различного состава нами были предприняты специальные исследования по влиянию фтора на их физико-химические свойства. Эксперименты проводились главным образом на модельных расплавах типа $\text{Me}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{MeF}$, основу которых составляют хорошо изученные щелочно-силикатные системы. В качестве одного из основных методов исследования была выбрана волюмометрия, поскольку изменение объемных свойств тесно связано со строением расплава. Важным преимуществом этого метода является то, что для всех объемных свойств может быть строго рассчитана изотерма для системы с не взаимодействующими компонентами и, сравнивая отклонение реальных изотерм от теоретически рассчитанных, можно судить о степени взаимодействия компонентов в системе.

Влияние фтора на объемные свойства расплавов

Плотность расплавов измерялась методом гидростатического взвешивания. Конструкция установки и методика измерений детально описаны нами ранее (Кригман, 1970). Точность измерения плотности в среднем 0,3%, воспроизводимость результатов оценивается такой же величиной. Были измерены плотности для двух разрезов системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{LiF}$, четырех разрезов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$ и двух разрезов системы $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KF}$ при содержаниях фторида от 0 до 100% в интервале от температур ликвидуса до 1350—1450° С. Для всех без исключения расплавов зависимость плотности от температуры оказалась прямолинейной. Результаты опытов даны в табл. 1 в виде коэффициентов уравнения

$$\rho_t = \rho_{1250} + (1250 - t) \partial\rho/\partial t, \quad (1)$$

где ρ_t и ρ_{1250} — плотности при температуре t и 1250° С соответственно, а $\partial\rho/\partial t$ — коэффициент термического расширения. Мольные объемы близки к аддитивно рассчитанным (рис. 1). Отклонения мольных объемов от идеальности не превышают 1,3%, а в большинстве случаев они меньше 1% и практически не зависят от температуры, что так же, как и отсутствие перегибов на прямых плотность — температура, свидетельствует об отсутствии существенного влияния температуры в исследованном интервале на структуру расплава. Найденные небольшие значения отклонений мольных объемов от идеальности обычно свойственны системам с химически не взаимодействующими компонентами (Фиалков, 1969), следовательно, смешение силикатов с фторидами щелочных металлов не вызывает существенного изменения характера связей между ионами, и фтор в таком случае связан с катионами Me^+ , а не с кремнием. Особенно наглядно это видно, если сравнить величину отклонений мольного объема от идеальности (ΔV) при добавлении к одному и тому же натрий-силикатному расплаву эквимольных количеств NaF и Na_2O (рис. 2). Добавление типичного деполимеризатора Na_2O сопровождается значительным сжатием расплава ($\Delta V = 5-8\%$) (Vockris et al., 1956), которое растет с ростом содержания Na_2O . Введение же фторида натрия дает значительно мень-

Таблица 1

Плотность и коэффициенты термического расширения расплавов

LiF—Li ₂ O·SiO ₂			NaF—Na ₂ O·SiO ₂			NaF—Na ₂ O·2SiO ₂			KF—K ₂ O·2SiO ₂		
MeF, мол. %	ρ_{1250} , г/см ³	$\frac{\partial \rho}{\partial T} 10^4$, град ⁻¹	MeF, мол. %	ρ_{1250} , г/см ³	$\frac{\partial \rho}{\partial T} 10^4$, град ⁻¹	MeF, мол. %	ρ_{1250} , г/см ³	$\frac{\partial \rho}{\partial T} 10^4$, град ⁻¹	MeF, мол. %	ρ_{1250} , г/см ³	$\frac{\partial \rho}{\partial T} 10^4$, град ⁻¹
0	2,088	2,22	60	1,988	4,67	47	2,046	3,00	90	1,703	5,77
10	2,064	2,35	65	1,955	5,00	50	2,031	3,40	90	1,691	6,06
20	2,028	2,60	70	1,940	5,20	52	2,026	3,55	100	1,645	6,42
30	2,994	2,60	75	1,908	5,50	55	2,016	3,35	100	1,651	6,27
40	1,971	2,88	80	1,883	5,30	57	2,000	3,55			
50	1,926	3,12	85	1,852	5,30	60	1,989	3,85			
60	1,857	3,20	95	1,806	5,60	62	1,977	3,60			
70	1,772	3,82	100	1,782	5,80	75	1,910	4,75			
80	1,685	3,92									
90	1,659	4,15									
100	1,623	4,38									
LiF—Li ₂ O·2SiO ₂			NaF—Na ₂ O·1,5SiO ₂			NaF—Na ₂ O·4SiO ₂			KF—K ₂ O·4SiO ₂		
1	2,160	1,80	0	2,199	2,00	0	2,193	0,67	0	2,190	1,45
10	2,126	2,23	10	2,163	2,55	10	2,175	1,10	5	2,173	1,75
15	2,108	2,17	20	2,130	2,80	20	2,138	2,07	10	2,140	2,09
20	2,083	2,49	32	2,091	3,60	30	2,092	2,80	20	2,092	2,57
30	2,047	2,69	40	2,068	3,80	40	2,047	3,03	30	2,043	3,33
40	2,013	3,09	45	2,045	3,90	50	2,006	3,33	30	2,054	3,54
50	1,954	3,03	48	2,045	4,17	50	2,002	3,15	35	1,994	3,43
60	1,883	3,60	50	2,033	4,00	60	1,965	3,75	40	1,957	4,17
70	1,831	3,86	50	2,030	3,90	70	1,924	4,30	45	1,942	3,92
80	1,757	3,77	55	2,006	4,35	78	1,872	4,63	50	1,901	4,40
90	1,685	4,17	55	2,012	4,35	80	1,827	5,40	55	1,872	4,74
			60	1,990	4,25				60	1,846	4,88
			65	1,968	4,45	KF—K ₂ O·2SiO ₂			60	1,859	4,43
			81	1,881	4,85	0	2,180	2,15	65	1,832	4,54
						10	2,115	2,97	70	1,811	4,89
						20	2,070	3,40	70	1,804	5,20
						30	2,019	3,74	80	1,748	5,26
						40	1,960	4,17	82	1,746	5,27
						40	1,952	4,20	85	1,723	5,75
						50	1,902	4,71	87	1,726	5,43
						60	1,847	5,06	90	1,711	5,74
						70	1,786	5,66	90	1,702	5,77
						80	1,747	5,74	90	1,708	5,57
									92	1,693	5,83
									—	—	—
									—	—	—

шие отклонения, причем рост их прекращается, когда в расплаве имеется еще значительное количество кремнекислородных мостиков. Важно отметить, что величина отклонений не растет с ростом кислотности расплавов. Более того, в кислых расплавах она оказывается даже несколько ниже, чем в более щелочных (сравни кривую *b* с *3*, *4* и *5*, рис. 1). Если бы причиной отклонений было вхождение фтора в кремнекислородные тетраэдры, то картина была бы обратной, так как концентрация кремнезема в кислых расплавах выше. Таким образом, изменения отклонений мольных объемов от идеальности в зависимости от температуры, кислотности и состава расплавов указывают на

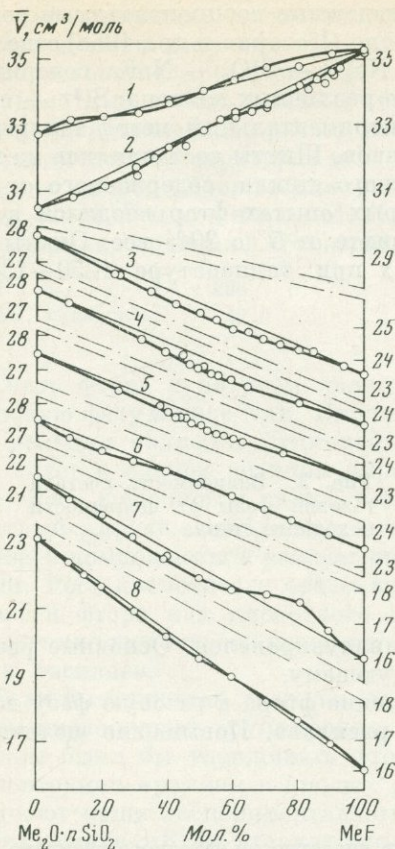
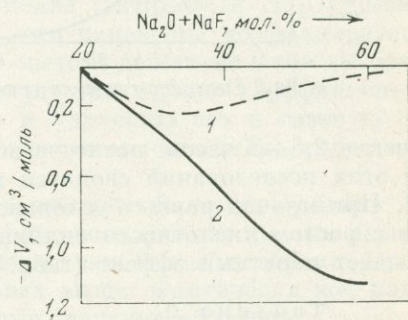


Рис. 1. Мольные объемы расплавов системы $MeF - Me_2O - SiO_2$ при $1250^\circ C$

1 — $K_2O \cdot 2SiO_2 - KF$; 2 — $K_2O \cdot 4SiO_2 - KF$; 3 — $Na_2O \cdot SiO_2 - NaF$; 4 — $Na_2O \cdot 1,5SiO_2 - NaF$; 5 — $Na_2O \cdot 2SiO_2 - NaF$; 6 — $Na_2O \cdot 4SiO_2 - NaF$; 7 — $Li_2O \cdot SiO_2 - LiF$; 8 — $Li_2O \cdot 2SiO_2 - LiF$

Рис. 2. Зависимость отклонений мольного объема от аддитивно вычисленных значений для разреза $NaF - Na_2O \cdot 4SiO_2$ (1) в сравнении с разрезом $Na_2O - Na_2O \cdot 4SiO_2$ (2)



отсутствие глубокого химического взаимодействия силикатов с фторидами и позволяют говорить о том, что фтор в расплавах связан с катионами-модификаторами, а не с кремнием. Этот вывод подтверждает экспериментально найденная нами прямолинейная зависимость коэффициентов термического расширения от состава для исследованных расплавов. Если бы ионные связи $Me - F$ менялись на существенно ковалентные связи $Si - F$, можно было бы ожидать отрицательных отклонений расширяемости от аддитивно вычисленных значений, как это имеет место, например, в системе $B_2O_3 - NaF$ (Росч, 1967), причем эти отклонения должны быть больше в кислых расплавах, чего фактически не наблюдается. Расчет парциальных мольных объемов силиката и фторида, которые приняты за компоненты расплава, показал, что изменения этих объемов по сравнению с мольными объемами индивидуальных компонентов невелики (1—5%). Это также говорит о том, что природа компонентов при смешении силиката и фторида не претерпевает существенных изменений.

Рассмотренные закономерности изменения объемных свойств фторидно-силикатных расплавов безусловно свидетельствуют в пользу связи фтора с катионами-модификаторами, а не с кремнием.

Формы отделения фтора от силикатных расплавов в газовую фазу

Важную информацию о структурном положении фтора в расплавах дает изучение форм отделения фтора от силикатных расплавов различного состава. Существующие в литературе данные по формам отделения фтора противоречивы, так как большинство этих исследований было проведено на промышленных установках с многокомпонентными расплавами, где трудно учесть влия-

ние отдельных компонентов и получить надежные воспроизводимые результаты. В связи с этим нами было исследовано (Когарко и др., 1968) отделение фтора от расплавов тройной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$, содержащей в своем составе только два принципиально различных катиона: Si^{4+} — сеткообразователь и Na^+ — модификатор. Экспериментальный метод заключался в «выжигании» фтора в ходе варки расплавов. Шихты составлялись из предварительно сваренного натриево-силикатного стекла, содержащего от 0 до 50% Na_2O , и фторида натрия. В некоторых опытах фтор вводился в виде Na_2SiF_6 . Количество фтора в исходной шихте от 5 до 20% вес. Опыты проводились в открытых платиновых тиглях при температуре 1250—1300° С

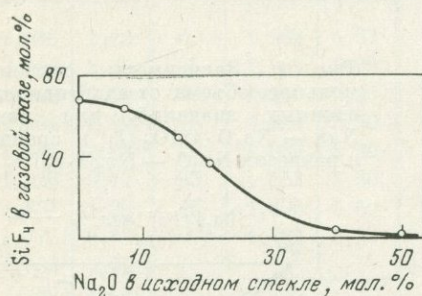


Рис. 3. Зависимость состава газовой фазы от щелочности исходного стекла

в течение 2,5—3 часов, после чего плав анализировался. Основные результаты этих исследований сводятся к следующему.

1. При прочих равных условиях отделение фтора в газовую фазу возрастает с ростом кислотности силикатного расплава. Повышение щелочности оказывает обратный эффект (табл. 2).

Таблица 2

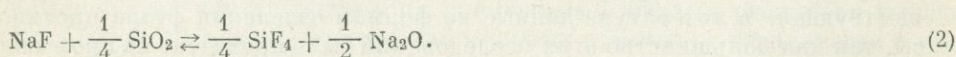
Зависимость улетучивания фтора от кислотности исходного расплава (выдержка 2 часа при температуре 1350° С)

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ в исходном стекле	F в исходном стекле, вес. %	F после опыта, вес. %	Относительная потеря F при варке, вес. %
1,0	10,3	4,8	53,4
1,5	10,3	3,6	65,0
2,0	10,3	2,4	76,6
4,0	10,3	1,0	90,3
6,0	10,3	1,1	89,3

2. При длительном плавлении расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$ фтор удаляется в газовую фазу в виде NaF и SiF_4 , причем для расплавов более щелочных, чем дисиликат натрия, NaF является единственной формой удаления фтора. При дальнейшем повышении кислотности расплавов в газовой фазе увеличивается доля SiF_4 (рис. 3).

3. Состав газовой фазы практически не зависит от формы введения фтора в исходный расплав (в экспериментах фтор вводился в виде NaF и Na_2SiF_6), а определяется главным образом кислотностью расплава.

Полученные закономерности по распределению фтора между газовой фазой и расплавами системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$ могут быть поняты с позиций теории кислотно-основного взаимодействия. Реакция выделения фтора из расплавов изученной системы сводится по существу к упрощенному равновесию:



Согласно концепции кислотно-основного взаимодействия рассматриваемая реакция должна быть сдвинута влево, в сторону образования максимально и минимально-полярных связей, т. е. Si—O (менее основной катион — менее кислотный анион) и Na—F (более основной катион — более кислотный анион). Действительно, расчет изменения свободной энергии этой реакции при различных температурах и $P = 1 \text{ атм}$ показывает, что равновесие резко сдвинуто влево. (Данные для расчета взяты из справочника: Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковск ий. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971):

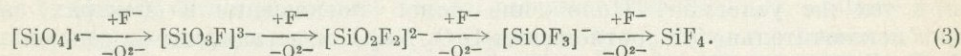
$T^\circ, \text{ К}$	298	1073	1273	1673
$\Delta G, \text{ ккал/моль}$	42,0	33,8	32,4	31,8

Связь фтора с натрием является причиной отделения этого элемента в газовую фазу в виде NaF. Вполне понятно, что направление рассматриваемой реакции является функцией состава. Увеличение активностей SiO_2 и NaF ведет к сдвигу реакции вправо и возрастанию доли SiF_4 в газовой фазе, рост щелочности силикатного расплава (активности Na_2O) вызывает обратный эффект. Необходимо отметить, что изменение коэффициентов активности компонентов в рассматриваемой системе действует в том же направлении. Рост кислотности среды способствует увеличению коэффициента активности фтора как кислотного аниона и удалению его в газовую фазу; возрастание щелочности приводит к падению активности фтора и удержанию его в расплаве.

Если бы причиной удержания фтора в расплаве было образование фторкремнекислородных группировок, то, вполне естественно, кислые расплавы должны были бы удерживать фтор сильнее, чем более щелочные, так как концентрация кремния в кислых расплавах выше. Фактически же, как показывают наши экспериментальные данные, картина обратная.

Выделение SiF_4 из фторидно-силикатных расплавов рассматривается многими авторами как одно из основных доказательств в пользу существования в расплаве кремнефторкислородных группировок, поэтому этот вопрос заслуживает особого внимания. Необходимо отметить, что все экспериментальные данные по выделению SiF_4 из расплавов получены в условиях, когда система открыта по отношению к газовой фазе и SiF_4 постоянно удаляется из сферы реакции, поэтому равновесие (2) все время сдвигается вправо. Несмотря на это, в случае щелочных расплавов не происходит сколько-нибудь заметного выделения SiF_4 , что свидетельствует об отсутствии образования связей Si—F в расплавах повышенной щелочности и, по-видимому, весь фтор в этих расплавах связан с натрием. В расплавах дисиликат (или более щелочной силикат) натрия — фторид натрия SiF_4 не образуется, по-видимому, потому, что вероятность замещения кислорода фтором в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$ резко падает, если хотя бы один из кислородов тетраэдра является немостиковым. Это имеет место в дисиликате натрия, так как именно при этом составе на каждый тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в среднем приходится один немостиковый кислород.

С другой стороны, выделение SiF_4 из кислых фторидно-силикатных расплавов еще не доказывает существования в расплаве устойчивых фторкремнекислородных группировок типа $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$, $[\text{SiO}_2\text{F}_2]^{2-}$ или $[\text{SiOF}_3]^-$, ибо такие группировки могут быть только промежуточной стадией образования молекул SiF_4 , например, по схеме:

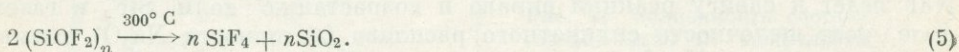


При этом начавшийся процесс замещения ионов кислорода ионами фтора в тетраэдре $[\text{SiO}_4]^{4-}$ продолжается до тех пор, пока не образуется молекула SiF_4 , т. е. до полного замещения ионов кислорода ионами фтора в данном структурном элементе. Вероятной причиной низкой устойчивости смешан-

ных кремнефторкислородных группировок может быть различие межионных расстояний Si — O и Si — F. Средняя длина связей для кремния с мостиковым кислородом составляет 1,62 Å (Воронков, 1961), а расстояние в тетраэдрических группировках SiF₄ только 1,54 Å (Рысс, 1956). Возникающие асимметричные кремнефторкислородные четырехгранники неустойчивы и распадаются до более симметричных тетраэдров [SiO₄]⁴⁻ и SiF₄. Стремление кремния к симметричному анионному окружению хорошо прослеживается на примере фторсилоксанов. Так, октафтортрисилоксан, содержащий в своем составе несимметричные группировки [SiOF₃]⁻, уже при комнатной температуре распадается на SiF₄ и (SiOF₂)_n:



Высокополимерный (SiOF₂)_n, который можно рассматривать как аналог кремнезема, в каждом тетраэдре которого два иона кислорода замещены ионами фтора, в свою очередь распадается при 300° С на SiF₄ и аморфный кремнезем (Рысс, 1956):



Приведенные примеры показывают, что если в группировках [SiO₄]⁴⁻ часть ионов кислорода замещена фтором, то дальнейшая замена протекает относительно легко.

На основании изложенного механизм образования SiF₄ можно представить следующим образом: кислый расплав содержит фрагменты кремнекислородной сетки, которые могут иметь в своем составе некоторое количество не полностью экранированных катионов кремния. Последние могут присоединить анион фтора, при этом образуются четырехгранники [SiO₃F]³⁻, в которых происходит дальнейшая замена кислорода на фтор, пока не образуется молекула SiF₄. В то же время образования SiF₄ в расплавах более щелочных, чем дисиликат натрия, не происходит, так как возникают трудности с присоединением первого иона фтора, ибо из-за кольцевания кремнекислородных анионов в этих расплавах существование группировок с не полностью экранированными катионами кремния маловероятно.

Таким образом, есть все основания полагать, что в кислых расплавах, так же как и в щелочных, подавляющая часть фтора связана с катионами-модификаторами, а не с кремнием.

ИК-спектры фторидносиликатных стекол

Попытки обнаружить связи Si—F в быстро закаленных стеклах системы Na₂O — SiO₂ — NaF прямым структурным методом инфракрасной спектроскопии также не дали положительных результатов. Были исследованы стекла различной кислотности с отношением SiO₂/Na₂O от 1,6 до 8 при содержании NaF от 8 до 16%. Если фтор деполимеризует кремнекислородную сетку стекла, то на ИК-спектрах это отобразится смещением полос поглощения, свойственных кремнекислородным группировкам, в длинноволновую область спектра вследствие уменьшения степени связанности тетраэдров [SiO₄]⁴⁻, как это имеет место в бесфтористых натриево-силикатных стеклах. Если же фтор связан с натрием, то на ИК-спектрах это не отразится, так как NaF в ИК-области спектра неактивен. Полученные ИК-спектры фторсодержащих стекол полностью аналогичны спектрам бесфтористых стекол, снятых при тех же условиях. Положение полос поглощения в спектрах зависит исключительно от соотношения SiO₂/Na₂O и не зависит от содержания NaF. Даже в высококремнеземистых стеклах, где деполимеризующее действие фтора должно было бы проявиться в наибольшей степени, присутствие фторида натрия никак не сказывается на ИК-спектрах. Отмечавшаяся ранее Кумаром (Kumar et al., 1965) полоса поглощения 765 см⁻¹ для фторсодержащего щелочного (Na₂O/SiO₂ = 0,85) натриево-силикатного стекла, по-ви-

димому, связана с кристаллизацией силикатов и не соответствует связи Si—F, как полагает Кумар. Сравнение спектра, приводимого Кумаром, со спектром бесфтористого стекла состава метасиликата натрия, закристаллизованного при 620° С (Инфракрасные спектры..., 1970), показывает их полную идентичность. Учитывая высокую кристаллизационную способность щелочных стекол, которая еще более увеличивается при введении больших количеств фтора, вполне можно предположить, что наблюдавшееся Кумаром изменение спектров связано с кристаллизацией метасиликата натрия.

О влиянии фтора на вязкость силикатных расплавов

Поскольку сильное разжижающее действие фтора на силикатные расплавы связывается большинством авторов (Endell, Strasmann, 1941; Kozakevitch, 1954; Shiraishi, Saito, 1965) с деполимеризующим действием фтора, интересно рассмотреть влияние фтора на вязкость с точки зрения выше изложенных структурных представлений. Детальный анализ существующих экспериментальных данных показывает, что хотя разрушение кремнекислородных мостиков и может быть причиной снижения вязкости фторсодержащих расплавов, однако многие особенности изменения вязкостных свойств не соответствуют этому механизму. В частности неясно, почему наиболее сильное влияние на вязкость оказывают первые небольшие добавки фторидов и почему разжижающее действие фтора мало зависит от кислотности силикатного расплава? К этому можно добавить, что влияние фтора не связано каким-либо стехиометрическим отношением с количеством кремнекислородных мостиков в расплаве. Особенно наглядно эти противоречия проявляются на кривых энергии активации вязкого течения — состав (рис. 4). Энергия активации вязкого течения E_{η} были рассчитаны нами на основании существующих литературных данных по температурным зависимостям вязкости. Из рис. 4 видно, что при добавлении типичного деполимеризатора Na_2O на кривой энергии активации четко фиксируются в виде скачков различные стадии деполимеризации кремнекислородных комплексов: распад протяженной сетки кремнезема до отдельных дискретных анионов, или «айсбергов», по Бокрису

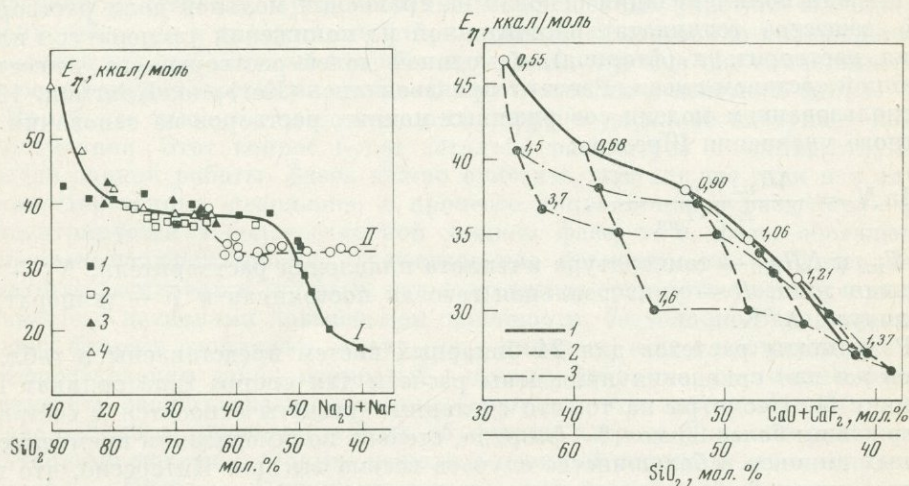


Рис. 4. Энергии активации вязкого течения расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$. I — для бесфтористых расплавов по данным: 1 — Heidkamp, Endell (1936); 2 — Скорняков и др. (1941), 3 — Shartsis et al., (1952), 4 — Bockris et al. (1955). II — для фторсодержащих расплавов по данным Endell, Strasmann (1941)

Рис. 5. Энергии активации вязкого течения расплавов системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$. 1 — бесфтористые расплавы (цифрами обозначено отношение $[\text{CaO}/\text{SiO}_2]$); 2 — фторсодержащие расплавы; 3 — линии равных содержаний фтора (цифрами обозначено содержание фтора, в мол.%)

(Воскрис, 1956), при 12 мол. % Na_2O ; затем постепенное уменьшение размеров этих анионов в интервале 20—45% Na_2O и, наконец, появление в расплаве более простых анионов SiO_4^{4-} при содержании модифицирующего окисла свыше 50%. Принципиально другой характер изменения E_η наблюдается при введении в расплав NaF : значения E_η падают при введении 5—7% фторида, после чего остаются постоянными. Аналогичная картина имеет место в расплавах системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ (рис. 5). Добавление одинакового количества CaF_2 к расплавам различной кислотности дает примерно одинаковые значения энергии активации вязкого течения. Такой ход изменения энергии активации вязкого течения становится понятным, если предположить, что при введении фтора в расплав изменяется механизм вязкого течения. Если в бесфтористых расплавах перемещение единиц течения связано с разрушением кремнекислородных мостиков, то фториды в силу того, что фтор ассоциирует с катионами-модификаторами, образуют ионные прослойки между крупными кремнекислородными агрегатами и последние могут перемещаться относительно друг друга, не разрушаясь. Фториды в этом случае как бы играют роль своеобразной «смазки» между крупными кремнекислородными группировками. Именно поэтому наиболее эффективны первые небольшие добавки фторидов, которые достаточны для изменения механизма вязкого течения, но не в состоянии разрушить достаточное количество кремнекислородных мостиков, необходимое для получения наблюдаемого снижения вязкости.

Таким образом, данные по вязкостным свойствам фторидносиликатных расплавов не противоречат предположению о преимущественной связи фтора с катионами-модификаторами в силикатных расплавах.

О состоянии кремнекислородных анионов в расплавах типа силикат — фторид

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по диаграммам плавкости типа силикат — фторид позволяет сделать оценку степени полимеризации кремнекислородных анионов в этих расплавах. Расчет степени полимеризации основан на сравнении мольной доли растворенного вещества (силиката), рассчитанной из понижения температуры плавления растворителя (фторида), с мольной долей растворенного вещества, заданной составом смеси. Расчеты производились (Когарко, Кривман, 1973) с использованием модели совершенных ионных растворов на основании известного уравнения Шредера:

$$\ln N_i = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T_{\text{пл}} - T)}{R \cdot T \cdot T_{\text{пл}}}, \quad (6)$$

где $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ — температура и теплота плавления растворителя, N_i — его мольная доля, R — универсальная газовая постоянная и T — температура ликвидуса, в °К.

Результаты расчетов для 24 бинарных систем представлены в табл. 3. Здесь же для сравнения приведены расчеты для систем типа силикат I — силикат II. Несмотря на то, что сделанные расчеты относятся к составам, содержащим более 90 мол. % фторида, степень полимеризации кремнекислородных анионов в большинстве случаев весьма высока. Интересно, что при растворении силиката во фториде ассоциированность кремнекислородных тетраэдров даже выше, чем при растворении этого же силиката в другом силикате. Например, для Li_2SiO_3 степень полимеризации во фторидах Li, Na и K меняется от 1,6 до 4—7, тогда как в расплавах мета- и дисиликатов натрия она составляет лишь 0,7 и 0,8, т. е. фтор не обладает каким-либо исключительным действием в смысле деполимеризации силикатных группировок.

Преимущественная связь фтора с катионами повышенной основности наиболее ярко проявляется в ликвационных процессах, которые широко раз-

Таблица 3

Степень полимеризации кремнекислородных анионов в силикатных расплавах

Растворенное вещество	Растворитель							
	LiF	NaF	KF	MgF ₂	CaF ₂	BaF ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Si ₂ O ₅
Li ₂ SiO ₃	1,6	2,6—3,6	4—7	—	—	1,0	0,7	0,8
Na ₂ SiO ₃	0,9	5—7	7	—	—	—	—	6—8
K ₂ SiO ₃	0,6	0,7—1,1	3	—	—	—	0,7—0,8	0,8—0,9
Na ₂ Si ₂ O ₅	—	4—5	—	—	—	—	2	—
CaSiO ₃	1,8	—	—	1,6	2,8—3,0	5	—	—
CaMgSi ₂ O ₆	—	—	—	—	2,6	—	—	—
BaSiO ₃	1,0	—	—	—	—	—	0,65	—
MgSiO ₃	—	—	—	—	1,0	—	—	—
Mg ₂ SiO ₄	—	—	—	0,7	—	—	—	—

виты во фторидно-силикатных расплавах. Способность фтора усиливать тенденцию к несмесимости хорошо иллюстрируется работой Фогеля с соавторами (Vogel et al., 1967), которые показали, что микрогетерогенность, склонность к которой существует в системе Na₂O—SiO₂, заметно усиливается при замене части Na₂O на NaF. Несмесимость усиливается настолько, что на электронно-микроскопических снимках отчетливо обнаруживаются каплеобразные области, богатые кремнеземом в матрице дисиликатного состава, при этом фтор концентрируется в дисиликатной фазе, о чем свидетельствует выпадение кристаллов фторида натрия при охлаждении расплава. Четко выраженная микрогетерогенность существует и во фторсодержащих расплавах более сложного состава (74,4% SiO₂, 4,8% Al₂O₃, 13% Na₂O, 2,7% K₂O, 2,4% CaO, 4% F, вес. %; Hennicke, Salge, 1970). Как показали электронно-микроскопические определения, фтор, так же как и в предыдущем случае, концентрируется в микрофазе, обогащенной катионами-модификаторами (в частности, натрием). Существование ненарушенных участков высококремнеземистой сетки в присутствии фтора доказывает постоянно наблюдавшееся выпадение кристобалита из второй микрофазы, что еще раз свидетельствует о высокой устойчивости связей Si—O по отношению к действию фтора.

При более высоких концентрациях фтора в расплаве наступает полное расслаивание. Этот вопрос будет детально рассмотрен в соответствующем разделе данной работы. Здесь важно отметить, что так же, как и в случае микрогетерогенных расплавов, в процессе ликвационного разделения фтор концентрируется в более основной жидкой фазе, т. е. фазе, обогащенной катионами-модификаторами. Существование несмесимости во фторидно-силикатных расплавах и тот факт, что фтор всегда сосредоточивается в расплаве вместе с катионами повышенной основности, безусловно свидетельствует о связи фтора в расплаве с основными катионами, а не с кремнием.

Сопоставление закономерностей влияния фтора на различные физико-химические свойства расплавов показывает, что эти закономерности значительно полнее и проще могут быть объяснены в предположении связи фтора с катионами-модификаторами, нежели с позиций гипотезы деполимеризации Дитцеля — Бюргера. Причиной, вызывающей ассоциацию фтора с катионами-модификаторами, является резко различный характер связей Me—F и Si—O. Сильногомеополярный характер связей между кремнием и кислородом в отличие от ионных связей Me—F делает сетку кремнезема такой жесткой, что все посторонние ионы располагаются внутри или вокруг пустот кремнеземистой сетки. Таким образом, силикатные расплавы имеют только ограниченную совместимость с другими анионными разновидностями и эти анионы ассоциируют предпочтительно с катионами-модификаторами. Сили-

котно-солевой расплав состоит из двух микрожидкостей: «ионной», включающей катионы-модификаторы, немостиковый кислород и солевые анионы, в нашем случае анионы фтора, и «гомеополярной», представленной крупными кремнекислородными группировками. Размеры неоднородных по составу областей могут колебаться в широких пределах, от десятков ангстрем до полного расслаивания, в зависимости от состава расплава. Ассоциация фтора с катионами-модификаторами выгодна и с энергетической точки зрения, так как такое сочетание ионов в расплаве соответствует минимуму свободной энергии системы, о чем свидетельствуют высокие положительные значения свободных энергий реакций типа (2).

Таким образом, модель структуры фторидно-силикатных расплавов, предполагающая преимущественную связь фтора с катионами-модификаторами, подтверждается как экспериментально, так и теоретически, тогда как близость ионных радиусов кислорода и фтора, которая является основной теоретической предпосылкой гипотезы деполимеризации Дитцеля — Бюргера, оказывается недостаточной для предположения о замещении ионов кислорода ионами фтора в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с возникновением устойчивых фторкремнекислородных группировок.

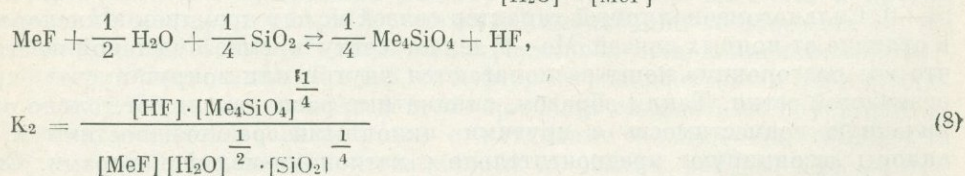
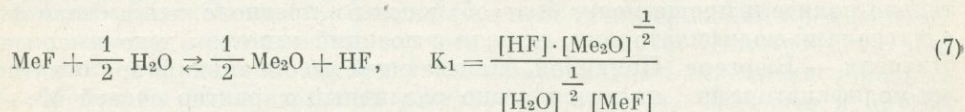
Преимущественная связь фтора с катионами повышенной основности в значительной мере определяет особенности геохимии этого элемента в природных магматических расплавах. Само собой разумеется, что результаты исследований «сухих» фторидно-силикатных расплавов должны применяться с большой осторожностью при рассмотрении природных магматических процессов, где вследствие присутствия воды всегда необходимо считаться с возможностью гидролиза фторидов и появления такого легкоподвижного соединения, как HF. Тем не менее рассмотренные в настоящем разделе общие закономерности поведения фтора, вытекающие из особенностей его структурного положения, могут быть использованы при обсуждении геохимии фтора в различных магматических процессах.

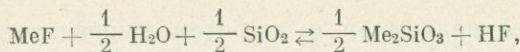
ФТОР В ПРИРОДНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Участие фтора в газовых равновесиях

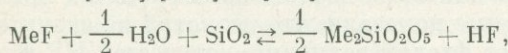
Преимущественная связь фтора с катионами повышенной основности в силикатных расплавах и вследствие этого резкое понижение коэффициентов активности фтора в расплавах с повышением их щелочности вызывает ряд особенностей в газовых равновесиях, протекающих в магматической системе с участием фтора.

Условия отделения фтора в магматическую газовую фазу, помимо T и P , являются функцией химического состава магматического расплава. Мы попытались установить связь между содержанием галоидных соединений в газовой фазе и химическим составом конденсированных фаз, находящихся в равновесии с ней (Кюгарко, Рябчиков, 1961). Эти расчеты не претендуют на строгое количественное описание сложных пригодных процессов. Однако они позволяют выяснить общую направленность смещения равновесий под влиянием изменения состава магмы. Были рассчитаны константы равновесия при $T = 1000^\circ \text{K}$ и $P = 1-1000 \text{ атм}$ следующих типов реакций:





$$K_3 = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{Me}_2\text{SiO}_3]^{\frac{1}{2}}}{[\text{MeF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{SiO}_2]^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$



$$K_4 = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{Me}_2\text{Si}_2\text{O}_5]^{\frac{1}{2}}}{[\text{MeF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{SiO}_2]} \quad (10)$$

с участием H_2O и HF как основных компонентов магматической газовой фазы; Me — различные породообразующие элементы (K , Na , Ca , Mg и т. д.), K — константы равновесия реакций, величины в квадратных скобках представляют собой активности компонентов в соответствующих фазах. При этом для H_2O , HF , HCl активности берутся в газовой фазе, а для остальных соединений в конденсированных фазах — в расплаве или кристаллической фазе. Константы равновесий при общем давлении $P = 1 \text{ атм}$ и различных температурах были вычислены по уравнениям:

$$\lg K = -\Delta G/RT \quad \text{и} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (11)$$

где ΔG — свободная энергия Гиббса. Расчет этих равновесий (рис. 6) показал, что увеличение кислотности расплава, как за счет замены катионов на

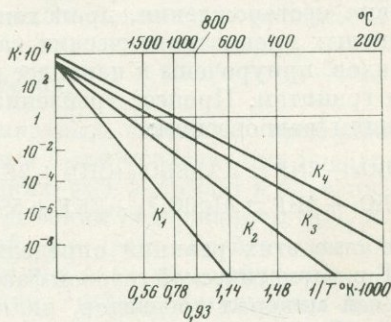
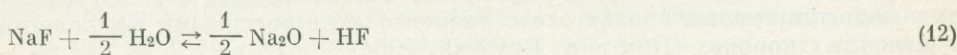


Рис. 6. Зависимость констант равновесия реакций (7—10) от температуры

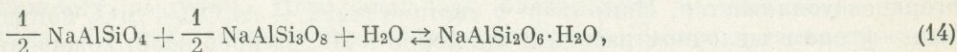
более электроотрицательные, так и за счет увеличения содержания SiO_2 в расплаве, ведет к заметному выходу фторидов в газовую фазу. Эти расчеты полностью согласуются с полученными нами экспериментальными данными по летучести фтора из расплавов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$, исследованной в сухих условиях, где мольная доля NaF в газовой фазе закономерно возрастает с ростом в расплаве отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (табл. 2).

Представляло интерес количественно оценить активность HF в ходе кристаллизации щелочных пород. Была рассчитана летучесть HF для магматической газовой фазы Ловозерского массива с помощью метода, основанного на анализе природных минеральных парагенезисов (Когарко, 1970). Для расчета летучести HF была использована реакция:



$$\lg f(\text{HF})_t = -\frac{\Delta G_t}{2,302RT} - \frac{1}{2} \lg [\text{Na}_2\text{O}]_t + \frac{1}{2} \lg f(\text{H}_2\text{O})_t. \quad (13)$$

Активность воды рассчитывалась из константы трехминерального равновесия



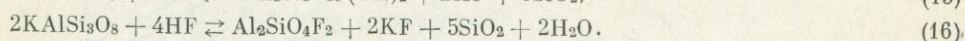
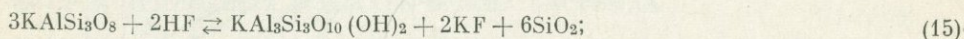
так как парагенезис нефелина с анальцимом и альбитом широко развит в агпайтовых нефелиновых сиенитах. Активность Na_2O рассчитывалась из полученных нами экспериментальных данных (Евтюхина и др., 1967) по предложенному нами методу (Югарко, 1970) оценки активностей в твердофазовых минеральных ассоциациях щелочных пород. Активность NaF была принята равной 1, так как в агпайтовых нефелиновых сиенитах присутствует виллиомит. Полученные данные показали, что несмотря на значительную обогащенность щелочных пород фтором величины летучестей HF в равновесной газовой фазе этих пород, в отличие от газовой фазы кислых пород, чрезвычайно низки (табл. 4).

Таблица 4

Термодинамическая фугитивность HF в газовой фазе агпайтовых нефелиновых сиенитов

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg f(\text{HF})$
300	-4,88
400	-3,26
525	-1,72

Эти закономерности подтверждаются и геологическими наблюдениями. Грейзеновые месторождения, происхождение которых связывают с деятельностью кислых пневматолитических газов, содержащих высокие концентрации фторидов, приурочены к наиболее кислым изверженным породам — аляскитовым гранитам. Процесс грейзенизации в самых общих чертах сводится к следующим равновесиям:



Протекание этих реакций определяется активностью кислот и, в частности, HF в магматической газовой фазе. Существует точка зрения, что топаз, характерный минерал грейзенов, является показателем высокой кислотности среды (Червинский, 1903). Экспериментальные исследования (Hemley, 1959) показали, что возникновение кварц-мусковитового комплекса за счет ортоклаза наблюдается при значительном росте кислотности минералообразующей среды. Для щелочных пород процессы грейзенизации нехарактерны, несмотря на высокую концентрацию летучих компонентов и в первую очередь фтора. По-видимому, с этим же связана редкость явлений постмагматического оруденения пневматолитового типа в пересыщенных щелочами породах, которые к тому же недосыщены кремнекислотой (например, Ловозерский щелочной массив). Все редкометальное оруденение таких пород имеет типично магматический характер. Накопление летучих компонентов в щелочном расплаве, а не в газовой фазе приводит к параллелизму в поведении фтора и других «нелетучих» литофильных элементов, что отражается в тесных корреляционных связях этого элемента с петрогенными компонентами в щелочных породах (Югарко, Гуляева, 1964).

Гораздо более высокая растворимость летучих фторидов в силикатных расплавах, обогащенных щелочами, видна на примере фторидно-силикатных систем с явлениями расслоения. Как уже отмечалось выше, концентрация фтора всегда значительно выше в более щелочном из ликвидирующих расплавах. При переходе к системам с более щелочными катионами разделение фторидов усиливается. Например, в системе $\text{MgF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ концентрация фтора в щелочном расплаве примерно в 26 раз превышает содержание

его в кислом, в системе $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в 40 раз и в системе $\text{SrF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в 45 раз. (При этом в каждом случае в составе кислого расплава было около 2% фторида металла.) Расчеты велись по данным Э. П. Ершовой и А. И. Ольшанского (Ершова, 1958). Учитывая, что активности ионов фтора в находящихся в равновесии жидкостях должны быть равны, можно сделать вывод, что в щелочных расплавах коэффициент активности этих ионов должен быть значительно ниже, чем в кислых, и, следовательно, при прочих равных условиях концентрации выше.

Зависимость растворимости фтора от щелочности силикатных расплавов находит свое отражение в распределении этого элемента в изверженных горных породах. Данные по геохимии щелочных пород свидетельствуют о значительном обогащении их летучими составляющими. Из всех типов горных пород сиениты и нефелиновые сиениты характеризуются самыми высокими содержаниями фтора (Turekian, Wedepohle, 1961), достигающими в агпайтовых нефелиновых сиенитах 0,14—0,2% (Когарко, 1964). Накопление фтора в щелочных породах связано, во-первых, с тем, что они возникают на заключительных стадиях кристаллизационной дифференциации обычных магм; во-вторых, в любых процессах, ведущих к формированию щелочных пород, по всей вероятности, осуществлялись равновесия типа кристалл — жидкость — газовая фаза. Возникающие щелочные расплавы, обладающие высокой способностью к поглощению фтора, как бы «экстрагировали» его из других фаз, находящихся в равновесии с ними.

Таким образом, значительное понижение активностей фторидов с увеличением щелочности силикатных расплавов, во-первых, препятствует отделению фтора в газовую фазу и, во-вторых, обуславливает совместную миграцию щелочей и фтора в различных геологических процессах.

Роль фтора в ликвационных процессах

Явления несмесимости в окисно-силикатных системах, приближающихся по составу к природным магмам, впервые были исследованы Грейгом (Greig, 1927). Он показал, что поле двух жидких фаз занимает в изученных системах ограниченную область составов с высоким содержанием SiO_2 и низкими концентрациями глинозема и щелочей. Согласно Грейгу, даже наиболее кислые из изверженных пород попадают вне указанных областей расслоения. Это тем более верно для щелочных магм, сильно обогащенных щелочами и глиноземом. Введение в силикатные системы фтора существенно расширяет границы полей несмесимости. Расслоение возникает как следствие протекания обменных реакций типа (2), в результате которых фтор связывается с основными катионами, а кремний с кислородом. Возникают два расплава: существенно силикатный с преобладанием ковалентных связей и солеобразующий с ионными связями. Э. П. Ершова и Я. И. Ольшанский установили значительное расширение областей расслоения вследствие замещения кислорода на фтор в системах типа $\text{MeO} - \text{MeF}_2 - \text{SiO}_2$, $\text{Me}_2\text{O} - \text{MeF}_2 - \text{SiO}_2$ и т. д. (Ершова, 1957, 1962; Ершова, Ольшанский, 1957, 1958). Они, однако, отмечают отсутствие несмесимости в системах $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Нами было показано, что совместное присутствие в расплаве Na, Al, Si, O и F может привести к появлению двух несмешивающихся расплавов (Когарко, 1967). Это поле расслоения (рис. 7) включает петрологически важные разрезы: нефелин — виллиомит, нефелин — криолит, альбит — криолит, кремнезем — криолит.

Система нефелин — виллиомит была исследована нами более детально (Когарко, Кригман, 1970), так как она представляет интерес для выяснения особенностей кристаллизации агпайтовых нефелиновых сиенитов, содержащих фторид натрия. Система изучалась закалочным методом в запаянных платиновых ампулах. Использовалась электропечь с платино-родиевым нагревателем и автоматическим терморегулятором. Точность измерения температуры $\pm 2^\circ$. Выдержки при постоянной температуре варьировали от 5 до

350 часов в зависимости от состава шихты и температуры опыта. Результаты экспериментальных исследований обобщены на диаграмме состояния (рис. 8). На диаграмме выделяются 7 областей. Поле *I* характеризуется двухфазовым равновесием расплав — кристаллы. Твердая фаза представлена нефелином, выше 1248° С — карнегиитом. Область *II* — поле единого расплава. Расплавы области *III* при закалке дают микронеоднородное стекло. По-видимому, область *III* не является самостоятельным фазовым полем, наблюдаемая неоднородность закаленных препаратов имеет флуктуационное происхождение и характеризует предликвационное состояние системы. Микронеоднородные расплавы поля *III* постепенно переходят в двухфазовые расплавы поля *IV* — области сосуществования несмешивающихся жидкостей. Анализ сосуществующих расплавов показал, что составы их не лежат в плоскости разреза нефелин — фторид натрия. Небинарность системы приводит к появлению поля *V* — трехфазового равновесия. Кристаллы нефелина находятся в равновесии с двумя несмешивающимися расплавами. Область *VI* — поле единого фторидного расплава. Поле *VII* — равновесие нефелина с фторидным расплавом.

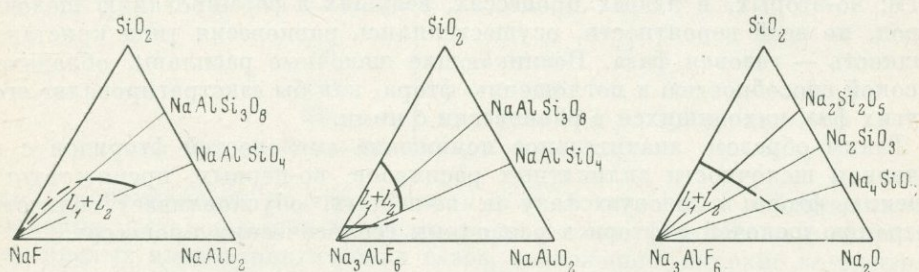


Рис. 7. Границы области расслоения в частных разрезах системы Na, Al, Si || O, F при температуре 1200° С

Одной из главных особенностей исследованной системы является наличие широкой области расслоения на ветви кристаллизации алюмосиликата. Одна из жидкостей представляет собой почти чистый расплав фторида натрия, другая — алюмосиликатный расплав, способный растворять заметные количества фтора. В процессе кристаллизации щелочных пород происходило непрерывное возрастание концентрации фтора в остаточной жидкости, так как этот элемент почти не входит в решетки ранее выделяющихся породообразующих минералов. По нашим расчетам, в некоторых виллиомитсодержащих фойяитах Ловозерского щелочного массива концентрация NaF в остаточном расплаве могла достичь 30 вес.%. Такая высокая концентрация фтора приводила к значительному снижению температуры кристаллизации нефелиновых сиенитов. Из диаграммы плавкости (см. рис. 8) видно, что температура плавления нефелина понижается на 460° при добавлении 25% фторида натрия.

Наличие на диаграмме состояния нефелин — виллиомит области расслоения и трехфазового равновесия с несмешивающимися жидкостями указывает на возможность ликвационного отделения на поздних стадиях формирования агпайтовых нефелиновых сиенитов фторидного расплава. Неравномерное гнездообразное распределение виллиомита в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива позволяет предположить, что этот минерал мог выделяться из самостоятельной жидкости, обогащенной фторидом натрия. Вследствие отрицательного температурного коэффициента растворимости в области высоких температур виллиомит устойчив с водой в магматическом и высокотемпературном гидротермальном процессах. Исследования фазовых равновесий в ходе плавления агпайтовых нефелиновых сиенитов Ловозерского и Илимауссацкого щелочных массивов показали наличие несмесимости в фойяи-

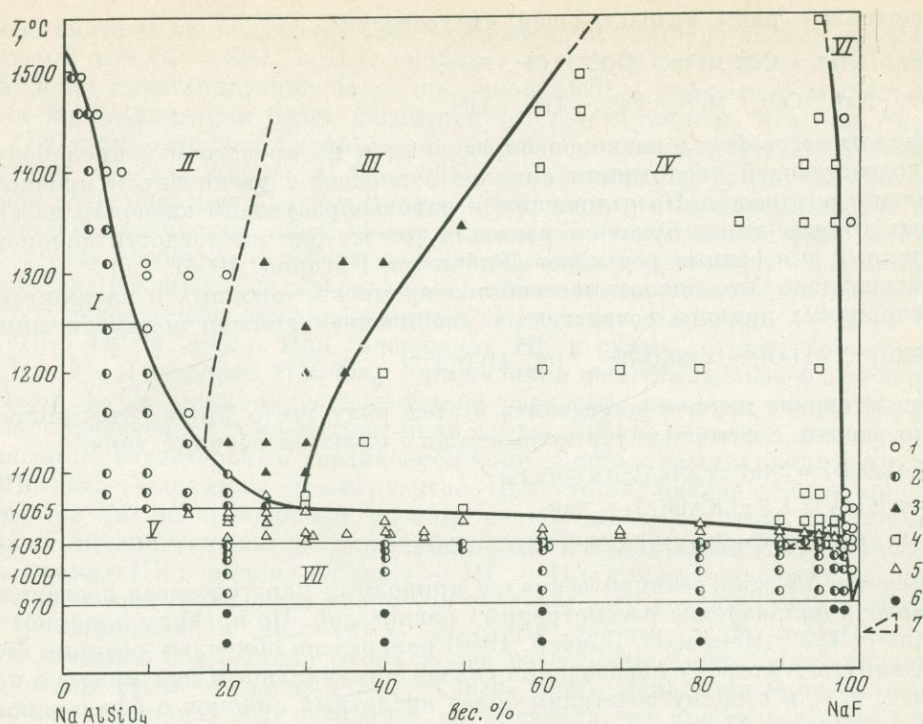


Рис. 8. Диаграмма состояния системы нефелин — фторид натрия

1 — расплав; 2 — равновесие кристалл — жидкость; 3 — микронеоднородный расплав; 4 — ликвация; 5 — трехфазовое равновесие; 6 — ниже солидуса; 7 — предположительное поле фазы X

тах и лунявритах, содержащих виллиомит, в интервалах температур 700—725° С (Kogarko et al., в печати).

Необходимо подчеркнуть, что возникновение явлений расслоения в щелочных породах обуславливается сохранением летучих соединений (и в первую очередь фтора) в магматическом расплаве, а не в газовой фазе. Таким образом, на самых поздних стадиях кристаллизации щелочных пород в условиях значительного накопления летучих компонентов появляются реальные условия для возникновения несмесимости.

Фтор как кислый минерализатор в природных системах

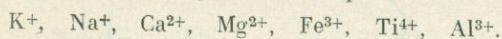
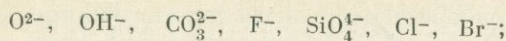
Преимущественная связь фтора с катионами повышенной основности ведет к тому, что при добавлении фтора в систему происходит связывание щелочных (основных) катионов в ионных группировках, что в свою очередь влечет за собой увеличение коэффициентов активностей окислов слабых оснований (в частности, кремнезема). В этом смысле фтор ведет себя в расплаве как кислый минерализатор.

Растворение фтора в природных силикатных расплавах может быть выражено схемой:



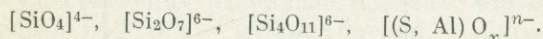
при этом в анионной части силикатного расплава O^{2-} замещается на F^{-} и OH^{-} , что влечет за собой общее возрастание кислотности системы. Согласно концепции кислотно-основного взаимодействия, основанной на теории безводородных кислот, все анионы и катионы расплавов и растворов можно расположить

в монотонные ряды возрастающей кислотности:

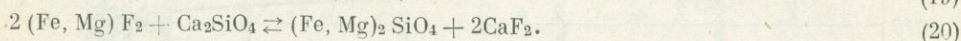
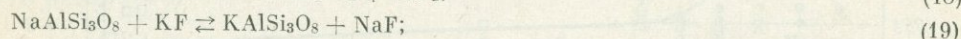


Кислотные свойства катионов определяются их сродством к кислороду. Ряд возрастающей кислотности анионов совпадает с увеличением прочности связи с водородом. По отношению к породообразующим катионам изверженных горных пород будет сохраняться тот же ряд кислотности анионов, выведенный для водных растворов (Рябчиков, Когарко, 1963).

Установлено, что кислотные свойства кремнекислородных и алюмокремнекислородных анионов возрастают с увеличением степени полимеризации:



Представляет интерес определить в этом ряду место фтора. Этот вопрос можно решить с помощью термодимических расчетов реакций типа:



Расчеты ΔG этих реакций и анализ природных парагенезисов позволили установить направление рассмотренных равновесий. По правилу полярности (Ramberg, 1952; Некрасов, Бочвар, 1940) равновесия обменных реакций всегда сдвинуты в сторону образования связей минимально- и максимально полярных, т. е. в сторону сочетания более кислотных анионов с более основными катионами. Учитывая это, можно сделать вывод о том, что кислотность аниона фтора превышает кислотные свойства аниона $[SiO_4]^{4-}$, но ниже, чем аниона $[(Si, Al)_x O_x]^{n-}$.

Применение правила полярности объясняет смену минералов концентратов фтора в зависимости от химического состава щелочных пород. В щелочных породах, где $\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3} < 1$, натрий и калий, как наиболее сильные основания полностью расходуются на нефелин и калиевый полевой шпат. Анион F^- связывается с кальцием, как наиболее сильным основанием после K и Na , образуются флюорит, апатит. В пересыщенных щелочами породах, где $\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3} > 1$, калий, являясь более сильным основанием, целиком удерживается в полевых шпатах. Часть натрия, избыточная по отношению к алюминию, может соединяться с фтором с образованием виллиомита, щелочного амфибола и т. п. Таким образом, фторсодержащие минеральные парагенезисы являются функцией щелочности пород.

По сравнению с ионом O^{2-} , единственным простым анионом силикатных расплавов, фтор является более кислотным и введение его в расплав вызывает рост кислотности системы. На основании выводов из теории кислотно-основного взаимодействия и анализа диаграмм плавкости силикатных систем Д. С. Коряжский (1960) установил, что увеличение кислотности систем приводит к возрастанию коэффициентов активностей всех кислотных компонентов и понижению активностей всех оснований, причем тем большему, чем выше их основные свойства, например катионов в менее окисленных формах по сравнению с более окисленными. Увеличение содержания фтора в силикатном расплаве, повышающее его кислотность, должно способствовать расширению полей кристаллизации более кислотных фаз. На эту особенность фтора обратил внимание Н. Ниггли (1946). По его мнению, летучие в силикатных расплавах образуют кислотные анионы, активно взаимодействующие с катионной частью расплава. В результате этого имеют место перегруппировки в кремнекислородных комплексах и возникают более полимеризованные кислотные радикалы; происходит «силификация» кремнекислородного остова. Слабокислотный характер воды отчетливо проявляется в ряде вод-

но-силикатных систем. Например, увеличение потенциала воды в расплавах систем $KAlSi_2O_6 - SiO_2 - H_2O$ приводит к такому значительному сокращению поля кристаллизации более щелочной фазы — лейцита и возрастанию поля кристаллизации более кислотной фазы — ортоклаза, что при $P_{H_2O} = 2700 \text{ атм}$ ортоклаз начинает плавиться инконгруэнтно. Исследование системы $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ в условиях различного давления паров воды показало (Tuttle, Bowen, 1958), что с ростом давления H_2O наблюдается расширение полей кристаллизации более кислотной фазы — кварца за счет альбита и альбита за счет нефелина. Растворение в силикатных расплавах HF вызывает еще большее увеличение кислотности. Это подтверждается экспериментальными данными по системе $NaAlSi_3O_8 - HF - H_2O$ (Wyllie, Tuttle, 1961). При содержании HF в сумме летучих компонентов больше 5% и давлении 2750 атм (при наличии избытка газовой фазы) первой твердой фазой, кристаллизующейся из расплава, является кварц и лишь ниже определенной температуры появляется альбит. Вероятно, это объясняется таким значительным увеличением поля кристаллизации кварца, что альбит начинает плавиться инконгруэнтно. Присутствие кварца в числе кристаллических фаз после того, как расплав полностью расходуется, свидетельствует об инконгруэнтном растворении альбита в присутствии HF . Увеличение содержания HF в системе «гранит» — $HF - H_2O$ также приводит к расширению поля кристаллизации кварца за счет полевых шпатов (Wyllie, Tuttle, 1961; Анфилов и др., 1973). В сухой системе $MgF_2 - MgO - SiO_2$ с увеличением содержания фтора также расширяется поле кристаллизации кислотной фазы — кварца (Hinz, Kunth, 1960). Используя ионную модель Темкина для силикатных расплавов, мы показали, что при возрастании в расплавах систем $CaF_2 - CaO - SiO_2$ и $MgF_2 - MgO - SiO_2$ отношение F^-/O^{2-} коэффициент активности SiO_2 увеличивается в несколько раз (Когарко, Кригман, 1973). Все эти факторы находятся в полном соответствии с данными по структурному положению фтора в силикатных расплавах. Введение фтора в систему приводит к связыванию в группировки щелочных катионов, что в свою очередь влечет за собой увеличение коэффициентов активностей окислов слабых оснований (кремнезем и др.).

Накопление летучих компонентов в ходе кристаллизации щелочных пород может привести к заметному подкислению силикатного расплава. Например, в некоторых породах Ловозерского щелочного массива, по нашим расчетам, атомное отношение F^-/O^{2-} в остаточной жидкости возросло в 7 раз (Когарко, 1964). Это приводило к повышению активности SiO_2 и способствовало протеканию реакций замещения менее насыщенных кремнекислотой минералов более насыщенными. К этой стадии минералообразования приурочены процессы развития альбита и анальцита по нефелину, арфведсонита по эгирину и др. Высокие содержания фтора и хлора в некоторых породах Ловозерского массива вызвали отклонение от агаитового порядка выделения минералов: в этих случаях ильменит, энigmatит и минералы, обогащенные слабыми основаниями, выделялись раньше нефелина и калиевого полевого шпата (Волков, и др., 1961).

В ходе формирования пород Ловозерского массива летучие компоненты оказывали влияние на окислительно-восстановительные равновесия. Равновесия окислительно-восстановительных реакций определяются в первую очередь температурой и парциальным давлением кислорода. Однако рост кислотности среды при прочих равных условиях может вызвать увеличение коэффициентов активности окисленных форм и приводить к возрастанию концентраций ионов в менее окисленном состоянии, например, закисного железа относительно окисного. Во многих породах Ловозерского массива отмечается корреляция между содержанием фтора и FeO/Fe_2O_3 . По всей вероятности, генезис амфиболовых лувяритов Ловозерского и Илимассакского массивов, содержащих высокие концентрации закисного железа, связан с воздействием фторидов. Возникновение этих пород за счет резкого падения парциального давления кислорода, по нашему мнению, является маловероятным,

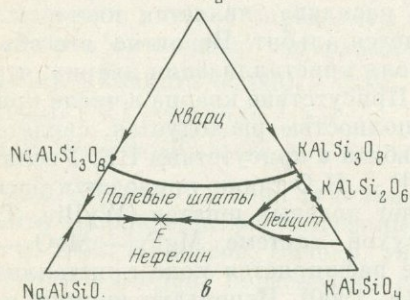
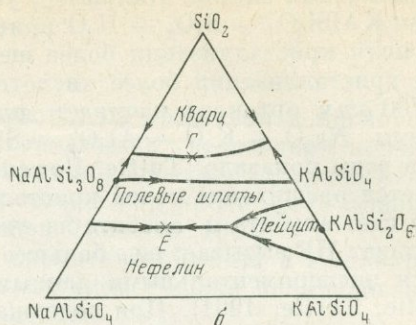
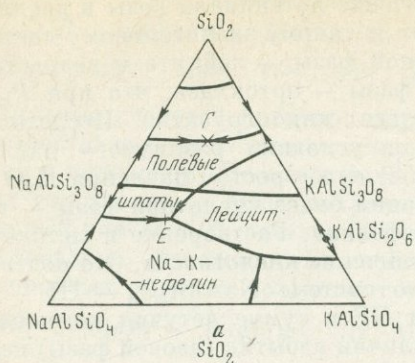


Рис. 9. Схематическое изображение диаграммы плавкости нефелин — калиофилит — кварц при различных потенциалах летучих компонентов

a — сухая система; *б* — при средних потенциалах; *в* — при высоких потенциалах

так как наблюдаются постепенные переходы между эгириновыми и амфиболовыми луэвритами, а иногда шпировое расположение амфиболовых луэвритов в эгириновых.

Таким образом, наиболее сильно действие летучих компонентов и, в частности фтора, проявилось на поздних стадиях кристаллизации щелочных пород, когда концентрации летучих особенно велики. Химическая роль фтора в щелочных расплавах, благодаря особенностям его структурного положения, сводится к повышению кислотных свойств расплавов, их «силификации», и возрастанию активностей слабых оснований относительно сильных.

Влияние летучих компонентов, растворенных в магме, на формирование определенных типов изверженных пород было рассмотрено Д. С. Коржинским (1959). По нашему мнению, процессы кристаллизационной дифференциации, протекающие в условиях высокого потенциала фтора, могут приводить к образованию пород щелочного ряда. Многие исследователи обсуждали вопрос, может ли гранитная магма в ходе фракционной кристаллизации дать остаток, отвечающий щелочной магме? Данные по системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ (Schairer, Bowen, 1935) позволяют ответить на этот вопрос отрицательно: расплавы, лежащие в фазовом треугольнике $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ в ходе фракционной кристаллизации в «сухой» системе приводят в точку *Г*, отвечающую по составу упрощенному граниту (рис. 9). Эти составы отделены от точки конечной кристаллизации более щелочных расплавов *Е* (упрощенный нефелиновый сиенит) областью максимумов температур на соединительной линии $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$, которую Шенд назвал «барьером Боуэна — Шейрера». Повышение потенциала кислотных летучих компонентов должно смещать котектические линии в область более щелочных составов (см. рис. 9, *a*, *б*, *в*), что может привести, как показали опыты Уилли и Татла (Wyllie, Tuttle, 1961), к превращению линии совместной кристаллизации кварца и полевых шпатов из эвтектической в перетектическую, т. е. к инконгруентному плавлению полевых шпатов. В последнем случае соединительная линия ортоклаза — альбит перестает быть температурным барьером и любой расплав данной системы в ходе фракционной кристаллизации достигнет точки *Е* (упрощенный нефелиновый сиенит). Зна-

чительное расширение поля кристаллизации кварца приводит к «десилификации» расплава на поздних стадиях процесса дифференциации.

Фактический материал по диаграммам плавкости многокомпонентных систем показывает, что основная магма может, выделяя мафические компоненты, достигать в ходе фракционной кристаллизации составов, близких к системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$. Если такая фракционная кристаллизация будет происходить в условиях повышенного потенциала кислых летучих компонентов, то расширение поля кристаллизации пироксена (более кислая кристаллическая фаза) за счет оливина может привести к значительной «десилификации» остаточного расплава. Если потенциалы летучих компонентов будут настолько велики, что вместо пироксенов будут кристаллизоваться амфиболы, «десилификация» остаточных расплавов будет происходить еще в большей степени.

Таким образом, увеличение содержания фтора в магме сопровождается существенной структурной перестройкой силикатного расплава. Возникает микрогетерогенность за счет протекания обменных реакций типа (2), которая вызывает увеличение коэффициентов активностей кислотных компонентов. Фракционная кристаллизация в условиях высоких потенциалов летучих компонентов приводит к появлению щелочной магмы в качестве остаточного продукта за счет расширения полей кристаллизации более кислых кристаллических фаз. Причиной возникновения щелочной магмы могут явиться также и другие процессы, происходящие в условиях повышенного потенциала кислых летучих компонентов, например, селективное плавление.

ЛИТЕРАТУРА

- Анфилогов В. Н., Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Фазовые отношения при взаимодействии гранита с фторидом натрия при давлении паров H_2O 1000 кг/см^2 . — Геохимия, 1973, № 1.
- Волков В. П., Поляков А. И., Караханова М. И., Воронина Л. П. Петрохимические особенности и ассоциации аксессуарных минералов нефелиновых сиенитов дифференцированного комплекса Ловозерского массива. — Геохимия, 1961, № 8.
- Воронков М. Г. О межатомных расстояниях и природе связей в силикатах. — Докл. АН СССР, 1961, 138, № 1.
- Естюхина И. А., Когарко Л. Н., Кунин Л. Л., Малкин В. И., Рудченко Л. Н. Кислотно-основные свойства некоторых алюмосиликатных расплавов упрощенных аналогов горных пород. — Докл. АН СССР, 1967, 175, № 6.
- Ершова З. П. Равновесие несмешивающихся жидкостей в системах типа $\text{MeF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. — Геохимия, 1957, № 4.
- Ершова З. П. Некоторые закономерности явлений расслоения во фторсиликатных расплавах. — Труды VI совещания по эксп. и техн. минерал. и петрогр. Изд-во АН СССР, 1962.
- Ершова З. П., Ольшанский Я. И. Равновесие несмешивающихся жидкостей в системах типа $\text{MeF}_2 - \text{MeO} - \text{SiO}_2$. — Геохимия, 1957, № 3.
- Ершова З. П., Ольшанский Я. И. Равновесие двух жидких фаз во фтор-силикатных системах, содержащих щелочные металлы. — Геохимия, 1958, № 2.
- Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Под ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской. Л., Изд-во «Химия», 1970.
- Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. Изд-во «Наука», 1971.
- Когарко Л. Н. Геохимия фтора в щелочных массивах на примере Ловозерского массива. — Геохимия, 1964, № 2.
- Когарко Л. Н. Область расслоения в расплавах системы $\text{Si}, \text{Al}, \text{Na}, \text{O}, \text{F}$. — Докл. АН СССР, 1967, 176, № 4.
- Когарко Л. Н. Термодинамические активности компонентов агпайтовых нефелиновых сиенитов и их использование для решения задач геохимии. — Геохимия, 1970, № 4.
- Когарко Л. Н., Гуляева Л. А. Геохимия галогенов в щелочных породах на примере Ловозерского массива (Кольский полуостров). — Геохимия, 1964, № 8.
- Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Фазовые равновесия в системе нефелин — фторид натрия. — Геохимия, 1970, № 2.
- Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Структурное положение фтора в силикатных расплавах (по данным диаграмм плавкости). — Геохимия, 1973, № 3.
- Когарко Л. Н., Кригман Л. Д., Шарудило Н. С. Экспериментальные исследования влияния щелочности силикатных расплавов на отделение фтора в газовую фазу. — Геохимия, 1968, № 8.

- Когарко Л. Н., Рябчиков И. Д.* Содержание галлоидных соединений в газовой фазе в зависимости от химизма магматического расплава. — *Геохимия*, 1961, № 12.
- Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. — *Докл. АН СССР*, 1959, 128, № 2.
- Коржинский Д. С.* Кислотность — щелочность магматических и послемагматических процессов. — В сб. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». — *Госгеолтехиздат*, 1960.
- Кригман Л. Д.* Некоторые свойства фторидно-силикатных расплавов. — *Изв. АН СССР, серия Неорганич. материалы*, 1970, № 10.
- Некрасов Б. В., Бочвар Д. А.* Свойства ионов. IV. Ионные радиусы и обменные реакции щелочных галлоидов. — *Журнал общей химии*, 1940, № 13.
- Ниггли П.* Магма и ее продукты. *Госгеолтехиздат*, 1946.
- Рабинович Э. М.* О поведении фтора в силикатных стеклах. — *Изв. АН СССР, серия Неорг. материалы*, 1967, № 5.
- Рысс И. Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. *Госхимиздат*, 1956.
- Рябчиков И. Д., Когарко Л. Н.* Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава. — *Геохимия*, 1963, № 3.
- Скорняков М. М., Кузнецов А. Л., Евстропьев К. С.* Вязкость системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{SiO}_2$ в расплавленном состоянии. — *Ж. физ. химии*, 1941, № 2.
- Сильвестрович С. И., Рабинович Э. М.* Стекловидно-кристаллические материалы. — *Ж. Всес. хим. об-ва*, 1960, № 5.
- Фиалков Ю. А.* Двойные жидкие системы. Киев, 1969.
- Щербина В. В.* О форме нахождения химических элементов в магматическом расплаве. — В сб. «Вопросы петрографии и минералогии», т. I. Изд-во АН СССР, 1953.
- Bockris J. O'M., Makensie J. D., Kitchener J. A.* Viscous flow in silica and binary liquid silicates. — *Trans. Farad. Soc.*, 1955, 51, N 12.
- Bockris J. O'M., Tomblinson J. W., White J. L.* The structure of the liquid silicates: partial molar volumes and expansivities. — *Trans. Farad. Soc.*, 1956, 52, N 3.
- Buerger M. G.* The structural nature of the mineralizer action of fluorine and hydroxyl. — *Amer. Min.*, 1948, 33, N 11—12.
- Dietzel A.* Structurechemie des Glases. — *Naturwiss.*, 1941, 29.
- Endell K., Strassmann W.* Über den Einfluß von Oxiden, Fluoriden, Chloriden und Sulfiden auf die Temperatur — Viskositäts — Beziehungen von Natriumsilikatschmelzen. — *Glastechn. Ber.*, 1941, 19, H. 9-10.
- Greig J. M.* Immisibiliti in silicate melts. — *Amer. J. Sci.*, 1927, 13, N 5.
- Heidtkamp G., Endell K.* Die Viskosität von $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ — Schmelzen. — *Glastechn. Ber.*, 1936, 14, H. 2.
- Hemley J. J.* Some mineralogical equilibria in the System $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — *Amer. J. Sci.*, 1959, 257.
- Hennicke H. W., Salge H.* Untersuchungen zum Trübungsmechanismus von Fluoropackglas. — *Glastechn. Ber.*, 1970, 43, H. 4.
- Hinz W., Kunth P.* — O. Phase equilibrium data for the system $\text{MgO} - \text{MgF}_2 - \text{SiO}_2$. — *Amer. Min.*, 1960, 45, N 11.
- Kogarko L. N., Sorensen H., Hansen R.* Liquid immisibiliti im the prozess of crystallization of alkaline magmes. — *Med. Grönland (in press)*.
- Kozakevitch P.* Sur la viscosite des laitier de hauts fourneaux. — *Rev. Metallurgie*, 1954, 51, N 8.
- Kumar D., Ward R. G., Williams D. J.* Infra-red absorption of some solid silicates and phosphates with and without fluoride additions. — *Trans. Farad. Soc.*, 1965, 61, N 9.
- Poch W.* Eigenschaften und Aufbau von $\text{NaF} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Gläsern}$. — *Glastechn. Ber.*, 1967, 40, N 7.
- Ramberg H. S.* Chemical bonds and distribution of cations in silicates. — *J. Geol.*, 1952, 60, N 4.
- Rothwell G.* The crystalline phase in fluoride opal glasses. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1956, 39.
- Schairer G. F., Bowen H. L.*, Preliminary report on equilibrium-relations between feldspatroids, alkali feldspars and silica. — *Amer. Geophys. Union Trans.*, 1935, 16.
- Shartsis L., Capps W., Spinner S.* The density, expansivity and viscosity of basic silicates melts. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1952, 35, N 6.
- Shiraishi Y., Saito T.* Nichon kindsoku Gakkaisi, 1965, 29.
- Tuttle O. F., Bowen H. F.* Origin of granite in the eight of experimental studies in system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — *Geol. Soc. Am. Mem.*, 1958, 74.
- Turekian K. K., Wedepohle K. H.* Distribution of the elements in some major units of the earths crust. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1961, 72, N 2.
- Vogel W., Rehfeld A., Ritschel H.* Über die Verteilung farbloser und farbiger Zusatzkomponenten in einfachen Gläsern wie ihr Einfluß auf Struktur und Kristallisation. — *Silicates Industr.*, 1967, 32, N 5.
- Wylle P. I., Tuttle O. F.* Experimental investigations of silicate systems containing two volatile components. Part II. The effects of NH_3 and HF in addition to H_2O on the melt-temperatures of albite and granite. — *Amer. J. Sci.*, 1961, 259, N 2.

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВУЛКАНИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ И ИХ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В. П. ВОЛКОВ, Г. И. РУЗАЙКИН

Для понимания физико-химической основы процессов, приводящих к возникновению вулканических эманаций разного химического состава и их эволюции во времени, очевидно, необходимо дать термодинамический анализ газовых равновесий.

Аппарат химической термодинамики позволяет успешно решить задачу нахождения равновесного состава любой смеси газов с изменением температуры и давления.

Представляется достаточно целесообразным с определенной степенью детальности рассмотреть проблему химического равновесия гомогенных газовых систем. Для понимания термодинамического смысла уравнений, составляющих базу для математического моделирования равновесий, мы приводим вывод всех используемых соотношений с особым акцентом на изложенные взаимосвязи, или эквивалентности различных уравнений. Как точно заметил И. Р. Кричевский (1970, стр. 234), «наилучшим средством для предотвращения ошибок является понимание происхождения каждого уравнения». Выбранный авторами аспект изложения некоторых вопросов теории химического равновесия необходим для рационального подхода к решению геохимических проблем и основан главным образом на материале ряда руководств по общей и химической термодинамике (Путилов, 1971; Кричевский, 1970; Kirkwood, Oppenheim, 1961; Трайбус, 1970; Хаазе, 1967; Карапетьянц, 1953; Додж, 1950; Denbigh, 1971 и др.).

1. УРАВНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ. СООТНОШЕНИЕ ГИББСА — ДЮГЕМА

Вся термодинамическая информация о системе может быть извлечена при ее описании с помощью фундаментального уравнения любой из характеристических функций E , H , F , G . Каждая из последних имеет свой набор независимых переменных, поэтому для описания химических, а значит, и геологических процессов наиболее удобно использовать функцию, аргументами которой являются T , p и состав системы, т. е. свободную энергию Гиббса G .

Из определения G как экстенсивного параметра вытекает возможность применения теоремы Эйлера о свойстве однородных функций. В самом деле, значение однородной функции по определению возрастает в n раз при аналогичном возрастании любого из ее аргументов. Значит, каждый экстенсивный параметр состояния (G , S , E , V и т. д.) может быть представлен как однородная функция относительно масс компонентов термодинамической системы. Согласно теореме Эйлера:

$$\varphi = \varphi(i, k, \dots, z) = i \frac{\partial \varphi}{\partial i} + k \frac{\partial \varphi}{\partial k} + \dots + z \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (1)$$

На этом свойстве однородных функций основано понятие парциальных величин, например, парциальный мольный объем i -го компонента в системе равен

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)}, \quad (2)$$

откуда полный объем системы

$$V = \sum_{i=1}^{i=n} \bar{v}_i n_i. \quad (2a)$$

Парциальные величины являются интенсивными параметрами, поскольку они отнесены к единице массы системы; последняя часто выражена в числе молей (парциальные молярные величины). Таким образом, если выразить свободную энергию Гиббса через парциальные величины, получим:

$$G = \sum_{i=1}^{i=n} \bar{g}_i n_i, \quad (3)$$

где

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)}. \quad (3a)$$

Следует особо подчеркнуть справедливость соотношений (2), (2a), (3) и (3a) лишь при постоянстве P , T и состава системы. Эти условия допускают изменение количества вещества в системе при постоянстве отношений масс ее компонентов: n_2/n_1 , n_3/n_1 и т. д. = const. Кроме того, при дифференцировании (см. 3a) массы всех компонентов остаются постоянными, за исключением того компонента, по которому производится дифференцирование (n_j , $j \neq i$).

Гиббс впервые ввел понятие парциальных величин для свободной энергии и назвал их химическими потенциалами ($\bar{g}_i \equiv \mu_i$). В соответствии с теоремой Эйлера (1) однородная функция G в системе, для которой справедливо (3)*, представляется как

$$G = \varphi(n_1, n_2, \dots, n_i) = n_1 \frac{\partial G}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial G}{\partial n_2} + \dots + n_i \frac{\partial G}{\partial n_i}. \quad (4)$$

Заменив частные производные по массам компонентов согласно (3a) и используя понятие химического потенциала (μ), получим

$$G = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i n_i, \quad (5)$$

а взяв полный дифференциал, имеем выражение:

$$dG = \sum_{i=1}^{i=n} n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i. \quad (6)$$

Еще раз воспользуемся свойством G как однородной функции относительно масс компонентов системы, и, имея в виду определение свободной энергии Гиббса как характеристической функции при независимых переменных P и T , можно представить значение полного дифференциала как

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i (i=1, n)} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i (i=1, n)} dP + \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} dn_i. \quad (7)$$

Используя свойства характеристической функции, представим (7) в виде обычной формы характеристического уравнения:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i. \quad (8)$$

* Аддитивность экстенсивных термодинамических параметров (применимость теоремы Эйлера) справедлива лишь в идеальных системах.

Сопоставляя (6) с (8), получим соотношение Гиббса — Дюгема:

$$-SdT + VdP = \sum_{i=1}^{i=n} n_i d\mu_i. \quad (9)$$

Если исходить из представления о равновесии системы как о равенстве интенсивных параметров в каждой из ее частей, т. е.

$$\begin{aligned} T' &= T'' = T''' = \dots = T, \\ P' &= P'' = P''' = \dots = P, \\ \mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1, \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2, \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_\alpha' &= \mu_\alpha'' = \mu_\alpha''' = \dots = \mu_\alpha, \end{aligned} \quad (10)$$

то в этой закрытой системе из α компонентов химические превращения сводятся только к перераспределению компонентов между частями системы, обозначенными индексами (' , '' , ''').

Предложенный Гиббсом метод сведения открытых систем к совокупности закрытых позволил ему сформулировать критерии химического равновесия с помощью понятия о химическом потенциале. Мы уже видели, что соотношение (9) представляет собой характеристическое уравнение, в котором в качестве независимых переменных выступают только интенсивные параметры (T, P, μ). Отметим, что термодинамические свойства системы полностью охарактеризованы этим набором переменных, исходя из знания термодинамических функций отдельных веществ без учета уравнений возможных реакций.

Химическое равновесие системы можно рассматривать с помощью различных по форме, но эквивалентных по смыслу критериев и, соответственно, различных химических переменных одной и той же характеристической функции G . Как мы увидим из последующего изложения, это определяет различие в построении математических моделей равновесий.

КРИТЕРИЙ ДЕ ДОНДЕ

В качестве основы для рассмотрения вопроса о равновесии системы, в которой происходят химические процессы, берется стехиометрическое уравнение реакции. Задача сводится к вводу независимой переменной, которая, с одной стороны, характеризует химическое равновесие, т. е. является функцией состояния (экстенсивным свойством), а с другой, позволяет учитывать изменение числа молей компонентов системы в процессе протекания реакции.

Выбор независимой химической переменной предусматривает отсутствие обмена массы системы с внешней средой. Поскольку рассматривается стехиометрическое уравнение, осуществимость процесса в закрытой системе гарантируется.

В терминах основного уравнения термодинамики это означает, что необходимо ввести независимую химическую переменную в функции, отражающей вклад химической работы

$$dE = \delta Q_{\text{хим}} - PdV - dA_{\text{хим}}, \quad (11)$$

далее обозначая $dA_{\text{хим}} = \Phi dx$, где x — независимая химическая переменная, для интересующей нас характеристической функции $G(T, P, x)$ будем иметь:

$$dG = -SdT + VdP - \Phi dx, \quad (12)$$

причем $\Phi = (\partial G/\partial x)_{T,P}$ согласно свойствам характеристических функций*.
 Для поиска нужной нам независимой химической переменной x в (12) рассмотрим химическую реакцию, допуская для начала, что это единственная реакция, протекающая в системе.

Итак,

$$v_1 X_1 + v_2 X_2 + \dots = v'_1 X'_1 + v'_2 X'_2 + \dots \quad (12a)$$

X_1, X_2, \dots — исходные вещества;

X'_1, X'_2, \dots — продукты реакции;

$v_1, v_2, \dots, v'_1, v'_2, \dots$ — стехиометрические коэффициенты;

$n_{X_1}^0, n_{X_2}^0, \dots$ } количества молей исходных веществ

$n_{X'_1}^0, n_{X'_2}^0, \dots$ } и продуктов в начальный момент процесса.

Если обозначить превращенную долю вещества в ходе течения реакции как ζ , причем $1 > \zeta > 0$, то общее число молей в рассматриваемой системе будет равно¹:

$$\left. \begin{aligned} n_{X_1} &= n_{X_1}^0 - v_1 \zeta \\ n_{X_2} &= n_{X_2}^0 - v_2 \zeta \\ &\dots \dots \dots \\ n_{X'_1} &= n_{X'_1}^0 + v'_1 \zeta \\ n_{X'_2} &= n_{X'_2}^0 + v'_2 \zeta. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Если степень протекания реакции изменилась на $d\zeta$, то, очевидно, $d(n_{X_1}^0, n_{X_2}^0, \dots, n_{X'_1}^0, n_{X'_2}^0) = 0$, а изменение числа молей можно выразить так:

$$\left. \begin{aligned} dn_{X_1} &= v_1 d\zeta \\ dn_{X_2} &= -v_2 d\zeta \\ &\dots \dots \dots \\ dn_{X'_1} &= v'_1 d\zeta \\ dn_{X'_2} &= v'_2 d\zeta. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Из (14) получаем важное алгебраическое соотношение

$$-\frac{dn_{X_1}}{v_1} = -\frac{dn_{X_2}}{v_2} = \frac{dn_{X'_1}}{v'_1} = \frac{dn_{X'_2}}{v'_2} = \dots = d\zeta, \quad (15)$$

или в системе из i веществ

$$dn_i = v_i d\zeta. \quad (16)$$

Таким образом ζ может рассматриваться как величина, пропорциональная изменению числа молей любого компонента системы, т. е. функцией состояния системы. Изменение ζ означает протекание реакции, а $\zeta = \text{const}$ — ее торможение.

* Если две или более характеристические функции (х. ф.) имеют общую независимую переменную, то производная от 1-й х. ф. по этой общей независимой переменной (при постоянстве остальных независимых аргументов 1-й х. ф.) равна производной от 2-й х. ф. по общей независимой переменной (при постоянстве остальных независимых аргументов 2-й х. ф.) и т. д. Для (12) это выглядит так:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T,P} = -\Phi$$

¹ Следует учесть, что в системе продукты реакции могут присутствовать с самого начала (индекс 0).

Приведем пример простейших расчетов состава равновесной смеси газов при протекании одной химической реакции ($P, T = \text{const}$): $aA + bB + \dots + \dots = lL + mM + \dots$

При равновесии:

$$\begin{aligned} n_A - \frac{a}{a} \cdot n_A \xi &= n'_A; \\ n_B - \frac{b}{a} \cdot n_A \xi &= n'_B; \\ \dots & \dots \dots \dots \\ n_L + \frac{l}{a} \cdot n_A \xi &= n'_L; \\ n_M + \frac{m}{a} \cdot n_A \xi &= n'_M; \\ \dots & \dots \dots \dots \end{aligned} \tag{16a}$$

$$\sum n' = \sum N.$$

Здесь n_A, \dots, n_M, \dots — количество молей в исходной смеси, n'_A, \dots, n'_M, \dots — количество молей в равновесной смеси, ξ — превращенная доля вещества A (степень протекания реакции), $\sum N$ — общее число молей газов в системе.

Возьмем аналитическое выражение закона действия масс в терминах мольных долей газов равновесной смеси (x'_A, \dots, x'_M, \dots), получим:

$$K_p = \frac{(x'_L)^l \cdot (x'_M)^m \cdot \dots}{(x'_A)^a \cdot (x'_B)^b \cdot \dots} \cdot P_{\text{общ}}^\nu \tag{16б}$$

где K_p — константа равновесия реакции, $P_{\text{общ}}$ — общее давление, $\nu = l + m + \dots - a - b - \dots$ — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов. Используя определение мольной доли ($x'_A, \dots, x'_M = n'_A, \dots, n'_M / \sum N$), перейдем к легко реализуемому уравнению с нотацией (16а):

$$\frac{(n'_L)^l \cdot (n'_M)^m}{(n'_A)^a \cdot (n'_B)^b} \cdot (\sum N)^{-\nu} = K_p \cdot P_{\text{общ}}^{-\nu} \tag{16в}$$

Возвращаясь к (12), можем записать:

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi \tag{17}$$

Функция $(\partial G / \partial \xi)_{P,T}$ названа Де Донде химическим сродством реакции и согласно свойствам характеристических функций:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -A \tag{18}$$

Не останавливаясь на детальном обосновании вывода, который имеется в любом руководстве по термодинамике, укажем, что стремление изолированной термодинамической системы к равновесию выражается в минимизации функции $G(T, P, x)$, где x — независимая химическая переменная. Условие равновесия записывается в виде:

$$(dG)_{T,P,x,\dots,z} = 0 \tag{19}$$

Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P,x,\dots,z} = 0, \quad \text{или} \quad A = 0, \tag{20}$$

является условием химического равновесия. Понятие химического сродства и применение функции A в качестве критерия равновесия удобно, поскольку оно входит в выражение полного дифференциала любой характеристической функции (17, 18).

Критерий Де Донде и вводимая им независимая переменная ζ позволяют рассчитывать равновесные составы участников химических реакций. Метод довольно громоздок и вовсе неприменим при большом числе реакций (см. стр. 73). Пример расчета химического равновесия, приводимый у И. Р. Кричевского (1970), показывает, что, используя (13) и (20), можно, исходя из стехиометрического уравнения реакции и зная исходные числа молей ее участников, вывести уравнение, связывающее парциальные давления p_i со стандартными молярными значениями функции Гиббса $t. e.$

$$-RT \ln \prod_i^{i=n} p_i^{v_i} = \sum_{i=1}^{i=n} v_i \bar{g}_i, \quad (21)$$

где v_i — стехиометрический коэффициент i -го вещества. Вывод этого уравнения с помощью понятия о химическом потенциале ($\bar{g}_i \equiv \mu_i$) был выполнен Гиббсом и рассматривается ниже.

КРИТЕРИЙ ГИББСА

Еще раз надо подчеркнуть, что сам процесс протекания химических реакций предполагает изменение числа молей их участников, значит, в условиях термического и механического равновесия (10) необходимо рассматривать характеристическую функцию G как $\varphi = (T, P, \mu)$. μ — независимая химическая переменная — должна однозначно определять собственно химические превращения и фазовые равновесия. Что касается первых, то, очевидно, величины стехиометрических коэффициентов устанавливают вполне определенные числовые ограничения при изменении числа молей.

Итак, рассмотрим систему, в которой протекает одна химическая реакция. Условимся, что исходным веществам приданы отрицательные значения при их стехиометрических коэффициентах, а продуктам реакции — положительные. Тогда аналогично (12а)

$$v_1 X_1 + v_2 X_2 + \dots + v_n X_n = v'_1 X'_1 + v'_2 X'_2 + \dots + v'_n X'_n,$$

группируя все члены выражения в левой части, имеем:

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i X_i = 0, \quad (22)$$

что является обобщенным уравнением химической реакции.

Теперь обратимся к классической формулировке критерия равновесия Гиббса: «Для равновесия изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, при которых ее энтропия постоянна, изменение энергии системы (E) было либо равно 0, либо > 0 ». Аналитически это выглядит как

$$(\delta E)_{S, V} \geq 0, \quad (23)$$

а знак равенства означает, что система находится в равновесии. Очевидно, что в таком случае уравнение характеристической функции E :

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i \quad (24)$$

приобретает вид:

$$dE = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i = 0. \quad (25)$$

Приращения dn_i , возникающие по реакции (12а), связаны со стехиометрическими коэффициентами соотношением (15). Тогда, выразив dn_i через диф-

дифференциальные приращения фиксированного участка реакции, допустим, через dn_1 при подстановке в развернутое выражение (25) получим:

$$\left(\mu_1 + \frac{v_2}{v_1} \mu_2 + \frac{v_3}{v_1} \mu_3 + \dots + \frac{v_n}{v_1} \mu_n \right) dn_1 = 0. \quad (26)$$

Умножив обе части (26) на v_1 , получим:

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i = 0. \quad (27)$$

Обратим внимание, что (27) получено из уравнения химической реакции (22) путем простой замены химической формулы величиной химического потенциала. Теперь установим эквивалентность (27), выведенного на основании критерия Гиббса (23) и критерия Де Донде (11). Возьмем реакцию (12а), и для установления связи между независимыми химическими переменными ζ и μ для функции Гиббса получим:

$$-A \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X_1}} \right)_{T,P,n_j(j \neq X_1)} \frac{dn_{X_1}}{d\zeta} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X_2}} \right)_{T,P,n_j(j \neq X_2)} \frac{dn_{X_2}}{d\zeta} + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X'_n}} \right)_{T,P,n_j(j \neq X'_n)} \frac{dn_{X'_n}}{d\zeta}. \quad (28)$$

Поскольку частная производная вида $(\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_j(j \neq i)}$ представляет собой по определению величину химического потенциала i -го вещества (3), а $dn_i/d\zeta$ связаны со стехиометрическими коэффициентами уравнением (16), то после подстановки соответствующих значений в (28), получим:

$$-A \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_{X_i}. \quad (29)$$

Согласно (20) при химическом равновесии $A = 0$, значит левая часть (29) тоже равна нулю, т. е. (29) эквивалентно (27). К этому полезно добавить другой способ вывода обобщенного уравнения равновесия химической реакции (27), где проявлен иной логический аспект, вскрывающий взаимную связь независимых химических переменных ζ и μ . Такой вывод, в частности, приведен у Кирквуда и Оппенгейма (Kirkwood, Oppenheim, 1961).

Возьмем полный дифференциал характеристической функции E (24). При $S, V = \text{const}$ приращение внутренней энергии системы

$$(\delta E)_{S,V} = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i \delta n_i. \quad (30)$$

Тогда, имея в виду (16), подставим вместо $\delta n_i = v_i \delta \zeta$ и критерий равновесия Гиббса будет выглядеть так:

$$(\delta E)_{S,V} = \left(\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i \right) \delta \zeta \geq 0. \quad (31)$$

В химической термодинамике принят принцип «моментального равновесия» на любой стадии протекания реакции, т. е. заторможенности ее хода. Если реакция заторможена, то все n веществ присутствуют в реагирующей смеси и $\delta \zeta$ может принимать любые значения, т. е. одновременно в состоянии равновесия должны иметь силу соотношения:

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i \geq 0, \quad \text{если} \quad \delta \zeta > 0; \quad (31a)$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i \leq 0, \quad \text{если} \quad \delta \zeta < 0. \quad (31b)$$

Это справедливо лишь при $\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i = 0$, что, таким образом, и является критерием равновесия химической реакции в системе с n реагирующими веществами.

Приведенные рассуждения позволяют легко перейти к распространению выведенного критерия (27) в эквивалентной ему форме (31) на систему из s реакций.

Общее уравнение такой группы реакций представим в виде:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i^\sigma X_i = 0, \quad \sigma = 1, \dots, s. \quad (32)$$

Пусть каждая реакция характеризуется степенью протекания ξ_σ , $\sigma = 1, \dots, s$. Снова обратившись к (16), выразим суммарное изменение числа молей i -го компонента в результате протекания s реакций через

$$\delta n_i = \sum_{\sigma=1}^{\sigma=s} \nu_i^\sigma \delta \xi_\sigma. \quad (33)$$

Подставив (32) в (30), получим (для s реакций):

$$(\delta E)_{S,V} = \sum_{\sigma=1}^{\sigma=S} \left(\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i^\sigma \mu_i \right) \delta \xi_\sigma \geq 0. \quad (34)$$

Допустим, что в любой точке можно затормозить протекание любой из реакций. Например, выберем систему вариаций, для которой $\delta \xi_\sigma = 0$, $\sigma = 2, 3, \dots, s$, а величина $\delta \xi_1$ — выбрана произвольно. Тогда критерий равновесия подобной системы:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i^1 \mu_i = 0, \quad (35)$$

а для всех допустимых вариаций ξ_σ будет

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i^\sigma \mu_i = 0, \quad \sigma = 2, 3, \dots, s. \quad (36)$$

Аналогичный ход рассуждений легко применим к гетерогенным системам (Kirkwood, Oppenheim, 1964). Таким образом, критерий химического равновесия (27) справедлив для любых систем, причем показана его эквивалентность критерию Де Донде (20).

Для понимания роли критериев химического равновесия при расчете равновесных составов газовых смесей необходимо показать их связь с законом действия масс.

СВЯЗЬ МЕЖДУ УРАВНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ЗАКОНОМ ДЕЙСТВИЯ МАСС

Приведем один из используемых в химической термодинамике способов введения понятия константы равновесия, непосредственно связанный с рассмотренными критериями равновесия. В дальнейшем мы убедимся, что это необходимо для понимания внутренней связи между различными математическими моделями химического равновесия.

Итак, обратимся вновь к характеристической функции G , имея в виду, что полная термодинамическая характеристика системы дается ее уравнением состояния, т. е. $P - V - T$ данными. Выразим изменение свободной энергии компонента как функции температуры и давления системы, имея данные по его объему.

Для 1 моля идеального газа уравнение состояния имеет весьма несложную форму:

$$pv = RT, \quad (37)$$

в то же время согласно свойству свободной энергии как характеристической функции

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v. \quad (38)$$

При выборе стандартной величины p^0 (давление компонента в стандартном состоянии) изменение G находится интегрированием.

$$g(p, T) - g(p^0, T) = \int_{p^0}^p v dp. \quad (39)$$

Подставив в (39) выражение объема из (37), получим:

$$g(p, T) - g(p^0, T) = \int_{p^0}^p \frac{RT dp}{p} = RT \ln \frac{p}{p^0}, \quad (40)$$

для i -го компонента смеси идеальных газов при стандартном давлении $p^0 = 1 \text{ атм}$ будем иметь:

$$g_i(p^0, T) = g_i^0 + RT \ln p_i, \quad (41)$$

где g_i^0 — стандартная парциальная мольная свободная энергия i -го компонента. Как указывалось выше, введенная Гиббсом характеристическая функция G является однородной функцией, в силу чего g_i (3а) равно μ_i . Отсюда для 1 моля идеального газа уравнение (41) может быть представлено в виде:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p = 1 \text{ атм}) + RT \ln p_i. \quad (41a)$$

Уже обращалось внимание на сходство видов обобщенного уравнения химической реакции (22) и уравнения химического равновесия (27). Имея уравнение (41a), описывающее газовую смесь в терминах (T, P, μ) , можно вывести аналогичное выражение закона действия масс. В самом деле, для равновесной смеси идеальных газов будет справедливо

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i = 0. \quad (42)$$

Подставляя вместо μ_i его значение из (41a), получим:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln p_i) = \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^{i=n} \ln p_i^{\nu_i} = 0$$

или

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i^0 = -RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}, \quad (43)$$

Величина под знаком логарифма есть не что иное как константа равновесия реакции, в которой участвуют i веществ со стехиометрическими коэффициентами ν_i^* .

* Следует иметь в виду, что стехиометрические коэффициенты исходных веществ берутся со знаком «минус».

Если обозначить

$$K_p = \prod_i^{i=n} p_i^{v_i},$$

то

$$-RT \ln K_p = \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i^0. \quad (44)$$

Перейдя к идеальным смесям реальных газов, можно использовать уравнение (41а), заменив парциальное давление i -го компонента его летучестью:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i, \quad (45)$$

откуда по аналогии с приведенным выше рассуждением получим:

$$-RT \ln K_f = \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i^0, \quad (46)$$

где

$$K_f \equiv \prod_i^{i=n} f_i^{v_i}.$$

Величина

$$\sum_i^{i=n} v_i \mu_i^0$$

представляет собой изменение стандартной свободной энергии химической реакции при заданной температуре T , т. е.:

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i^0 \equiv \Delta G_T^0, \quad (47)$$

Так, в реакции $A + B = 2C$

$$\Delta G_T^0 = 2\mu_C^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0, \quad (48)$$

где $2\mu_C^0$ — значение свободной энергии Гиббса 2 молей вещества C при стандартном давлении и т. д. Значит ΔG_T^0 представляет собой изменение свободной энергии реакции, когда 1 моль A и 1 моль B (каждый из них при стандартном давлении) полностью превращается в 2 моля C при стандартном давлении и заданной температуре T .

Объединяя уравнения (44, 46, 47), получим:

$$-RT \ln K_p = \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i^0 \equiv \Delta G_T^0, \quad (49)$$

а кроме того:

$$-RT \ln K_f = \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i^0 \equiv \Delta G_T^0. \quad (50)$$

Показанная взаимосвязь химических переменных ζ , μ с величинами констант равновесия реакций (K_p , K_f) имеет важное значение в построении математических моделей химического равновесия.

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС

В области химической технологии расчеты газовых равновесий основаны обычно на определении равновесных составов смесей газов при нужных P и T с помощью составления уравнений вида (16в). Здесь заранее известны стехиометрические уравнения реакций, т. е. число и вид соединений, присутствующих в равновесной смеси. Среди исходных данных обязательно присутствуют величины констант равновесий исследуемых реакций. Формализованное описание систем уравнений имеется во многих работах по химической технологии и теплофизике (Алемасов и др., 1969; Рождественский и др., 1967, 1969; Плешанов, 1962; Плешанов А. С., Плешанов И. В., 1970; Bahn, Zukoski, 1960; Bahn, 1963).

В геохимии первые опыты расчета равновесий имеются в работах по равновесиям в гидротермальных растворах (Хельгесон, 1967; Гаррелс, Крайст, 1968). В качестве исходных уравнений взяты уравнения закона действия масс и баланса масс. Число неизвестных в уравнениях сокращают путем последовательных подстановок.

Принцип сохранения баланса масс заключается в том, что вариации числа молей веществ в химической системе должны удовлетворять требованию: масса каждого элемента постоянна независимо от способа его распределения среди различных веществ в данной системе.

Пусть в системе число элементов — m , а их обозначение Z_j , причем $j = 1, 2, \dots, m$. Элементы распределены среди n веществ, присутствующих в p фазах. Обозначим вещества через X_i^α ($i = 1, 2, \dots, n$; $\alpha = 1, 2, \dots, p$). Эти n веществ являются участниками r линейно независимых химических реакций, обобщенное уравнение которых согласно (22) имеет вид:

$$\sum_{i,\alpha} \nu_{ir}^\alpha X_i^\alpha = 0, \quad (51)$$

причем $r = 1, 2, \dots, (np - m)$.

Тогда

$$X_i^\alpha = \prod_{j=1}^m (Z_j)^{a_{ij}} \text{ — формула } i\text{-го вещества.} \quad (51a)$$

Здесь a_{ij} — формульные числа, т. е. число атомов j -го элемента в i -м веществе. Если система содержит b_j ($j = 1, 2, \dots, m$) грамм-атомов элемента Z_j , тогда выражение, представляющее баланс масс элементов будет таково:

$$\sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i^\alpha - b_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (52)$$

где x_i^α — мольная доля i -го вещества в фазе α . Поскольку принцип сохранения массы элементов применим к каждой из реакций вида (51), то справедливо соотношение:

$$\sum_{i,\alpha} a_{ij} \nu_{ir}^\alpha = 0. \quad (53)$$

Значит, имея заранее заданный набор реагирующих веществ с фиксированными a_{ij} , т. е. X_i^α (51a), можно составить уравнение баланса масс в терминах Z_j т. е. в форме, отличающейся от (52). Вместо b_j используем отношение числа атомов j -го элемента к числу атомов фиксированного типа (k), вы-

¹ При рассмотрении ионных равновесий величина заряда иона принимается в качестве $(m + 1)$ элемента, тогда $b_{m+1} = 0$, $a_{m+1,i}$ — заряд i -го вещества.

ражаемое через отношение мольных долей соединений вида X_i^z :

$$\frac{b_j}{b_k} = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} a_{ij} x_i}{\sum_{i=1}^{i=m} a_{ik} x_i} = g_{kj}, \quad \text{где } k = 1, 2, \dots, m-1. \quad (54)$$

Проиллюстрируем составление уравнения (54) на приведенном нами ранее (Волков, Рузайкин, 1969) примере системы $H - C - O - S$, рассчитанной Эллисом (Ellis, 1957). Пусть в системе $H - C - O - S$ образуются 9 газообразных веществ: CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , H_2O , H_2S , S_2 , SO_2 , COS , а материальный баланс выражен отношением числа атомов $H : O : C : S = M : N : P : Q$. Тогда, используя вышеуказанную нотацию, будем иметь $n = 9$, $m = 4$, $k = 3$ и, полагая кислород за j -й элемент, а водород за фиксированный k -й элемент, составим уравнение:

$$\frac{N}{M} = g_{kj} = \frac{2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O} + 2x_{SO_2} + x_{COS}}{2(x_{H_2} + x_{H_2O} + x_{H_2S} + 2x_{CH_4})}. \quad (54a)$$

Очевидно, что всего будет 3 уравнения ($m - 1 = 3$) баланса масс типа (54a), общий вид которых отвечает форме (54).

Помимо систем уравнений вида (52) или (54), необходимо дать аналитическое выражение закона Дальтона:

$$P_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^{i=n} p_i, \quad (55)$$

а поскольку

$$p_i = P_{\text{общ}} x_i, \quad (56)$$

то

$$\sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1, \quad (57)$$

где p_i — парциальное давление i -го компонента, а x_i — его мольная доля.

Последней, третьей, системой уравнений являются уравнения закона действия масс. Обращаясь к выводу уравнения (44), легко заменить значения p_i по (56) и получить такую форму выражения закона действия масс:

$$\prod_{i=1}^{i=n} x_i^{v_{ir}} = K_p^{(r)} \cdot P_{\text{общ}}^{-v_r}, \quad (58)$$

где r — число реакций.

Имея набор уравнений вида (52) или (54) и (58), можно переходить к их численному решению методом подстановок. Такой подход применен в ряде исследований по геохимии (Хельгесон, 1967; Гаррелс, Крайст, 1968; Каржавин, Вендилло, 1970) и химической технологии (Введенский, 1960; Гоникберг, 1969 и др.).

В соответствии с изложенным мы имеем для гомогенной системы ($p = 1$) одно уравнение типа (57), $m - 1$ уравнений типа (54) и $n - m$ уравнений типа (58), итого n уравнений. После проведения алгебраических преобразований системы (57; 54) запишем в виде:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \gamma_{ij} x_i = \delta_j, \quad (i = \overline{1, m}). \quad (59)$$

Если взять натуральные логарифмы от обеих частей равенств типа (58), то получим:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_{is} \ln x_i = \theta_s, \quad (s = \overline{1, r}). \quad (60)$$

Система из $m + r$ уравнений, из которых m — линейные, решается на ЭВМ типа БЭСМ-4 методом наименьших квадратов по алгол-процедуре (Скоков, 1972). Используется транслятор ТА-4М, причем для задачи с $n = 9$, $m = 4$, время трансляции 5'30", общее время 8'24". Более распространенным классом методов являются методы Ньютона — Рафсона (Naphthali, 1960). Если $i = \overline{1, n}$, $j = \overline{1, n}$ в системах (54, 57, 58) или (59, 60) выразить в виде

$$G_i(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n) = 0, \quad (61)$$

то решения системы (61) находятся через решение линейной системы:

$$G_i^{(n)} + \sum_{j=1}^{j=n} \left(\frac{\partial G_i}{\partial x_j} \right)^{(n)} \Delta x_j = 0, \quad (62)$$

где $G_i^{(n)}$ и $(\partial G_i / \partial x_j)^{(n)}$ — коэффициенты при первых степенях разложения в ряд Тэйлора функций $G_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Решения уравнений (62) относительно Δx_j , если они существуют, определяют Δx_j в методе Ньютона — Рафсона. Покажем их существование. Пусть

$$\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{i=n} [G_i^{(n)}]^2. \quad (63)$$

Если произвольное изменение каждого x делается в частном направлении:

$$d\psi = \sum_{i=1}^{i=n} \left[2G_i \sum_{j=1}^{j=n} \frac{\partial G_i}{\partial x_j} dx_j \right]. \quad (64)$$

В то же время, если dx_j меняется в направлении, определенном (62), то $dx_j = \Delta x_j dx_j$,

$$(65)$$

так что

$$\frac{d\psi}{dx} = 2 \sum_{i=1}^{i=n} \left[G_i \sum_{j=1}^{j=n} \frac{\partial G_i}{\partial x_j} \Delta x_j \right]. \quad (66)$$

Подстановка в (66) дает

$$\frac{d\psi}{dx} = -2 \sum_{i=1}^{i=n} [G_i^{(n)}]^2. \quad (67)$$

Если подставить (63) в (67), то

$$\frac{d\psi}{dx} = -2\psi. \quad (68)$$

Отсюда, так как $\psi \geq 0$ и $d\psi/dx \leq 0$, получим:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{\psi^{(n+1)} - \psi^{(n)}}{x} \right\} = c, \quad (69)$$

где $c \leq 0$. Отсюда можно найти x достаточно малое, чтобы $\psi^{(n+1)} < \psi^{(n)}$ до того как $\psi^{(n)} = 0$. Следовательно, доказано, что уравнение (62) может быть разрешено.

Методы расчета газовых равновесий в период, когда еще не было компьютеров, сводили к возможно меньшему числу уравнений (подстановки). Наи-

более развитые методы применялись Бринкли с соавторами (Brinkley, 1947; Kandiner, Brinkley, 1950), а также Хаффом и др. (Huff et al., 1951), однако и они имеют много сложностей в отношении произвола выбора реакций и сходимости.

Обычно речь идет о случаях, когда имеют дело с небольшим числом химических реакций, причем заранее точно известно число и вид соединений в реагирующей смеси газов. Однако при увеличении числа компонентов вычислительные трудности становятся принципиальными, кроме того, метод подстановок не является универсальным. Фактически каждая проблема, каждое новое сочетание исходных данных и конечных требований к решению системы требует новой методики.

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Показанная на стр. 76-77 эквивалентность различных критериев химического равновесия указывает на внутреннюю связь между проблемами решения нелинейных уравнений (стр. 80) и нахождением положения равновесия как минимального значения функции свободной энергии Гиббса в данной системе. Можно сказать, что системы уравнений типа (54, 57, 58) представляют выражение ограничений, накладываемых на значения функции.

Практически численное решение системы нелинейных уравнений как задачи минимизации свободной энергии химической системы было найдено впервые Уайтом и др. (White et al., 1958) для гомогенного равновесия. Затем Бойнтон (Boynnton, 1960) распространил это решение для расчета гетерогенных равновесий.

Пусть необходимо найти числа молей (x_i) в системе из n веществ, образующих смесь реагирующих газов. Свободную энергию Гиббса одного моля i -го газа в дифференциальной форме выразим так:

$$dg_i = RT \left(\frac{dp_i}{p_i} \right), \quad (70)$$

где p_i — парциальное давление i -го газа. После интегрирования получим выражение для свободной энергии этого газа в системе:

$$\frac{g_i}{RT} = \ln p_i + c, \quad (71)$$

где $c = g_i^0/RT$ при стандартном давлении $P = 1$ атм. По закону Дальтона имеем:

$$p_i = \left(\frac{x_i}{\sum_{i=1}^{i=n} x_i} \right) \cdot P, \quad (72)$$

где P — общее давление, отсюда, подставив значения парциальных величин g_i из (71) и p_i из (72), найдем выражение для функции свободной энергии газовой смеси:

$$\begin{aligned} \frac{G}{RT} &= \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{x_i g_i}{RT} \right) = \sum_{i=1}^{i=n} x_i \left(\ln p_i + \frac{g_i^0}{RT} \right) = \sum_{i=1}^{i=n} x_i \left[\ln \left(\frac{x_i}{\sum_{i=1}^{i=n} x_i} \right) P + \frac{g_i^0}{RT} \right] = \\ &= \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln \left(\frac{x_i}{\sum_{i=1}^{i=n} x_i} \right) + \sum_{i=1}^{j=n} x_i \ln P + \sum_{i=1}^{i=n} x_i \frac{g_i^0}{RT}. \end{aligned} \quad (73)$$

Обозначив

$$\frac{g_i}{RT} + \ln P = c_i, \quad (74)$$

получим:

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{i=n} c_i x_i + \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln \frac{x_i}{x^*}, \quad (75)$$

где

$$x^* = \sum_{i=1}^{i=n} x_i \quad (75a)$$

по определению мольной доли.

Представим выражение (75) в виде функционала $G(\vec{x})$, где $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, перейдем к краткой и обобщенной форме записи:

$$G(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{i=n} g_i, \quad (76)$$

где в соответствии с (74) и (75)

$$g_i = x_i \left(c_i + \ln \frac{x_i}{x^*} \right). \quad (76a)$$

Ограничивающие условия для нахождения минимума функционала (76) выражаются в виде уравнения баланса масс компонентов системы (газообразных веществ).

Пусть m — число различных типов атомов в смеси газов, a_{ij} — число атомов j -го элемента в i -м веществе, b_j — общее число атомов j -го элемента, тогда условие баланса масс в рассчитываемой гомогенной системе соблюдается при равенстве (52):

$$\sum_{i=1}^{i=n} a_{ij} x_i - b_j = 0 \quad \text{при} \quad j = (\overline{1, m}). \quad (77)$$

Таким образом, имея в виду, что $G = \varphi(T, P, x)$, на чем мы ранее акцентировали внимание, решение задачи химического равновесия гомогенной системы равносильно отысканию множества значений:

$$x_1 \geq 0, x_2 \geq 0, \dots, x_n \geq 0, \quad (78)$$

удовлетворяющих условию (77) и обращающих в минимум функционал (76).

Остановимся на использовании метода линейного программирования по Данцигу (1966). Обозначим в (75a)

$$\frac{x_i}{x^*} = u_i, \quad (79)$$

тогда

$$F(\vec{x}) = x^* \sum_{i=1}^{i=n} (c_i u_i + u_i \ln u_i) \quad (80)$$

определяет выпуклую функцию. Рассмотрим выражение

$$\Delta = F(u) + \sum_{j=1}^{j=m} \pi_j^k \sum_{i=1}^{i=n} a_{ij} u_i = \sum_{i=1}^{i=n} (u_i \ln u_i + \bar{c}_i^k u_i), \quad (81)$$

где π_j^k — симплекс-множители некоторой итерации, определяемые соотношением:

$$\pi^k A u^k = F(\vec{u}^k), \quad (82)$$

где $A = (a_{ij})$ — матрица системы (78), \vec{u}^k — k -е приближение к решению задачи (76–78). При этом

$$\bar{c}_i^k = c_i + \sum_{j=1}^{j=m} \pi_j^k a_{ij}. \quad (83)$$

Для определения $\min \Delta$ при условии

$$\sum_{i=1}^{i=n} u_i = 1 \quad (84)$$

можно найти безусловный минимум функции

$$\bar{\Delta} = \sum_{i=1}^{i=n} (u_i \ln u_i + \bar{c}_i^k u_i) - \theta \left(\sum_{i=1}^{i=n} u_i - 1 \right), \quad (85)$$

где θ — множитель Лагранжа. Приравнявая нулю частные производные

$$\frac{\partial \bar{\Delta}}{\partial u_i} = 1 + \ln u_i + \bar{c}_i^k - \theta = 0, \quad (86)$$

можно представить u_i в виде:

$$u_i = A e^{-\bar{c}_i^k}, \quad (87)$$

где $A = e^{\theta-1} > 0$. Представляя значения u_i в (84), определим θ и отсюда

$$u_i = \frac{e^{-\bar{c}_i^k}}{\sum_{i=1}^{i=n} e^{-\bar{c}_i^k}}, \quad (88)$$

так что в точке минимума условие $u_i \geq 0$ выполняется. В таком случае эти значения и являются значениями u_i^{k+1} , с которых начинается следующая итерация. Начальным приближением u_i^0 является любое решение (77), (78).

В работе Уайта и др. (White et al., 1958) минимизация свободной энергии химической системы проводилась методом наискорейшего спуска, который совершенствуется и широко применяется для практических расчетов в химической физике (Oliver et al., 1962; Boynton, 1960; White, 1967), а в последнее время в геохимии (Heald, Naughton, 1962; Карпов, Трошина, 1967; Волков, Рузайкин, 1969, 1971; Волков и др., 1972; Карпов, 1972; Карпов, Казьмин, 1972) и космохимии (Eck et al., 1966; Shimazu, 1967).

Рассмотрим метод наискорейшего спуска в форме, предложенной Уайтом и др. (White et al., 1958). Пусть \vec{x} — любое решение (77), (78). Положим $\Delta_i = x_i - \bar{x}_i$ и рассмотрим квадратичное приближение $F(\vec{x})$ вблизи точки \vec{x}^*

$$Q(\vec{x}) = F(\vec{x}^*) + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial F}{\partial x_i} \Big|_{\vec{x}=\vec{x}^*} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\vec{x}=\vec{x}^*} \Delta_i \Delta_j. \quad (89)$$

Будем минимизировать $Q(\vec{x})$ при условии (77), т. е. отыщем минимум функции:

$$Q(\vec{x}) = Q(\vec{x}^*) + \sum_{j=1}^{j=m} \pi_j \left(- \sum_{i=1}^{i=n} a_{ij} x_i + b_j \right), \quad (90)$$

где π_j — множители Лагранжа.

Уравнения

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{i=n} a_{ij} x_i = b_j, \quad j = \overline{1, m} \\ \frac{\partial Q}{\partial x_i} = 0 \quad i = \overline{1, n}. \end{array} \right\} \quad (91)$$

Максимальный порядок информации к задаче: $n = 40$, $m = 25$. Ввод программы вместе с исходными данными занимает менее 1 мин. Решение задачи для $n = 10$, $m = 4$ также требует менее 1 мин машинного времени.

Бойнтон (Boynton, 1960) обобщил постановку задачи химического равновесия, при этом математическая модель аналогична только что рассмотренной с той лишь разницей, что приходится решать задачу существенно больше размерности. Размерность растет, вообще говоря, пропорционально числу фаз веществ, входящих в смесь. Развита метод геометрического программирования. Применительно к расчету равновесного состава гомогенной химической системы он описан в работе Пэсси и др. (Passy et al., 1968), а обстоятельный разбор имеется в книге Даффина и др. (1972). Сущность метода заключается в том, что вместо решения задачи (76—78) предлагается решать так называемую двойственную задачу, т. е. отыскивать максимальное значение некоего функционала при заданной системе ограничений, которое совпадает с решением интересующей нас задачи. При этом, как правило, решение двойственной задачи отличается простотой, например, в интересующей нас модельной задаче удастся уменьшить число переменных и соответственно сэкономить вычислительное время.

На основе работы Пэсси и др. (Passy et al., 1968) дадим описание задачи геометрического программирования, эквивалентной (76—78), и алгоритма ее решения применительно к гомогенным системам. Пусть необходимо найти

$$\min h_0(t) \quad (98)$$

в области D_1 , определяемой следующим образом:

$$t_j > 0, \quad j = 1, \dots, m, \quad (99)$$

$$h_p(t) = \sum_{k=1}^{k=n} c_{pk} \prod_{j=1}^{j=m} t_j^{\alpha_{pkj}}, \quad p = 0, 1, \quad (100)$$

где вещественные постоянные $c_{pk} > 0$ и α_{pkj} известны, а числа m и n совпадают с данными к задаче (76—78). Тогда двойственная задача будет иметь вид: найти

$$\max V(l) = \max \prod_{p=0}^{p=1} \prod_{k=1}^{k=n} \left(\frac{c_{pk} N_p}{n_{pk}} \right)^{n_{pk}} \quad (101)$$

в области D_2 , задаваемой условиями

$$h_{pk} \geq 0, \quad p = 0, 1, \quad k = \overline{1, n} \quad (102)$$

$$\sum_{k=1}^{k=n} n_{0k} = 1, \quad (102a)$$

$$\sum_{p=0}^{p=1} \sum_{k=1}^{k=n} a_{pkj} n_{pk} = 0, \quad (102b)$$

$$N_p = \sum_{k=1}^{k=n} n_{pk}, \quad p = 0, 1. \quad (102b)$$

Связь между задачами (98—100) и (101—102b) задается соотношениями:

$$h_0(t)|_{t \in D_1} \geq \min_{t \in D_1} h_0(t) = \max_{l \in D_2} V(l) \geq V_l|_{l \in D_2}. \quad (103)$$

Если двойственный максимизирующий вектор \vec{l}^* известен, тогда минимизирующий вектор \vec{t}^* можно найти путем решения любых n независимых

уравнений, выбранных из следующих:

$$\sum_{j=1}^{j=m} a_{0kj} \ln t_j = \ln \frac{n_{1k} h_0(\vec{t}^*)}{c_{0k}}, \quad k = \overline{1, n}; \quad (104)$$

$$\sum_{j=1}^{j=m} a_{pkj} \ln t_j = \ln \frac{n_{pk}}{N_p c_{pk}}, \quad k = \overline{1, n}, \quad p = \overline{0, 1}. \quad (105)$$

Переформулируем теперь двойственную задачу в терминах задачи (76—78). Пусть $n_{pi} = x_i$ — число молей i -го компонента газовой смеси, тогда

$$\vec{l} = (n_{11}, \dots, n_{1n}) \quad (106)$$

со строго положительными компонентами.

В этом случае уравнения баланса масс примут вид:

$$\sum_{k=1}^{k=n_p} a_{1kj} n_{1k} - b_j = 0, \quad j = \overline{1, m}, \quad (107)$$

где $a_{1kj} = a_{kj}$ — число атомов j -го элемента в k -м веществе, b_j — общее число атомов j -го элемента. Тогда функционал свободной энергии гомогенной смеси в безразмерных величинах будет иметь вид:

$$\frac{G(\vec{l})}{RT} = \sum_{k=1}^{k=n_p} n_{1k} \left(\ln \frac{n_{1k}}{N_1} - \ln c_{1k} \right). \quad (108)$$

Таким образом, задача (76—78) эквивалентна следующей двойственной задаче геометрического программирования:

$$V(\vec{l}) = \exp \left(\frac{G(\vec{l})}{RT} \right), \quad (109)$$

где $\vec{e} = (n_{01}, n_{11}, \dots, n_{1n})$,

причем $c_{01} = 1$. Тогда уравнение баланса имеет вид:

$$n_{01} = 1 \quad (110)$$

$$\sum_{p=0}^{p=1} \sum_{k=1}^{k=n_p} a_{pkj} n_{pk} = 0, \quad j = \overline{1, m}, \quad (111)$$

где $a_{01j} = -b_j$ и $n_0 = 1$.

Соответствующая прямая задача геометрического программирования формулируется с помощью многочлена

$$\prod_{j=1}^{j=m} t_j^{-b_j}. \quad (112)$$

При этом в интересующем случае ограничивающим условием будет

$$h_1(t) \leq 1. \quad (113)$$

Метод решения для задачи гомогенного равновесия связан с определением седловой точки функции Лагранжа

$$\max_{N_1} \min_{t > 0} \left[\prod_{j=1}^{j=m} t_j^{-b_j} h_1(\vec{t})^{N_1} \right], \quad (114)$$

где N_1 — множитель Лагранжа, а $h_1(\vec{t})$ — функция, задаваемая (100), если положить $c_{1k} = [\exp(G^0/RT)_k \cdot P]^{-1}$, где $(G^0/RT)_k$ функция свободной энергии k -го компонента смеси, а P — давление.

Пусть

$$L(N_1) = \inf_{i > 0} \left[\prod_{j=1}^{j=m} t_j^{-b_j} h_i(\bar{T})^{N_1} \right]. \quad (115)$$

При этих обозначениях задача сводится к определению максимума $L(N_1)$, где N_1 не ограничено никакими условиями. Однако поиск N_1^* — координаты максимума может быть произведен для конечного интервала $[N_{\min}, N_{\max}]$, границами которого будут

$$N_{\max} = \sum_{j=1}^{j=m} b_j, \quad (116)$$

$$N_{\min} = \min \sum_{i=1}^{i=n} n_{1i},$$

при выполнении (107). В большинстве случаев N_{\min} может быть найдено в результате несложного анализа исходных данных. Первая часть алгоритма заключается в определении начального приближения для N_{\min} и N_{\max} . Далее используется дихотомический процесс, т. е. половинное целение интервала $[N_{\min}, N_{\max}]$, при этом вычисляется $L\left(\frac{N_{\min} + N_{\max}}{2}\right)$ и находится соответствующее значение t . Известно, что такой процесс сходится к седловой точке (N_1^*, t^*) , которая определяет равновесный состав химической системы в соответствии с (104) и (105).

В работе Пэсси и Уайлда (Passy, Wilde, 1968) имеются рекомендации по преодолению вычислительных трудностей, возникающих при получении расчетного равновесного состава.

Следует упомянуть, что имеются исследования, примером которых является работа Бигелоу и др. (Bigelow et al., 1970), где рассматриваются различные аспекты задач химического равновесия с ограничениями на функционал, имеющими вид (77—78) и представленными неравенством. В связи с тем, что авторы не рассматривают в настоящей работе соответствующих задач, следует ограничиться упоминанием о направлении в исследованиях. Отметим, что достаточно полный обзор применения методов математического моделирования в прикладной термодинамике имеется в работе Зелезника и Гордона (Zeleznik, Gordon, 1968).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЙ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Термодинамический анализ геологических процессов становится одним из основных методов геохимических исследований. Вопросы происхождения и эволюции вулканических газов в последние годы также стали обсуждаться с позиций химической термодинамики, что позволяет надеяться на успешное решение этих старых геологических проблем.

Первая попытка применения термодинамических расчетов для интерпретации анализов вулканических газов сделана Эллисом (Ellis, 1957). Были рассчитаны равновесные концентрации газов в системе $H - C - O - S$, исходя из нескольких вариантов элементарного состава; последний приблизительно соответствовал молекулярным отношениям элементов в вулканических газах.

Расчеты выполнялись методом подстановок в интервале $\Delta T = 600 - 1400^\circ K$ и P от 1 до 1000 атм. Эллис показал, что равновесная идеальная газовая смесь, элементарный состав которой близок к вулканическим газам, содержит наблюдаемый в природе набор соединений. Количественные соотношения этих веществ также приблизительно отвечают аналитическим дан-

чим. Важно отметить, что термодинамические данные показали, что при возрастании давления (при $T = \text{const}$), или при падении T ($P = \text{const}$) происходит сдвиг равновесий в сторону образования H_2S и CO_2 . Это позволило предположить, что первичный магматический газ при P около 1000 атм и $T = 1400^\circ \text{K}$ состоит из H_2O , CO_2 , H_2S и H_2 . Расчеты Эллиса показали, что вулканические газы можно рассматривать как системы, достигающие равновесия, а термодинамика газовых реакций применима в качестве инструмента геохимика.

Большой интерес вызвали в свое время работы Краускопфа (1960, 1961), посвященные оценке возможности переноса металлов в парообразном состоянии в составе магматического газа. Главным допущением в расчетах являлось равновесие газ — расплав. Была продемонстрирована связь минеральных парагенезисов с составом магматической газовой фазы. Согласно расчетам Краускопфа, в условиях $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$, $T = 873^\circ \text{K}$ в окислительной обстановке ($P_{\text{O}_2} = 10^{-15} \text{ атм}$) в составе магматического газа преобладают CO_2 и SO_2 , а восстановительные условия ($P_{\text{O}_2} = 10^{-21} \text{ атм}$) характеризуются наличием CH_4 и H_2S . Соответственно изменяются минеральные парагенезисы и формы нахождения металлов.

Мацуо (Matsuo, 1960, 1962) рассматривал процессы образования вулканических газов в связи с гетерогенными окислительно-восстановительными реакциями между H_2O , силикатами и сульфидами железа. При этом допускалось, что вода и углеродсодержащие газы возникают при взаимодействии магм с породами земной коры. Мацуо пришел к выводу о влиянии химического состава магмы на состав равновесной с ней газовой фазы. В частности, по расчету в основных лавах должны содержаться более высокие концентрации H_2 и более низкие — SO_2 по сравнению с лавами кислого состава.

Кроме того, на материале коллекций Джаггара и Шепарда (Jaggard, 1940; Shepherd, 1938), были рассчитаны константы равновесий ряда реакций и по графику $\log K_p - T$ вычислены температуры равновесия для каждого из рассмотренных образцов вулканических газов. Аналитические и вычисленные данные обнаружили близкое соответствие. Таким образом, вновь была показана возможность достижения химического равновесия при образовании вулканических газов.

Новейшие исследования по проблеме выполнены Хилдом и Ноутоном (Heald, Naughton, 1962; Heald et al., 1963; Heald, 1968). Они провели наиболее полный расчет парциальных давлений компонентов газовой системы $\text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{S}$. Атомные отношения этих элементов отвечали реальным анализам вулканических газов из лавового озера Килауэа, а расчеты проводились с помощью ЭВМ. Особое внимание уделялось окислительно-восстановительным реакциям между газами, построены диаграммы зависимости состава смеси от P_{O_2} показано, что изменение концентраций газов с увеличением P_{O_2} аналогично повышению T при $P = \text{const}$.

Одним из наиболее интересных результатов является совпадение данных измерения P_{O_2} в расплавленных базальтах, проведенных Фудали (Fudali, 1965), с данными расчетов химического равновесия вулканических газов. Авторы приходят к выводу о возможности равновесия в газовой фазе вулканических эманаций.

Это подтверждается путем сравнения термодинамического расчета гомогенных газовых реакций с данными аналитического определения состава газов вулканов, причем теоретически вычисленный состав равновесной смеси при температуре отбора проб газов практически совпадает с результатами анализа.

Разработка специальной электрохимической ячейки (Sato, Wright, 1966) для экспериментального определения f_{O_2} в расплавленных лавах (скважины, пробуренные на лавовом озере Килауэа) позволила провести уникальные исследования. Оказалось, что величина f_{O_2} практически постоянна (при $t = 850^\circ - 1065^\circ \text{C}$, $\log f_{\text{O}_2}$ от -11 до -9), а при экстраполяции данных до 1200°C совпадает с данными Фудали (Fudali, 1965), полученными для рас-

Таблица 1

Состав высокотемпературного вулканического газа по данным расчетов и лучших коллекций

Источник	Состав, мол.%							Примечание
	H ₂ O	H ₂	N ₂	CO ₂	CO	SO ₂	H ₂ S	
Макаоухи, лавовое озеро, скважина, обр. 53MD-6 (Finlayson et al., 1968)	64,6	—	—	13,7	—	22,7	—	1,4% воздуха; весь O ₂ и N ₂ вычтен, T = 1100° C
Килауэа, лавовое озеро, обр. KJ-F, пересчитано на 50% H ₂ O (Heald et al., 1963)	50	1,4	—	35,8	0,6	0,1	12,1	87% воздуха; весь O ₂ и N ₂ вычтен, T = 750° C
Килауэа, лавовое озеро, среднее из анализов Джаггара (Jaggar, 1940) и Шепарда (Shepherd, 1938)	53,50	0,87	10,06	21,80	0,77	11,90	0,28	0,24% Ar, 0,49% S ₂ , 0,09% Cl ₂ , вычтен весь O ₂ , а также N ₂ , H ₂ O и CO ₂ в пропорции состава воздуха, T = 1200° C
То же, вычислено после снятия контаминации (Nordlie, 1971)*	30,85	0,30	—	41,08	0,09	27,58	0,07	1·10 ⁻³ % S ₂ ; 7,2·10 ⁻⁶ % SO ₃ , 0,03% HCl, T = 1200° C
То же, вычислено по расчету равновесного состава (наст. работа)	58,40	0,75	—	24,53	0,69	14,97	0,11	Среднее из 8 анализов, качество которых оценено их авторами на «отлично». Вычислено для T = 1400° K
Ньярагонго, лавовое озеро, обр. N-12 (Chaigneau et al., 1960)	47,11	0,82	—	44,60	2,67	4,80	—	8,30% N ₂ ; весь N ₂ вычтен, T = 1020° C

* Расчет состава с заданным C/S = 1,5.

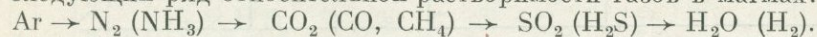
плавленых базальтов в лабораторных условиях. Экспериментально установленная зависимость f_{O_2}/T совпадает с расчетами, проведенными Хилдом и др. (Heald et al., 1963). Кроме того, показано, что величины всех f_{O_2} попадают на графике в поле устойчивости магнетита, между кривыми буферов НМ и QMF (Eugster, Wones, 1962). Последний факт является аргументом в пользу допущения о равновесности вулканических газов и лав. Финлейсон и др. (Finlayson et al., 1968) обобщили результаты исследований состава газов

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных и вычисленных данных по составу вулканических газов лавовых/озер (в мол.%)

Компоненты	J-8		J-11		J-13		J-16		J-18		S-3	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
H ₂	0,49	0,41	0,33	0,71	1,00	0,17	0,69	0,10	0,87	0,19	1,81	0,44
H ₂ O	37,14	37,20	64,38	63,92	69,98	70,81	68,49	69,08	64,97	65,65	20,88	21,86
SO ₂ + SO ₃	11,88	11,86	12,52	12,90	10,75	10,93	11,44	11,76	14,73	15,19	34,67	34,23
H ₂ S	—	0,04	—	0,08	—	7·10 ⁻⁴	—	2·10 ⁻⁴	—	2·10 ⁻³	—	0,39
CO	1,50	1,19	0,62	0,54	0,60	0,10	0,58	0,06	0,78	0,12	1,65	1,69
CO ₂	48,95	49,28	21,89	21,97	17,58	18,09	18,64	19,16	18,42	19,08	38,91	38,81
S ₂	0,04	0,02	0,26	0,03	0,09	4·10 ⁻⁵	0,16	7·10 ⁻⁶	0,23	2·10 ⁻⁴	2,08	2,07
T, °K	1473	1400	1473	1400	1473	1400	1473	1400	1473	1400	1473	1400

из скважин, пробуренных в 1965 г. с поверхности базальтового лавового озера Макаопухи (Гавайские острова). Показано практическое совпадение результатов экспериментального определения f_{O_2} в области температур $> 700^\circ \text{C}$ и расчетов Хилда (Heald et al., 1963). На основании обобщения данных по расчету и определению состава вулканических эманаций авторы предлагают следующий ряд относительной растворимости газов в магмах:



В скобках указаны восстановленные формы, образование которых определяется f_{O_2} .

Авторы рассматриваемой работы считают, что равновесный с расплавом состав магматического газа должен содержать лишь около 60% водяного пара. Такое количество H_2O соответствует рассчитанному в работе Хилда (Heald et al., 1963) составу равновесного вулканического газа после «снятия» близповерхностной контаминации водой и экспериментальным данным по скважинам Макаопухи (табл. 1).

Классические анализы Шепарда и Джаггара продолжают служить базой для геохимических исследований вулканических газов. Нордли (Nordlie, 1971) провел детальную работу по реконструкции состава газов, неконтаминированных воздухом и водяным паром в поверхностных условиях. Был предложен ряд приемов пересчета данных анализов Шепарда и Джаггара, в результате чего оказалось, что пересчитанные анализы соответствуют условиям гомогенного равновесия этих газовых смесей. Еще раз получено подтверждение правильности оценок f_{O_2} в гавайских вулканических газах.

В настоящей работе расчеты равновесий в вулканических газах выполнены на материале (8 анализов) классических гавайских коллекций Джаггара (Jaggar, 1940) и Шепарда (Shepherd, 1938). Кроме того, использованы 3 анализа Хилда (Heald et al., 1963) и один Шенью (Chaigneau et al., 1960). К сожалению, уникальность объектов, где можно отобрать высокотемпературные вулканические газы, и огромные трудности взятия проб резко сокращают базу для термодинамического анализа проблемы.

Анализы Джаггара и Шепарда приведены в первоисточниках уже в пересчитанной форме, за вычетом кислорода, а также N_2 , H_2O и CO_2 в пропорции отвечающей составу воздуха. В табл. 2 те же анализы даны за вычетом оставшегося азота и хлора и сопоставлены с вычисленными для температуры 1400°K . Видно, что все образцы газов имеют состав, достаточно близкий к равновесному, однако полного совпадения по всем компонентам нет ни в одной пробе. Отметим, что максимальное приближение к равновесию обнаружено в обр. j-8. В соответствии с данными интересного исследования Нордли (Nordlie, 1971) концентрация группы водородсодержащих газов в нем наи-

S-5		S-7		KI-F		KI-H		Ka-4		N-12	
ЭКСП.	ВЫЧ.	ЭКСП.	ВЫЧ.	ЭКСП.	ВЫЧ.	ЭКСП.	ВЫЧ.	ЭКСП.	ВЫЧ.	ЭКСП.	ВЫЧ.
1,71	2,24	0,81	1,76	0,12	0,13	0,03	0,09	0,43	0,65	0,82	0,95
72,28	70,28	68,55	66,77	97,2	97,2	97,3	97,3	97,2	97,0	47,11	46,87
11,06	12,04	10,41	10,46	0,03	0,03	0,016	0,038	$7 \cdot 10^{-4}$	0,02	4,80	4,59
—	1,80	—	0,84	0,67	0,66	0,41	0,39	0,03	0,06	—	0,12
1,25	0,78	0,66	1,04	Сл.	$6 \cdot 10^{-4}$	Сл.	$5 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,01	2,67	2,00
10,66	11,16	18,43	18,03	1,90	1,90	2,26	2,26	2,21	2,34	44,60	45,26
3,04	1,67	1,14	0,59	—	$6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$7 \cdot 10^{-5}$	—	0,04
1473	1400	1473	1400	1025	800	1000	800	800	1000	1293	1400

Таблица 3

Сопоставление вычисленных и экспериментальных данных по равновесному составу образца KI-F (в мол.%) при $H_2O = 97,2\%$

Компоненты	$T = 1025^\circ \text{K};$ Heald et al. (1963), эксп.	$T = 800^\circ \text{K};$ наст. раб., выч.	$T = 1000^\circ \text{K};$ наст. раб., выч.	$T = 1025^\circ \text{K};$ Heald et al. (1963), $H_2O = 50\%$, выч.
H_2	4,5	4,8	18,0	2,8
SO_2	1,1	1,1	5,7	0,2
H_2S	25,0	24,3	16,2	23,9
CO	сл.	$6 \cdot 10^{-4}$	0,3	1,3
CO_2	70,0	69,8	59,8	70,0

более близка к магматическому газу. Наши расчеты являются новыми аргументами в пользу предположения о том, что первичный состав вулканического газа приближается к составу трехкомпонентной смеси $H_2O - SO_2 - CO_2$ с содержанием H_2O около 50% (см. табл. 1).

В табл. 3 показаны экспериментальные и вычисленные для температуры отбора газа составы образца KI-F, причем вычисления велись по двум вариантам: 1) элементарный состав соответствует экспериментальному с 97,2% H_2O ; 2) элементарный состав соответствует экспериментальному отношению атомов C : S, однако отношение H : O соответствует 50% H_2O . Из табл. 3 следует, что расчетный состав при температуре отбора газа очень сильно отличается от истинного. В то же время при 50% H_2O наблюдается близкое совпадение данных. При $T = 800^\circ \text{K}$ расчетный состав практически полностью совпадает с данными анализа (табл. 3).

Для образцов газов с Ньюрагонго и обр. Ка-4 характерна иная закономерность: равновесный состав близок к зафиксированному в анализе при более низкой температуре. Это, очевидно, связано с различиями условий отбора проб: в одних случаях в смеси газов как бы сохраняется «замороженное» более высокотемпературное равновесие (N-12), в других — скорость охлаждения газов меньше скорости «приспособления» смеси к новому равновесию.

Для изучения закономерностей изменения составов вулканических газов в зависимости от T и P были вычислены равновесные составы 12 газовых смесей, элементарные составы которых соответствуют природным образцам (табл. 4). В табл. 5 приведены результаты расчетов при $P = 1 \text{ атм}$ и температурах 1000, 1200, 1400° K, а в табл. 6 в качестве примера показана зависимость состава смеси газов при фиксированной температуре ($T = 1200^\circ \text{K}$) от давления (1, 10, 25 кбар) Все расчеты проводились на основании математической модели, описанной выше. Численная реализация выполнена методом наискорейшего спуска на БЭСМ-4 (Пинская, Рузайкин, 1968). Исходные термодинамические данные газообразных веществ вычислены по данным справочника (Термодинамические свойства..., 1962) по формуле:

$$\frac{G^0}{RT} = -\frac{\Phi^*}{R} + \frac{\Delta H_{f_0^\circ K}}{RT},$$

где G^0 — свободная энергия Гиббса; Φ^* — приведенный термодинамический потенциал; $\Delta H_{f_0^\circ K}$ — стандартная теплота образования из элементов при 0°K ; R — газовая постоянная ($1,9873 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$); T — абсолютная температура; $\Delta H_{f_0^\circ K}$ вычисляется по формуле $\Delta H_{f_0^\circ K} = I_T - \Delta (H_T - H_{0^\circ K})$, где I_T — полная энтальпия, величины которой табулированы, так же как и значения $H_T - H_{0^\circ K}$. Величины G^0/RT для 10 газообразных веществ сведены в табл. 7.

Графическое выражение функциональной зависимости состава газовой смеси от температуры на примере трех образцов (KI-F, J-13, N-12) дано на рис. 1—3. Графическая иллюстрация зависимости парциального давления

Таблица 4

Результаты анализов вулканических газов лавовых озер (в объемн.%)

№ обр.	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	SO ₂	S ₂	SO ₃	Cl ₂	N ₂	Ar + + р.г.	Сумма	Примечание	Числа атомов элементов *			
													H	C	O	S
J-8	36,18	0,48	47,68	1,46	11,15	0,04	0,42	0,04	2,41	0,14	100,00	В оригинале все анализы приведены за вычетом O ₂ , N ₂ , H ₂ O, CO ₂ в пропорции, отвечающей составу воздуха, T = 1200° C, P = 1 атм (jaggar, 1940)	75,26	50,45	160,59	11,93
J-11	61,56	0,32	20,93	0,59	11,42	0,25	0,55	0,00	4,13	0,31	100,06		123,42	22,51	134,21	13,04
J-13	67,52	0,96	16,96	0,58	7,91	0,09	2,46	0,10	3,35	0,66	100,50		141,96	18,18	128,95	10,93
J-16	66,25	0,67	18,03	0,56	8,53	0,15	2,53	0,08	3,11	0,08	99,99		133,36	19,22	130,98	11,76
J-18	61,88	0,83	17,55	0,74	10,81	0,22	3,22	0,13	4,50	0,12	100,00	Лавовое озеро Халемаумау (Гавайи)	131,68	19,20	134,31	15,19
S-3	17,97	1,56	33,48	1,42	29,83	1,79	—	0,17	12,88	0,45	99,55	Определена сумма SO ₂ + SO ₃ **	45,38	40,56	169,69	38,83
S-5	64,71	1,53	9,54	1,12	9,90	2,72	—	0,00	10,47	0,00	99,99	T = 1200° C, P = 1 атм (Shepherd, 1938)	147,98	11,91	116,97	17,14
S-7	64,18	0,76	17,25	0,62	9,75	1,07	—	0,25	5,88	0,18	99,94	Лавовое озеро Халемаумау (Гавайи)	138,72	19,09	126,89	12,69
KI-F	18,0	2,2·10 ⁻²	0,37	сл.	5,7·10 ⁻²	—	—	—	68,0	—	100,57	Лавовое озеро Килауэ-Ики (Heald et al., 1963)	195,98	4,90	101,06	0,70
KI-H	10,0	2,9·10 ⁻³	0,24	сл.	1,5·10 ⁻³	—	—	—	69,0	—	100,28	Определены O ₂ — 14%; H ₂ S — 0,12%; T = 1025° K	195,48	2,26	101,85	0,43
Ka-4 ***	96,7	0,43	2,30	0,086	9,6·10 ⁻¹	—	—	—	0,5	—	100,00	Определены CH ₄ — 0,023%; H ₂ S — 0,031%; T = 800° K CS ₂ — 2,6·10 ⁻² %	195,41	2,35	101,71	0,08
N-12	43,20	0,75	40,90	2,45	4,40	—	—	—	8	30	100,0	Лавовое озеро Ньирагонго (Chaigneau et al., 1960) Образцы отбирались при P = 10 атм, T = 1020° C	95,86	47,27	148,58	4,80

* При пересчете анализов, помимо O₂, N₂, H₂O, CO₂, в пропорции, отвечающей составу воздуха, вычтен весь кислород, азот, аргон, хлор, а сумма приведена к 100% (кроме образцов Хилда, где «активные газы» определялись отдельно).

** При пересчете на число атомов SO₃ пересчитан на SO₂.

*** Газ отобран из высокотемпературной фумаролы близ лавового фонтана Капохо.

Таблица 5.

Равновесные составы (в мол.%) вулканических газов ($P = 1 \text{ ат.м}$) для изотерм 1000, 1200, 1400° К

Газ	J-8			J-11			J-13			J-16			J-18			S-3		
	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°
H ₂	0,06	0,24	0,41	0,09	0,36	0,71	0,06	0,17	0,17	0,04	0,12	0,10	0,05	0,16	0,19	0,04	0,17	0,44
H ₂ O	37,22	37,20	37,18	64,24	64,12	63,92	70,87	70,80	70,81	69,10	69,10	69,08	65,72	65,66	65,65	21,77	21,94	21,86
SO ₂	11,27	11,47	11,84 _r	12,49	12,62	12,90	10,86	10,91	10,93	11,72	11,75	11,76	15,10	15,16	15,19	33,46	33,56	34,23
H ₂ S	0,34	0,19	0,04	0,37	0,24	0,08	0,06	0,01	7·10 ⁻⁴	0,03	0,01	2·10 ⁻⁴	0,07	0,02	2·10 ⁻³	0,88	0,58	0,39
CO	0,06	0,44	1,18	0,02	0,17	0,54	0,01	0,03	0,10	8·10 ⁻³	0,03	0,06	0,01	0,06	0,12	0,06	0,43	1,69
CO ₂	50,38	50,00	49,27	22,48	22,33	21,97	18,17	18,15	18,09	19,21	19,19	19,16	19,19	19,14	19,08	40,45	40,06	38,81
S ₂	0,15	0,13	0,02	0,09	0,09	0,03	5·10 ⁻³	2·10 ⁻³	4·10 ⁻⁵	3·10 ⁻³	6·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁶	0,01	4·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	2,22	2,31	2,07
CH ₄	2·10 ⁻¹²	7·10 ⁻¹²	3·10 ⁻¹²	1·10 ⁻¹²	5·10 ⁻¹²	5·10 ⁻¹²	9·10 ⁻¹⁴	6·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁴	4·10 ⁻¹⁴	4·10 ⁻¹⁴	2·10 ⁻¹⁵	3·10 ⁻¹⁴	2·10 ⁻¹³	2·10 ⁻¹⁴	8·10 ⁻¹³	4·10 ⁻¹²	1·10 ⁻¹¹
COS	0,02	0,02	5·10 ⁻³	4·10 ⁻³	5·10 ⁻³	2·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	0,06	0,07	0,07
O ₂	2·10 ⁻¹³	4·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻⁷	4·10 ⁻¹³	5·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻⁷	1·10 ⁻¹²	9·10 ⁻¹⁰	3·10 ⁻⁶	2·10 ⁻¹²	5·10 ⁻⁹	9·10 ⁻⁶	1·10 ⁻¹²	3·10 ⁻⁹	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻¹³	3·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻⁸

Газ	S-5			S-7			KI-F			KI-H			Ka-4			N-12		
	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°
H ₂	0,21	0,86	2,23	0,18	0,71	1,76	0,57	1,39	1,95	0,45	1,02	1,19	0,65	0,82	0,81	0,15	0,54	0,95
H ₂ O	70,55	70,64	69,97	67,42	67,33	66,77	96,91	96,37	96,01	97,02	96,65	96,54	96,99	96,88	96,89	46,95	46,90	46,87
SO ₂	11,32	11,36	11,90	9,62	9,79	10,46	0,18	0,46	0,67	0,16	0,36	0,42	0,02	0,07	0,08	3,61	3,96	4,59
H ₂ S	3,24	2,48	1,79	1,76	1,32	0,84	0,51	0,23	0,03	0,27	0,07	5·10 ⁻³	0,06	6·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	0,83	0,49	0,12
CO	0,02	0,20	0,78	0,04	0,27	1,04	0,01	0,04	0,08	0,01	0,03	0,06	0,01	0,02	0,04	0,10	0,74	2,00
CO ₂	11,87	11,69	11,11	19,04	18,79	18,03	1,89	1,86	1,82	2,25	2,22	2,20	2,34	2,33	2,31	47,14	46,50	45,26
S ₂	1,28	1,63	1,67	0,54	0,68	0,59	4·10 ⁻³	5·10 ⁻³	8·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	8·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁷	0,17	0,16	0,04
CH ₄	1·10 ⁻¹¹	8·10 ⁻¹¹	3·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹¹	6·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻¹¹	4·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹²	3·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹¹	2·10 ⁻¹²	1·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻¹²	4·10 ⁻¹³	3·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻¹¹
COS	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁷	0,03	0,03	0,01
O ₂	8·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻⁸	1·10 ⁻¹³	1·10 ⁻¹⁰	3·10 ⁻⁸	1·10 ⁻¹⁴	8·10 ⁻¹¹	5·10 ⁻⁸	3·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻⁷	2·10 ⁻¹⁴	2·10 ⁻¹⁰	3·10 ⁻⁷	7·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻³

Таблица 6

Равновесные составы (в мол.%) вулканических газов при $T = 1200^\circ \text{K}$ и давлениях 1, 10, 25 кбар

Компо- ненты	KI-F			J-13			N-12		
	1	10	25	1	10	25	1	10	25
H ₂	0,32	0,19	0,16	0,03	0,01	0,01	0,07	0,03	0,02
H ₂ O	97,07	97,16	97,18	70,88	70,89	70,89	46,87	46,85	46,85
SO ₂	0,1	0,05	0,04	10,86	10,85	10,85	3,67	3,65	3,65
CO ₂	1,89	1,9	1,9	18,17	18,17	18,18	47,11	47,16	47,17
CO	0,01	0,01	4·10 ⁻³	9·10 ⁻³	4·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴	0,10	0,05	0,03
H ₂ S	0,6	0,64	0,66	0,07	0,08	0,08	0,99	1,05	1,06
S ₂	6·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	7·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	0,04	0,02	0,01
CH ₄	1·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	2·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻⁹	3·10 ⁻⁸	6·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁷
COS	7·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	0,06	0,09	0,07
O ₂	4·10 ⁻¹²	3·10 ⁻¹³	1·10 ⁻¹³	1·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻¹¹	4·10 ⁻¹¹	6·10 ⁻¹²	5·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻¹²

кислорода от температуры вулканических газов по расчетным и экспериментальным данным приведена на рис. 4, 5. Исследование равновесий вулканических газов лавовых озер методами математического моделирования приводит к ряду эмпирических выводов.

1. Все газовые смеси, отвечающие элементарному составу их природных эквивалентов, отличаются относительным постоянством содержания главных компонентов (H₂O, SO₂, CO₂) при изменении P и T в рассчитанных интервалах.

2. При постоянном давлении увеличение температуры приводит к возрастанию содержания SO₂ при одновременном падении концентрации H₂S. Увеличение давления при $T = \text{const}$ действует в противоположном направлении. Эта особенность проявляется в смене типов S -содержащих газообразных веществ: при низких температурах доминирует H₂S, а при высоких — SO₂.

Парциальные давления малых компонентов (S₂, COS) обнаруживают тенденцию к возрастанию при повышении температуры, если $P = \text{const} > 100 \text{ атм}$. Существенные концентрации S₂ и COS в высокотемпературном магматическом газе не образуются.

Таблица 7

Величины свободной энергии G°/RT компонентов вулканического газа

Компонент λ	Температура, °K			
	800	1000	1200	1400
H ₂ O	-58,6335	-52,3993	-48,4097	-45,6861
H ₂	-15,6926	-16,4721	-17,1137	-17,6611
CO	-40,8567	-38,2396	-36,6286	-35,5760
CO ₂	-85,2322	-74,5217	-67,6007	-62,8181
CH ₄	-32,8105	-32,0243	-31,7881	-31,8453
COS	-49,7429	-46,6623	-44,8359	-43,6978
SO ₂	-74,4227	-66,7514	-61,8561	-58,5191
H ₂ S	-27,4450	-27,9183	-28,4193	-28,9173
S ₂	-8,3161	-13,067	-16,3850	-18,8633
O ₂	-24,6752	-25,5075	-26,2029	-26,8022

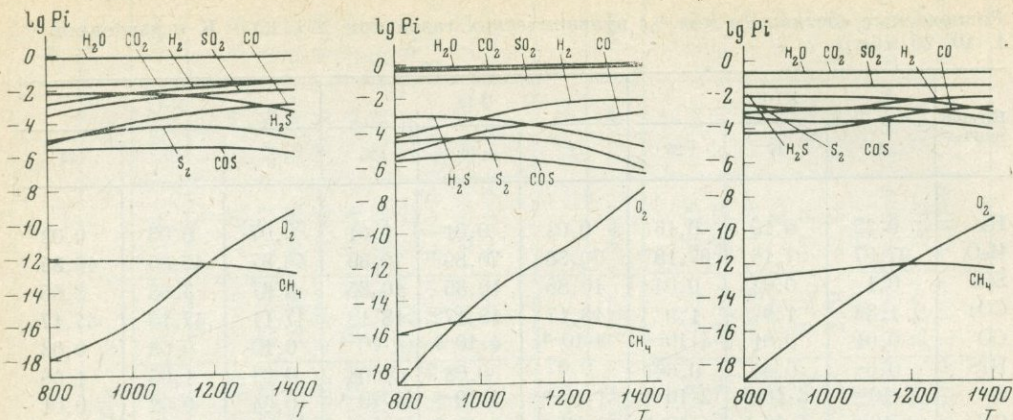


Рис. 1. Зависимость равновесного состава образца KI-F (Heald et al., 1963) от температуры ($P = 1$ ат.м)

Рис. 2. Зависимость равновесного состава образца J-13 (Jaggar, 1940) от температуры ($P = 1$ ат.м)

Рис. 3. Зависимость равновесного состава образца N-12 (Chaigneau et al., 1960) от температуры ($P = 1$ ат.м)

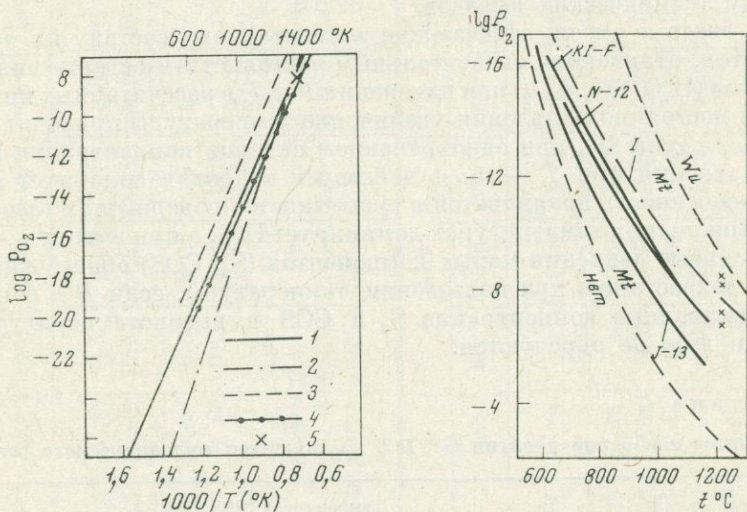


Рис. 4. Зависимость парциального давления кислорода (P_{O_2}) вулканических газов от температуры по экспериментальным и расчетным данным

1 — Sato, Wright (1966); 2 — Finlayson et al. (1968); 3 — настоящая работа; 4 — расчетные данные для образца KI-F (Heald et al., 1963); 5 — Fudali (1965).

Рис. 5. Зависимость парциального давления кислорода (P_{O_2}) вулканических газов от температуры

1 — кривая зависимости P_{O_2}/T для газов коллекции Джаггара—Шепарда для состава с C : S = 1,5 по Нордли (Nordlie, 1971); KI-F — то же для обр. KI-F (Heald et al., 1963) по нашим расчетам; J-13 — то же для обр. J-13 (Jaggar, 1940) по нашим расчетам; N-12 — то же для обр. N-12 (Chaigneau et al., 1960) по нашим расчетам

Крестиками обозначены экспериментальные данные Фудали (Fudali, 1965); пунктиром показаны кривые буферов вюстит—магнетит и магнетит—гематит, построенные по данным справочника JANAF (1965)

3. Основным углеродсодержащим компонентом является CO_2 . Метан в газовых смесях исследованного элементарного состава в заметных количествах не образуется во всем исследованном интервале температур и давлений. При постоянном давлении наблюдается увеличение отношения CO/CO_2 с возрастанием температуры, при этом $P_{\text{CO}} < P_{\text{CO}_2}$. Возрастание давления при $T = \text{const}$ действует в противоположном направлении.

4. Парциальное давление кислорода закономерно увеличивается при $P = \text{const}$ с возрастанием температуры. Возрастание давления в изотермических условиях существенного влияния на P_{O_2} не оказывает, хотя наблюдается некоторая тенденция к его уменьшению с ростом P . Рассчитанные величины P_{O_2} , характеризующие вулканические газы над базальтовыми (Гавайи) и ультраосновными — щелочными (Ньярагонго) лавами, составляют при 1400°K ($P = 1 \text{ атм}$) 10^{-7} — 10^{-10} атм . Эти данные совпадают с вычисленными Хилдом (Heald et al., 1963) и определенными Фудали (Fudali, 1965) в лабораторных условиях над расплавами. Уникальные экспериментальные исследования Сато и Райта (Sato, Wright, 1966) и Финлейсона и др. (Finlayson et al., 1968) по определению f_{O_2} в расплавленных лавах Килауэа окончательно подтвердили полученные величины.

ЛИТЕРАТУРА

- Алемасов В. Е., Дрегалли А. Ф., Бьменок В. И., Тринос В. Н., Кречетников Ю. Д. Равновесный состав, термодинамические свойства реагирующих смесей реальных газов. — В сб. «Термофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы», т. 2. Изд-во Комитета стандартов, мер и измер. приборов, 1969.
- Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Гостоптехиздат, 1960.
- Волков В. П., Рузайкин Г. И. О газовых равновесиях и методах их расчета в связи с проблемами петрогенезиса. — Геохимия, 1969, 8.
- Волков В. П., Рузайкин Г. И. Термодинамический расчет газовых реакций как критерий химического равновесия вулканических эманаций. — В сб. «Вулканизм и глубины Земли». Изд-во «Наука», 1971.
- Волков В. П., Рузайкин Г. И. Математическое моделирование равновесий природных газовых систем. — Геохимия, 1972, 12.
- Волков В. П., Рузайкин Г. И., Ершов Э. Б. Газовые равновесия в вулканическом процессе и их математическое моделирование. — Доклады I Межд. геохим. конгр., т. 1. 1972.
- Гаррелс Р. М., Крайт В. Л. Растворы, минералы, равновесия. Изд-во «Мир», 1968.
- Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд-во «Химия», 1969.
- Данциг Д. Линейное программирование, его обобщения и применение. Изд-во «Мир», 1966.
- Даффин Р., Питерсон Э., Зенер К. Геометрическое программирование. Изд-во «Мир», 1972.
- Додж Б. Химическая термодинамика. ИЛ, 1950.
- Караетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
- Каржавин В. К., Вендилло В. П. Термодинамическое равновесие и условия существования углеводородных газов в магматическом процессе. — Геохимия, 1970, 10.
- Карпов И. К. Расчет химических равновесий в открытых системах путем численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского. — Докл. АН СССР, 1972, 205.
- Карпов И. К., Казьмин Л. А. Расчет сложных химических равновесий в поликомпонентных гетерогенных системах в геохимии. — Геохимия, 1972, 4.
- Карпов И. К., Трошина Т. М. Применение линейного программирования для расчета химических равновесий в минеральных парагенезисах. — Докл. АН СССР, 1967, 176.
- Краускофф К. Содержание тяжелых металлов в магматическом паре при 600°C . — В сб. «Проблемы эндогенных месторождений», т. 1. ИЛ, 1960.
- Краускофф К. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам. — В сб. «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.
- Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. Изд-во «Химия», 1970.
- Пинская Е. Н., Рузайкин Г. И. Определение экстремума функционала методом наискорейшего спуска. — В сб. «Труды Семинара молодых проектировщиков-мелиораторов», т. 2. ЦБНТИ, Гипроводхоз, 1968.
- Плешанов А. С. Общий расчет состава и термодинамический анализ произвольных реагирующих газовых систем. — В сб. «Физическая газодинамика». Изд-во АН СССР, 1962.
- Плешанов А. С., Плешанов И. В. Оптимальный состав произвольной реагирующей газовой системы. — В сб. «Термофизические свойства газов». Изд-во «Наука», 1970.

- Путилов К. А. Термодинамика. Изд-во «Наука», 1971.
- Рождественский И. Б., Олевинский К. К., Шевелев В. П. Состав и термодинамические функции реагирующей газовой или гетерогенной системы. — Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 1.
- Рождественский И. Б., Шевелев В. П., Олевинский К. К. Расчет состава и термодинамических функций произвольных реагирующих газовых систем. — В сб. «Свойства газов при высоких температурах». Изд-во «Наука», 1967.
- Скоков В. А. Алгоритм решения линейных и нелинейных задач методом наименьших квадратов на языке АЛГОЛ-60. — Стандартные программы решения задач матем. программирования, ВЦМГУ, 1972, вып. 25.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I, II. Под ред. В. П. Глушко. Изд-во АН СССР, 1962.
- Трайбус М. Термостатика и термодинамика. Изд-во «Энергия», 1970.
- Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. Изд-во «Мир», 1967.
- Хельгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во «Мир», 1967.
- Bahn G. (ed). Kinetics, equilibria and performance of high-temperature systems. 1963.
- Bahn G., Zukoski E. (eds). Kinetics, equilibria and performance of high-temperature systems. 1960.
- Bigelow J., Dehaven J., Shapiro N. Chemical equilibrium problems with unbounded constraint sets. — SIAM J. Appl. Mathem., 1970, 18.
- Boynnton F. Chemical equilibrium in multicomponent polyphase systems. — J. Chem. Phys., 1960, 32.
- Brinkley S. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents. — J. Chem. Phys., 1947, 15.
- Chaigneau M., Tazieff H., Fabre R. Composition des gaz volcanique du las de lave permanent du Nyiragongo (Congo belge). — Compt. rend. Acad. Sci., 1960, 250, N 4.
- Denbigh K. The principles of chemical equilibrium, 1971.
- Eck R., Lippincott E., Dayhoff M., Pratt Y. Thermodynamic equilibrium and the inorganic origin of organic compounds. — Science, 1966, 153.
- Ellis A. Chemical equilibrium in magmatic gases. — Amer. J. Sci., 1957, 255.
- Eugster H., Wones D. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. — J. Petrol., 1962, 3.
- Finlayson J., Barnes I., Naughton J. Developments in volcanic gas research, Hawaii. — In: The crust and upper mantle of the Pacific area. — Geophys. Monogr., 1968, 12.
- Fudali R. Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, 29, N 9.
- Heald E. Graphical representation of homogeneous chemical equilibria. — Amer. J. Sci., 1968, 266.
- Heald E., Naughton J. Calculation of chemical equilibria in volcanic systems by means of computers. — Nature, 1962, 193.
- Heald E., Naughton J., Barnes J. The chemistry of volcanic gases. — J. Geophys. Res., 1963, 68.
- Huff V., Gordon S., Morrel V. General method and thermodynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reaction. — NASA Report, 1951, 1037.
- Jaggard T. A. Magmatic gases. — Amer. J. Sci., 1940, 238.
- JANAF Thermochemical tables, 1965.
- Kandiner H., Brinkley S. Calculation of complex equilibrium relations. — Ind. Eng. Chem., 1950, 42.
- Kirkwood J., Oppenheim I. Chemical thermodynamics. 1961.
- Matsuo S. On the origin of volcanic gases. — J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1960, 8.
- Matsuo S. Establishment of chemical equilibrium in gases obtained from the lava-lake of Kilauea. — Bull. Volcanol., 1962, 24.
- Naphtali L. A note on Newton-Raphson technique. — In: Kinetics, equilibria and performance of high-temperature systems, 1960.
- Nordlie B. The composition of the magmatic gas of Kilauea and its behavior in the near surface environment. — Amer. J. Sci., 1971, 271.
- Oliver R., Stephanou S., Baier R. Calculation of free-energy minimization. — Chem. Metall. Eng., 1962, 69.
- Passy U., Wilde D. Algorithm of geometrical programming for the solution of chemical equilibria problems. — SIAM J. Appl. Math., 1968, 16.
- Sato M., Wright T. L. Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases. — Science, 1966, 153, N 3740.
- Shepherd E. The gases in rocks and some related problems. — Amer. J. Sci., 1938, 235A.
- Shimazu Y. Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites. — Icarus, 1967, 6.
- White W. Numerical determination of chemical equilibrium and the partitioning of free energy. — J. Chem. Phys., 1967, 46.
- White W., Johnson S., Dantzig G. Chemical equilibrium in complex mixtures. — J. Chem. Phys., 1958, 28.
- Zeleznik F., Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria. — Ind. Eng. Chem., 60.

ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ К ЗАДАЧАМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

С. Д. МАЛИНИН, Н. Е. УЧАМЕЙШВИЛИ

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на крайнее многообразие того класса процессов минералообразования, которые принято относить к гидротермальным (многообразие температурных условий, составов растворов, механизмов образования и т. д.), все эти процессы объединяет одно общее свойство — они по необходимости в явной или неявной форме включают этап перехода минерала из растворенного состояния в твердое. Знание транспортирующей способности водных растворов по отношению к компонентам минерала и термодинамических параметров отложения минералов из раствора является обязательным условием изучения рудного процесса. Поэтому неудивительно, что количественный эксперимент в геохимии гидротермального процесса начался именно с изучения растворимости минералов. За последние два десятилетия в литературе накоплен чрезвычайно обширный материал по растворимости рудных и нерудных минералов в воде и водно-солевых растворах. К этому следует добавить еще многочисленные исследования (количество которых неуклонно возрастает), связанные с задачами искусственного промышленного синтеза кристаллов гидротермальным методом. В результате комбинации нескольких параметров (температуры, концентрации и составов растворов) число подлежащих изучению «частных» систем становится чрезвычайно большим. Такое положение вещей требует, естественно, поисков наиболее общих закономерностей растворимости, которые позволили бы обобщить экспериментальный материал на теоретической основе. Одним из таких наиболее плодотворных подходов является применение теории сильных электролитов по Дебаю — Хюккелю. Ниже будут рассмотрены примеры приложения теории сильных электролитов к решению вопросов гидротермального минералообразования как с использованием материалов экспериментальных исследований авторов, так и с привлечением литературных данных.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ

Первая модель растворов сильных электролитов была основана на представлении о беспорядочном распределении различных ионов в растворе по аналогии со смесями идеальных газов (Аррениус). Поэтому электропроводность таких растворов должна быть пропорциональна числу ионов и служит мерой степени диссоциации. Наблюдавшееся изменение электропроводности с концентрацией приписывалось степени диссоциации, однако константа диссоциации при этом оказывалась переменной величиной. Кроме того, спектры комбинационного рассеяния таких растворов не показывали присутствия недиссоциированных молекул. Оказались неудачными также попытки улучшить теорию с помощью учета сил электростатических взаимодействий (Ван Лаар, Сезерленд, Ганч, Бьеррум), в том числе на основе предположения, что раствор электролита сохраняет свойство кристаллической решетки, по последняя как бы раздвигается (Мильнер, Гош). Из последней модели следовало, что электропроводность и логарифм коэффициента активности пропорциональны кубическому корню из концентрации. На самом деле из экспериментов следовало, что эти величины в разбавленных растворах пропорциональны квадратному корню.

Дебай и Хюккель построили модель ионного раствора, основываясь на следующих принципах:

1. Ионы распределены в объеме раствора не хаотически, а в соответствии с законом кулоновского взаимодействия. Методом статистической физики было рассчитано распределение ионов различных знаков вокруг каждого иона, таким образом, предложено своеобразное понятие — ионная атмосфера (ионное облако).

2. Кулоновское взаимодействие ионов входит слагаемым в величину изобарного потенциала ионов. С другой стороны, в выражении для химического потенциала иона (i) в растворе электролита с концентрацией m : $\mu_i = \mu_i^0 + + KT \ln a_i = \mu_i^0 + KT \ln \gamma_i + KT \ln m_i$; терм $KT \ln \gamma_i$ по физическому смыслу должен быть равен вкладу электростатического взаимодействия.

Окончательное выражение для $\lg \gamma_i$ имеет вид:

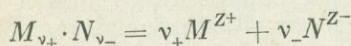
$$\lg \gamma_i = -S_T Z_i^2 \sqrt{\mu}, \quad (1)$$

в свою очередь

$$S_T = \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \cdot \frac{e^2}{2,303k^{3/2}} \cdot \frac{1}{(DT)^{3/2}} = \frac{1,8246 \cdot 10^6 (d_0)^{1/2}}{(DT)^{3/2}},$$

где D — диэлектрическая проницаемость растворителя d_0 — его плотность.

В общем случае его диссоциации вещества $M_{v_+} \cdot N_{v_-}$ по схеме



выражение для среднего коэффициента активности имеет вид:

$$\gamma_{\pm}^{(v_++v_-)} = \gamma_+^{v_+} + \gamma_-^{v_-}$$

или

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \lg v_+ + v_- \lg v_-}{v_+ + v_-} \quad \text{и} \quad \lg \gamma_{\pm} = -S_T (z^+ \cdot z^-) \sqrt{\mu}.$$

Следовательно, средний (ионный) коэффициент активности γ_{\pm} диссоциирующего на ионы вещества также является универсальной функцией ионной силы.

Выражение (1) носит название предельного уравнения теории Дебая — Хюккеля, или первого приближения. В форме такого уравнения теория находит хорошее экспериментальное подтверждение при малых значениях ионных сил (μ 0,001—0,01), а именно: 1) $\lg \gamma$ линейно зависит от $\sqrt{\mu}$; 2) тангенс угла наклона (S_T) соответствует теоретически рассчитанному, при этом S_T носит название предельного угла наклона и составляет при 25° величину 0,5; 3) теория «выдерживает» проверку и по параметру D — диэлектрической проницаемости: изменение угла наклона (S_T) при замене растворителей, имеющих разную диэлектрическую проницаемость, происходит в количественном соответствии с выражением для S_T как функции от D .

Усовершенствуя теорию для более концентрированных растворов, Дебай и Хюккель ввели поправку, которая по физическому смыслу должна была учитывать ограниченность сближения ионов (уравнение Дебая — Хюккеля в форме второго приближения):

$$\lg \gamma_i = -\frac{S_T Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}} = -\frac{S_T Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a_i^{\circ} \sqrt{\mu}}, \quad (2)$$

соответственно

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{S_T Z_1 Z_2 \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}};$$

в свою очередь

$$B = \left(\frac{8\pi N e^2 \bar{a}_0}{1000k} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{(DT)^{1/2}} = \frac{50,29 \cdot 10^8 (\bar{a}_0)^{1/2}}{(DT)^{1/2}},$$

где \bar{a} — так называемое расстояние среднего наибольшего сближения ионов — величина, близкая по порядку к радиусам ионов (10^{-8} Å), но фактически являющаяся полуэмпирическим коэффициентом. В форме второго приближения уравнение Дебая — Хюккеля считается пригодным для растворов с ионными силами до 0,1—0,2.

Дальнейшее усовершенствование теории (для приложения ее к более концентрированным растворам) пошло по пути учета поляризации дипольных молекул растворителя (воды) ионами растворенного вещества, что эквивалентно уменьшению диэлектрической проницаемости растворителя вблизи иона. Это привело к введению в основное уравнение теории дополнительного термина и позволило расширить приложение теории до значений μ 0,2—0,5 или в отдельных случаях даже больше (уравнение теории Дебая — Хюккеля в третьем приближении)

$$\begin{aligned} \lg \gamma_i &= - \frac{S_T Z_i^2 V \bar{\mu}}{1 + BA \sqrt{\mu}} + b\mu, \\ \lg \gamma_{\pm} &= - \frac{S_T (Z_1 Z_2) V \bar{\mu}}{1 + BA \sqrt{\mu}} + b\mu, \end{aligned} \quad (3)$$

где b — полуэмпирический коэффициент, близкий к 0,1 (Z_1, Z_2).

Некоторое представление о возможностях количественных расчетов коэффициентов активности по уравнениям теории Дебая — Хюккеля дает табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты активности NaCl при 25° С (Робинсон, Стокс, 1963)

m, концентрация NaCl	lg γ_{\pm} , экспериментальное	lg γ_{\pm} расчетное			
		По уравнению (первое приближ.)	По уравнению (2) (второе приближение)		По уравнению (3) (третье приближение)
			$\bar{a} = 4$ Å	$\bar{a} = 4,8$ Å	
0,001	0,0155	0,0162	0,0155	0,0154	0,0154
0,01	0,0446	0,0510	0,0451	0,0441	0,0445
0,10	0,1072	0,1614	0,1140	0,1077	0,1085
1,0	0,1671	0,5060	0,2198	0,1974	0,1660
2,0	0,1453	0,7089	0,2510	0,2222	0,1453

Итак, теория сильных электролитов Дебая — Хюккеля имеет ряд несомненных достоинств¹, из которых главным является то, что она позволяет предсказывать не только характер зависимости коэффициента активности от влияния ионной силы, но, что особенно важно, величину коэффициента S_T , не прибегая ни к каким эмпирическим величинам, а основывая расчеты только на физических данных (диэлектрическая проницаемость, заряд электрона и т. д.).

Необходимость введения полуэмпирических коэффициентов в форме 2 и 3-го приближения, конечно, в какой-то мере идет в ущерб цельности те-

¹ К числу недостатков теории следует отнести введение в модель раствора диэлектрической проницаемости как макроскопической характеристики раствора. Это не позволяет учесть электростатические взаимодействия ионов с дипольными молекулами на малых расстояниях, так как при этом величина D теряет физический смысл.

рии. Однако, как будет показано, при определенных условиях расчет коэффициентов активности может быть ограничен использованием формы второго приближения, а полуэмпирический коэффициент (\bar{a}) в этом случае имеет известный физический смысл и изменяется не очень существенно от электролита к электролиту.

Вместе с тем область приложения теории остается ограниченной по существу разбавленными растворами, даже в форме третьего приближения. Попытки создания теории концентрированных растворов делаются на основе других моделей, но без особого успеха (Робинсон, Стокс, 1963).

Хотя модель теории сильных электролитов в принципе не содержит никаких температурных ограничений, исторически обстоятельства сложились так, что проверка теории при температурах выше, чем комнатные, не предпринималась со времени создания теории (1923 г.) вплоть до 60-х годов.

В самом деле из величин, входящих в коэффициенты S_T и B уравнения теории, только диэлектрическая проницаемость и плотность растворителя (воды) зависят от температуры. Диэлектрическая проницаемость для воды была измерена в широком температурном диапазоне уже давно¹ (Akerlof, Oshgry, 1950). Считалось, что если при комнатных температурах водные растворы электролитов имеют достаточно сложное строение вследствие существования водородных связей, то с повышением температуры следует ожидать еще большего их усложнения. На самом деле, однако, с повышением температуры происходит разрыв водородных связей и как результат упрощение структуры растворителя. «Парадокс оказался устраненным к настоящему времени как результат уверенности в том, что системы водных растворов электролитов гораздо менее сложны при высокой температуре благодаря разрыву водородных связей» (Marshall, 1969).

Впрочем, следует иметь в виду, что наряду с отмеченной инертностью мышления проверке теории при повышенных температурах препятствовал также и недостаток надежных экспериментальных данных (в том числе и по растворимости малорастворимых солей).

Положение изменилось в начале 60-х годов, когда были проведены систематические исследования, имевшие специальной целью проверку теории Дебая — Хюккеля при высоких температурах (Lietzke, Stoughton, 1959). В качестве объекта была выбрана соль Ag_2SO_4 как достаточно хорошо растворимая, но в то же время переходящая в раствор без заметного комплексобразования (последнее оказалось ошибочным). Проверка заключалась в изучении растворимости Ag_2SO_4 в присутствии растворов электролитов различных концентраций: KNO_3 , K_2SO_4 , $MgSO_4$, $AgNO_3$, HNO_3 , H_2SO_4 , UO_2SO_4 и их смесей (Lietzke, Stoughton, 1959₁; 1959₂; 1959₃; 1959₄; 1960, 1962, 1966; Stoughton, Lietzke, 1960). Одни из них содержали общий ион (Ag^+ или SO_4^{2-}), другие не содержали. Такие электролиты носят название «поддерживающих».

Оказалось, что растворимость подчиняется уравнению Дебая — Хюккеля в форме второго приближения при всех исследованных температурах (до 300°С) и до весьма высоких концентраций электролитов (величин ионных сил, значительно превосходящих низкотемпературные вплоть до 2—3 вместо 0,1—0,2 при 25°С). Другой важный результат заключался в том, что с повышением температуры область приложимости уравнений теории в отношении концентраций электролитов имела тенденцию к расширению, а не суживанию.

Полученные результаты исследования растворимости позволили рассчитать некоторые важные константы для высоких температур, в частности, из данных по растворимости Ag_2SO_4 в растворах H_2SO_4 и HNO_3 была рассчитана вторая константа диссоциации серной кислоты для температур до 300°.

¹ Насколько нам известно, систематические расчеты коэффициентов активности по уравнению Дебая — Хюккеля в форме второго приближения при высоких температурах (до 300°С) были выполнены впервые Лицке (Lietzke, Stoughton, 1959) и независимо Б. Н. Рыженко (1963₁) для растворов электролитов 1-1 и 1-2.

Растворимость ангидрита и его гидратных форм изучалась в разное время в широком диапазоне температур в связи с его распространенностью в природных условиях как минерала, характеризующегося разнообразием температурных условий образования (Marshall et al., 1964; обзор результатов). К тому же в последнее время к свойствам растворимости CaSO_4 повысился интерес в связи с проблемой опреснения морской воды путем дистилляции на промышленных опреснительных установках. При этом важно знание условий садки сульфата кальция для управления этим процессом в целях борьбы с таким нежелательным явлением, как отложение ангидрита на поверхностях теплообменников.

Растворение ангидрита и водных его форм протекает по уравнению: $\text{CaSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + n \text{H}_2\text{O}$, где $n = 2, 1/2$ или 0 (гипс, бассанит, ангидрит).

Произведение активности в общем случае имеет вид:

$$K_{sp}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n.$$

Поскольку

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \quad \text{и} \quad a_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}},$$

то

$$K_{sp}^0 = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n.$$

Принимая во внимание, что $m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} = K_{sp}^2$ (произведение растворимости),

$$\lg K_{sp}^0 = \lg K_{sp} + \lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} + \lg \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + n \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$$

и так как по определению, вытекающему из теории,

$$\lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \lg \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = - \frac{4S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}},$$

окончательно получаем:

$$\lg K_{sp}^0 = \lg K_{sp} - \frac{8S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}} + n \lg a_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Для случая ангидрита:

$$\lg K_{sp(A)}^0 = \lg K_{sp(A)} - \frac{8S_T(\mu)}{1 + A_s \sqrt{\mu}}. \quad (4)$$

Или, если пользоваться терминами растворимости,

$$\lg S_{(A)} = \lg S_{(A)}^0 + \frac{4S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}}. \quad (4a)$$

Это последнее выражение означает геометрически, что между значениями величин $\lg S$ и функции $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}}$ существует линейная зависимость, причем тангенс угла наклона прямой численно равен $4 S_T$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg S_A$.

На рис. 1, заимствованном из работы (Marshall et al., 1964), представлено такого рода построение, выполненное методом наименьших квадратов.

Величины коэффициентов S_T рассчитаны из данных (Akerlöf, Oshry, 1950) и их опорные значения представлены в табл. 2. Таким образом, оказы-

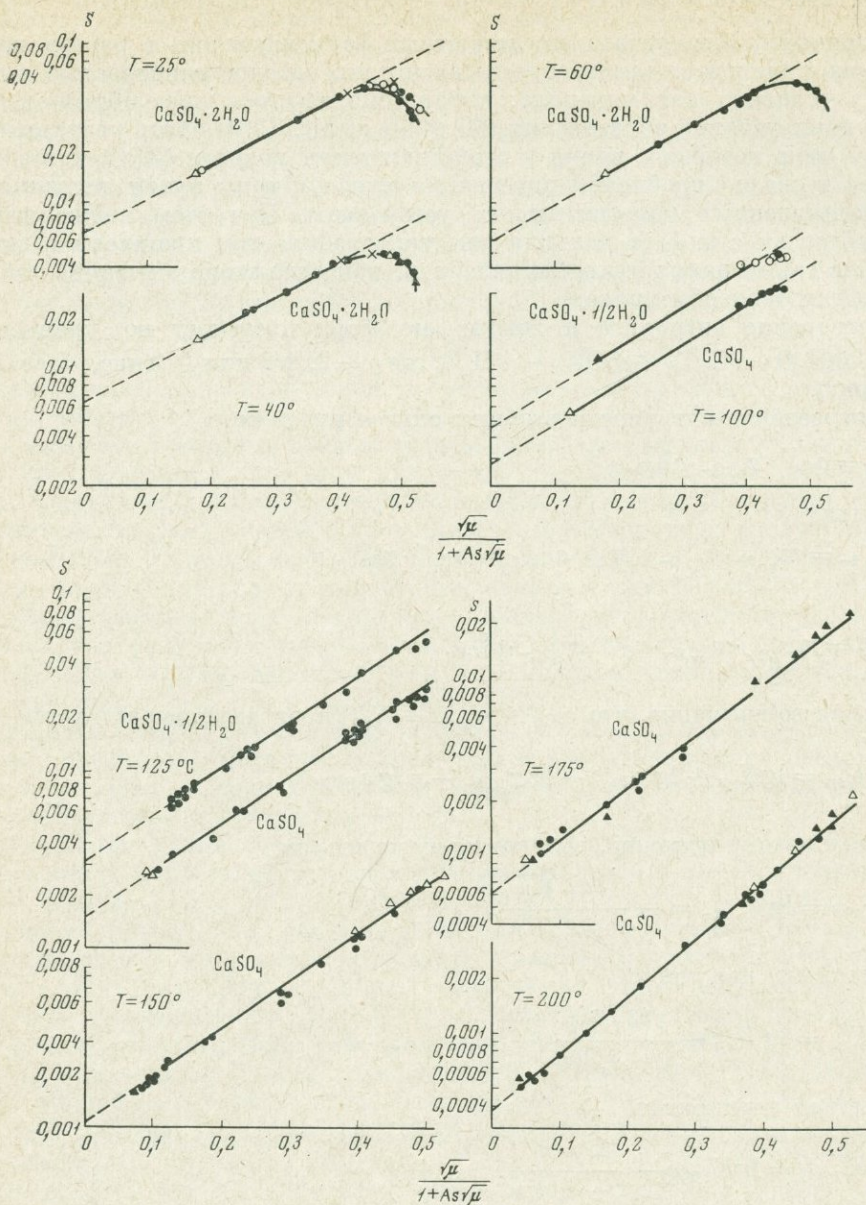


Рис. 1. Зависимость растворимости CaSO_4 и его гидратных форм в растворах NaCl при температурах 25—200° от значений функции Дебая — Хюккеля (Marshall et al., 1964)

вается, что уравнение теории Дебая—Хюккеля в форме второго приближения выполняется во всем диапазоне температур—от комнатных до 200° и выше (Yeatts, Marshall, 1969; Templeton, Rodgers, 1967).

Что касается предельно допустимых ионных сил поддерживающего электролита, то из рис. 1 совершенно очевидно, что при высоких температурах уравнение выполняется до значительно более высоких ионных сил, чем при низких (до 6 m при 200°). Величина коэффициента As при этом остается близкой к 1,5 и практически не требует коррекции.

Линейной экстраполяцией значения $\lg S$ к нулевым ионным силам были получены значения S_A^0 ($K_{sp(A)}^0$) (Yeatts, Marshall, 1969).

Таблица 2

Коэффициенты S_T и B уравнения Дебая — Хюккеля (Наумов и др., 1971) и коэффициент S^* (Marshall, 1969) при температурах 0—350° С и давлении насыщенного пара

$t, ^\circ\text{C}$	S_T	B	S^*	$t, ^\circ\text{C}$	S_T	B	S^*
0	0,4886	0,3242	—	180	0,7598	0,3609	—
0,5	—	—	0,165	190	0,7913	0,3631	—
10	0,4965	0,3258	—	200	0,8132	0,3660	—
20	0,5052	0,3276	—	210	0,8431	0,3688	—
25	0,5098	0,3284	0,173	220	0,8751	0,3715	—
30	0,5147	0,3294	—	230	0,9068	0,3730	—
40	0,5246	0,3341	—	240	0,9480	0,3775	—
50	0,5404	0,3339	—	250	0,9906	0,3808	0,520
60	0,5452	0,3344	—	260	1,036	0,3839	—
70	0,5598	0,3367	—	270	1,091	0,3880	—
80	0,5731	0,3386	—	280	1,151	0,3920	—
90	0,5855	0,3403	—	290	1,219	0,3964	—
100	0,6022	0,3428	—	300	1,298	0,4010	—
110	0,6183	0,3448	—	310	1,392	0,4063	—
120	0,6351	0,3469	—	320	1,533	0,4117	—
130	0,6529	0,3495	—	330	1,634	0,4178	—
140	0,6717	0,3513	—	340	1,797	0,4244	—
150	0,6917	0,3536	0,280	350	2,000	0,4311	1,12
160	0,7132	0,3560	—	360	2,250	0,4359	—
170	0,7358	0,3584	—	370	2,511	0,4486	—

На серии графиков (рис. 2) представлены результаты обработки значений растворимости гипса и ангидрита в морской воде в сопоставлении с теоретическими значениями этих величин, рассчитанными по теории Дебая — Хюккеля (Marshall, Slusher, 1968). Несовпадение экспериментальных и теоретических значений имеет специфический характер и должно быть приписано образованию ионного ассоциата MgSO_4^0 , дающего положительный вклад в общую растворимость ангидрита.

Образование ионных ассоциатов подчиняется закону действующих масс и их прочность характеризуется константой нестойкости. Ионные ассоциаты, вообще говоря, не являются комплексами, однако принципиальных различий между теми и другими нет.

В теории ионных ассоциатов (по Бренстеду) устанавливается основное условие их образования — сближение ионов на достаточно близкое расстояние, определяемое как критическое. Имеется возможность теоретически рассчитать это расстояние. Для 1—1-электролитов оно составляет 3,57 Å.

Ассоциаты, как правило, образуются в результате взаимодействия малого многозарядного катиона и большого, легко поляризуемого иона, которые разделены между собой массивом из диполей воды. В водных растворах путем обработки данных по электропроводности в настоящее время установлено существование таких ассоциатов, как BaCl^+ , AgCl_2^- , LiCl_2^- и др.

Из величин отклонений растворимости от значений, предсказываемых теорией Дебая — Хюккеля, могут быть рассчитаны величины констант нестойкости ионных ассоциатов при разных значениях μ и последующей экстраполяцией к нулевым значениям определены K_d^0 ассоциатов (Marshall, 1967).

Ход расчета для случая растворения CaSO_4 в растворе электролита, содержащего разные ионы, в общих чертах состоит в следующем: так как

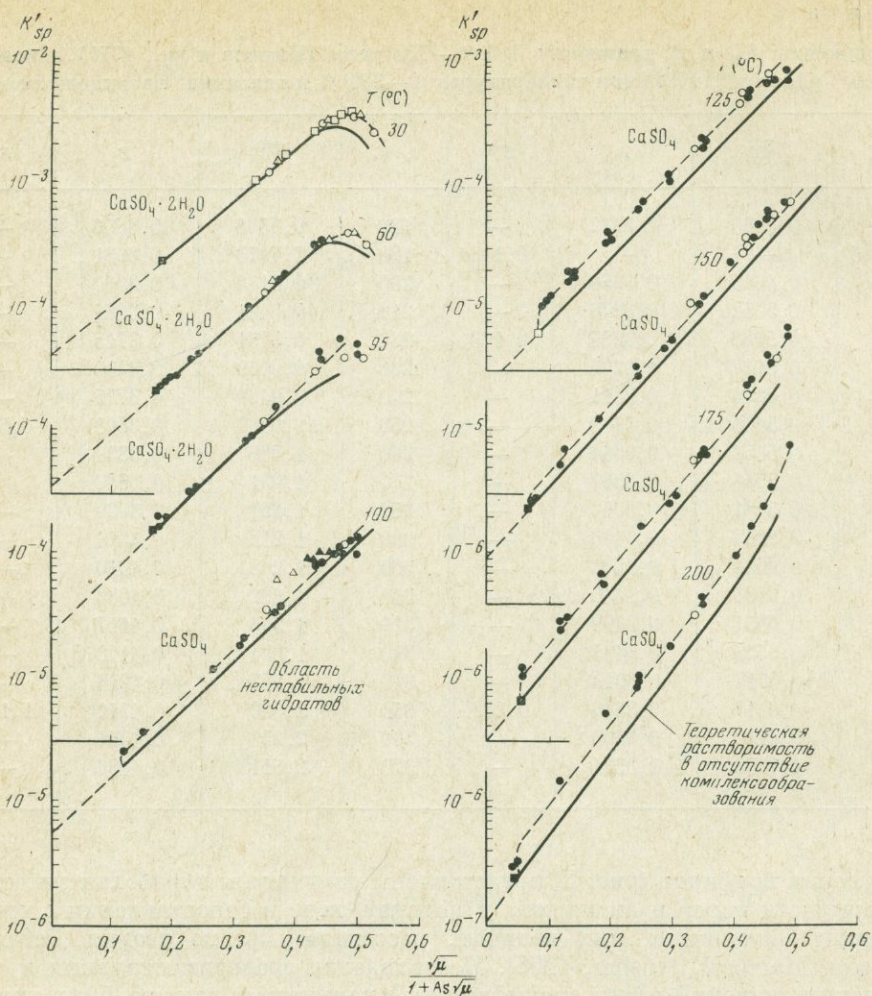


Рис. 2. Зависимость произведения растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 для морской воды в сопоставлении с данными для растворов NaCl (сплошные линии) при температурах 30—200° от значений функции Дебая—Хюккеля (Marshall, Slusher, 1968)

образование ионной пары описывается уравнением реакции $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{MgSO}_4^0$, то константа нестойкости этого ассоциата $K_d = \frac{m_{\text{Mg}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{MgSO}_4^0}}$.

Из соотношения

$$K_{sp} = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} = S_A (S_A + \Delta m_{\text{SO}_4^{2-}} - m_{\text{MgSO}_4^0}),$$

где $S_{(A)}$ — растворимость CaSO_4 в растворах, содержащих Mg^{2+} и SO_4^{2-} , и K_{sp} — произведение растворимости CaSO_4 , $\Delta m_{\text{SO}_4^{2-}}$ — концентрация избыточных сульфатов в растворе, следует, что

$$m_{\text{MgSO}_4^0} = S_{(A)} + \Delta m_{\text{SO}_4^{2-}} - \frac{K_{sp}}{S_{(A)}}.$$

Далее,

$$m_{\text{Mg}^{2+}} = m \Sigma \text{Mg}^{2+} - m_{\text{MgSO}_4^0} = m \Sigma \text{Mg}^{2+} - S_{(A)} - \Delta m_{\text{SO}_4^{2-}} - \frac{K_{sp}}{S_{(A)}}$$

$$\text{и } m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{K_{sp}}{m_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{K_{sp}}{S_{(A)}}$$

Подставляя теперь значения для $m_{\text{MgSO}_4^0}$, $m_{\text{Mg}^{2+}}$ и $m_{\text{SO}_4^{2-}}$ в выражение для K_d , получаем:

$$K_d = \frac{(m_{\text{Mg}^{2+}} - S_{(A)} - \Delta m_{\text{SO}_4^{2-}} + \frac{K_{sp}}{S_{(A)}})}{m + S_{(A)} - K_{sp}/S_{(A)}} \cdot K_{sp}/S_{(A)}$$

Все входящие в последнее выражение переменные доступны измерению. Так как

$$K_d^0 = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{MgSO}_4^0}} = \frac{m_{\text{Mg}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{MgSO}_4^0}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{MgSO}_4^0}}$$

то, принимая $\gamma_{\text{MgSO}_4^0} = 1$, получаем:

$$\lg K_d = \lg K_d^0 + \frac{8S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}}$$

основное уравнение зависимости константы нестойкости ионной пары от ионной силы раствора, откуда могут быть определены значения K_d^0 . Экстраполяция к нулевым значениям μ производилась при $A_s = 1$.

В табл. 3 приведены некоторые опорные значения величин $\lg K_d^0$ для MgSO_4^0 по данным работы (Marshall, 1967).

Таблица 3

Константы диссоциации ионных ассоциатов MgSO_4 (Marshall, 1967) и CaSO_4 (Yeatts, Marshall, 1969)

$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg K_d \text{MgSO}_4^0$	$-\lg K_d \text{CaSO}_4^0$	$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg K_d \text{MgSO}_4^0$	$-\lg K_d \text{CaSO}_4^0$
0	2,129	1,932	200	4,002	3,362
25	2,399	2,032	230	—	(3,96)
50	2,631	2,166	250	4,58 (4,34)	3,847
100	3,057	2,504	300	5,23	4,357
150	3,501	2,910 (2,78)	350	5,96	4,886

Примечание. В скобках данные (Малинин и др. 1969).

Специальными систематическими исследованиями растворимости гипса и ангидрита в смесях электролитов состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaNO}_3$ при температурах от 0 до 350° (Yeatts, Marchall, 1969) было показано образование ионного ассоциата CaSO_4^0 и рассчитаны константы его нестойкости.

Расчет производился по следующей схеме:

$$S_A = m_{\text{CaSO}_4^0} + \frac{K_{sp}}{m_{\Sigma\text{SO}_4} - m_{\text{CaSO}_4^0}}, \quad (5)$$

так как растворимость CaSO_4 складывается из ионной и молекулярной форм. С другой стороны,

$$K_d = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{CaSO}_4^0}} = \frac{K_{sp}}{m_{\text{CaSO}_4^0}} \quad (6)$$

Исключая $m_{\text{CaSO}_4^0}$ из уравнения (5) и подставляя в (6), можно получить выражение для K_d в доступных для измерения величинах. Что касается способа экстраполяции K_d к нулевым значениям μ , то в работе (Yeatts, Marshall, 1969) рекомендуется экстраполяционная формула следующего вида:

$$\lg K_d + S_T^* V \bar{\mu} = \lg K_d^0 + \frac{8S_T V \bar{\mu}}{1 + A_s V \bar{\mu}}, \quad (7)$$

где S_T^* — величина составляющая приблизительно $1/2 S_T$, т. е. $-\lg \gamma_{\text{CaSO}_4^0} = S_T^* \mu$.

Вопрос о форме экстраполяционного уравнения обсуждается более подробно в специальном разделе статьи.

Опорные значения $K_d^0_{\text{CaSO}_4}$ (Yeatts, Marshall, 1969) приводятся в табл. 3.

СИСТЕМА БАРИТ (BaSO_4) — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для обработки имеющихся в литературе данных по растворимости барита были использованы те же соотношения, что и для CaSO_4 , так как растворение BaSO_4 протекает по той же схеме (4а).

Первичные данные заимствованы из работ (Templeton, 1960; Учмейшвили и др., 1966; Strübel, 1967).

Результаты для растворов NaCl (KCl) представлены на рис. 3—4. Концентрации хлоридов меняются от 0,1 до 2,0 М.

Ионную силу в случае растворов BaSO_4 в NaCl следует рассчитывать из соотношения $\mu = m_{\text{NaCl}} + 4 m_{\text{BaSO}_4}$, однако вклад растворенного BaSO_4 в рассматриваемом случае не принимался во внимание вследствие крайне малой концентрации в сравнении с хлоридами.

Итак, оказывается, что во всем диапазоне концентраций NaCl и KCl (различия между ними практически неуловимы) уравнение Дебая — Хюккеля выполняется достаточно хорошо, величины A_s при этом не зависят от ионной силы, но требуют только некоторой коррекции с изменением температуры, в общем не очень существенной (от 1,35 до 1,40 при изменении температуры от 100 до 310°). Это позволяет экстраполировать $S_{(B)}$ к нулевым значениям μ , чтобы получить величины соответственно K_{sp}^0 (рис. 5). Следует отметить, что значения растворимости BaSO_4 в чистой воде значительно отклоняются в сторону завышения от соответствующих изотерм растворимости, особенно при высоких значениях температур (рис. 4). Отчасти это связано с ошибками измерения растворимости (в разбавленных растворах сильно сказывается влияние примесей), но в основном обусловлено гидролизом, сопровождающим растворение. (Гидролизу как раз способствуют низкие ионные силы растворов и высокие температуры.)

Следует, однако, заметить, что метод определения S_0 (K_{sp}^0) для BaSO_4 экстраполяцией значений $SK\mu = 0$ по прямой с дебаевским наклоном не безукоризнен. Так, в области разбавленных ($\mu < 0,04$) растворов хлоридов и нитратов K , Li и Mg (Neuman, 1933) экспериментальные точки систематически отклоняются вниз от экстраполяционной прямой и, хотя различия невелики — соответствующие значения K_{sp}^0 отличаются на 20—30%, отклонения превышают ошибки эксперимента. Возможно, что отклонения вызваны образованием ионных ассоциатов, в частности, таких достоверно установленных, как BaCl^+ и BaSO_4^0 ($K_d \text{BaSO}_4 = 5 \cdot 10^{-3}$ при 25° (Liesser, 1965).

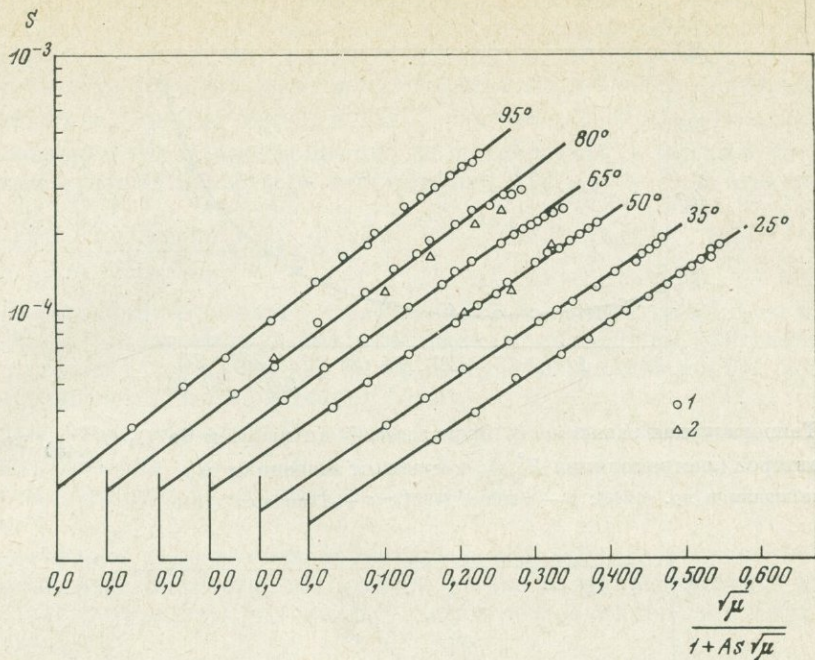


Рис. 3. Зависимость растворимости BaSO_4 в растворах NaCl при температурах $25-95^\circ \text{C}$ от значений функции Дебая — Хюккеля
 1 — Templeton (1960); 2 — Strübel (1967)

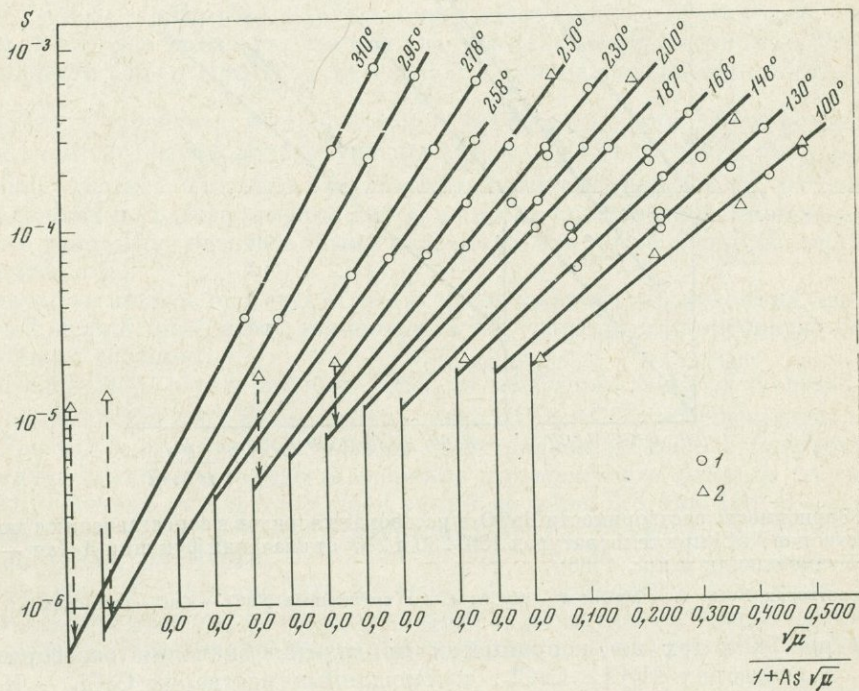


Рис. 4. Зависимость растворимости BaSO_4 в растворах NaCl при температурах $100-310^\circ$ от значений функции Дебая — Хюккеля
 1 — Учамейшвили и др. (1966); 2 — Strübel (1967)

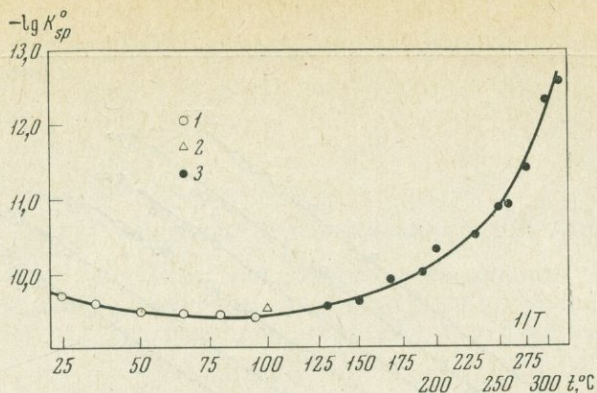


Рис. 5. Температурная зависимость произведений активности BaSO_4 ($K_{sp(B)}^0$) по данным разных авторов (экстраполяция $K_{sp(B)}^0$ к нулевым значениям μ)
 1 — Учмейшвили и др. (1966); 2 — Strübel (1967); 3 — Templeton (1960)

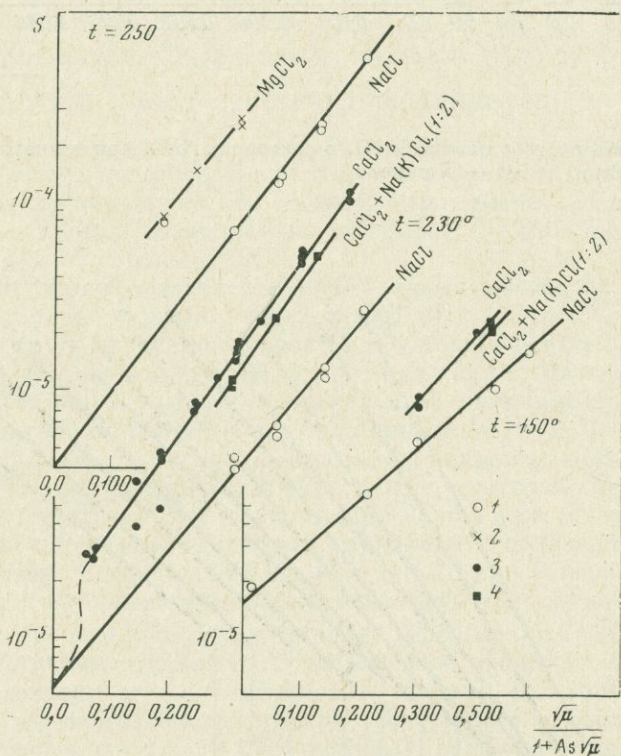


Рис. 6. Зависимость растворимости BaSO_4 в растворах хлоридов в сопоставлении с данными для растворов NaCl при температурах 150, 230 и 250° от значений функции Дебая — Хюккеля (Учмейшвили и др., 1966)

1 — в растворах NaCl ; 2 — MgCl_2 ; 3 — CaCl_2 ; 4 — в смешанных $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ -растворах

На рис. 6 в тех же координатах приводятся значения растворимости BaSO_4 в растворах MgCl_2 , CaCl_2 , и смешанных растворах $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ в сопоставлении с соответствующими изотермами растворимости BaSO_4 в хлоридно-натровых растворах (150, 230 и 250°).

Значения растворимости в растворах MgCl_2 и CaCl_2 лежат значительно выше, чем для растворов NaCl , и образуют линии, почти параллельные изо-

термам с NaCl. Таким образом, экстраполяция к нулевым значениям S в этом случае должна была бы дать сильно отличающиеся, завышенные предельные значения растворимости, что является признаком комплексообразования.

Был произведен расчет значений константы нестойкости наиболее вероятных ионных ассоциатов $MgSO_4^0$ и $CaSO_4^0$. Расчет для $MgSO_4^0$ производился с использованием тех же соотношений, что и для $CaSO_4^0$, с той разницей, что избыточный сульфат в растворе отсутствовал ($\Delta m_{SO_4^{2-}} = 0$) и отсюда

$$K_d = \frac{[m - S_B + K_{sp}/S_B]}{S_{(B)} - K_{sp}/S_{(B)}} \cdot K_{sp}/S_{(B)},$$

где $S_{(B)}$ — растворимость $BaSO_4$ в растворе $MgCl_2$ концентрации m и ионной силы μ , $K_{sp(B)}$ — соответствующие значения произведений растворимости $BaSO_4$ в растворах той же ионной силы, но без образования ионных ассоциатов (в настоящем случае в растворах NaCl).

Экстраполяция значений K_d для $MgSO_4^0$ к нулевым значениям μ производилась графически (рис. 7). Полученное значение $\lg K_d^0 = -4,34$ находится в хорошем согласии с литературными данными $-4,58$ (Marshall, 1967) (табл. 3).

Таким образом, расчет констант нестойкости $MgSO_4^0$ независимыми путями — из данных по растворимости $CaSO_4$ и $BaSO_4$ в растворах, содержащих $MgCl_2$ — дает близкие результаты, что свидетельствует о правильности использованного подхода.

Для нахождения $K_{dCaSO_4^0}$ в качестве экстраполяционного было использовано уравнение

$$\lg K_d = \lg K_d^0 + 8S_T \left(\frac{V\bar{\mu}}{1 + A_s V\bar{\mu}} - \frac{\mu}{16} \right) \quad (8)$$

(при $A_s = 1,5$), которое хорошо охватывает экспериментальные точки (рис. 8). Нетрудно показать, что оно следует из выражения для коэффициента активности $CaSO_4^0$: $\lg \gamma_{CaSO_4^0} = -1/2 S_T \mu$, предложенного в работе (Mar-

shall, 1968). Полученные экстраполяцией значения K_d^0 находятся в удовлетворительном согласии с литературными (Yeatts, Marshall, 1969; см. табл. 3).

Важно отметить, что значения константы диссоциации $CaSO_4^0$, рассчитанные из данных по растворимости $BaSO_4$ в смесях $CaCl_2$ и NaCl, хорошо согласуются с таковыми, рассчитанными из данных для чисто хлоридно-кальциевых растворов.

Следует отметить еще результаты исследований, проведенных со специальной целью выяснения возможности образования бикарбонатно-бариевых ионных ассоциатов¹.

Исследовалась растворимость $BaSO_4$ в растворах NaCl и $NaHCO_3$ при температурах 150 и 230°. Высокое отношение HCO_3^- к CO_3^{2-} обеспечивалось присутствием CO_2 в системе. Результаты представлены на рис. 9. В рассмотрение следует принимать только те значения растворимости $BaSO_4$ в растворах $NaHCO_3$, которые отвечают ионным силам не выше 0,5 при 150° и не выше 0,1 при 230°, так как в более концентрированных растворах происходит замещение $BaSO_4$ на $BaCO_3$.

Принимая во внимание, что значения растворимости в растворах NaCl и $NaHCO_3$ согласуются в пределах разброса результатов, можно полагать, что заметного образования ионных ассоциатов в этих условиях не происходит.

¹ Этот вопрос возник в связи с тем, что в баритах и сопутствующих ему минералах присутствуют, как правило, в значительных количествах углекислота и бикарбонат-ион, поэтому представлялось необходимым проверить возможность участия HCO_3^- в процессах транспортировки бария.

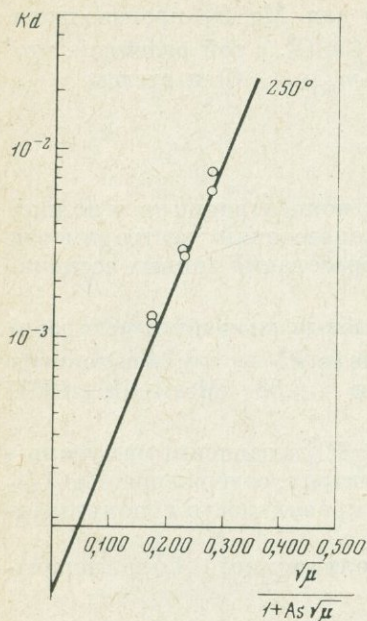


Рис. 7. Зависимость константы нестойкости ионного ассоциата MgSO_4^0 от значений функции Дебая—Хюккеля при 250° (Малинин и др., 1969). Рассчитаны из значений растворимости BaSO_4 в растворах MgCl_2 (Учамейшвили и др., 1966)

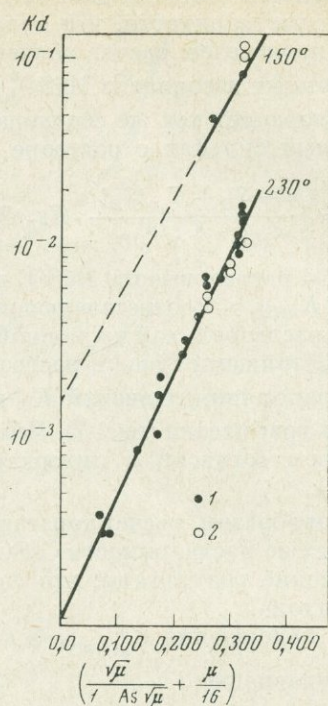


Рис. 8. Зависимость константы нестойкости ионного ассоциата CaSO_4 от значений функции Дебая—Хюккеля при 150° и 230° (Малинин и др., 1969)

Рассчитаны: 1 — из значений растворимости BaSO_4 в растворах CaCl_2 ; 2 — в смешанных NaCl — CaCl_2 -растворах (Учамейшвили и др., 1966)

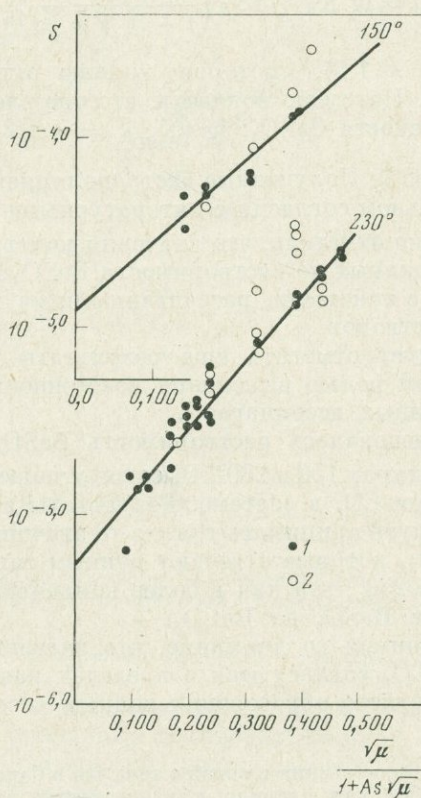
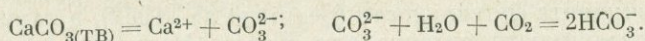


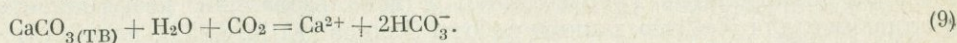
Рис. 9. Зависимость растворимости BaSO_4 в растворах NaHCO_3 (1) и NaCl (2) при температурах 150° и 230° С от значений функции Дебая—Хюккеля

СИСТЕМА КАЛЬЦИТ (CaCO₃) — УГЛЕКИСЛЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворение кальцита в водных растворах углекислоты протекает по уравнениям реакций:



или, в форме суммарного уравнения,



Соотношение активностей Ca²⁺ и CO₃²⁻ в равновесии с твердой фазой CaCO₃ управляется константой произведения активности: $K_{sp}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$.

Из уравнений реакций диссоциации угольной кислоты следует, что

$$K_1' = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2}}, \quad K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}.$$

Сочетанием уравнений получаем:

$$\frac{a_{\text{HCO}_3^-}^2 a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_2}} = \frac{K_1'}{K_2} K_{sp}^0 = K_a,$$

где K_a — по форме константа уравнения реакции (9), или

$$\lg \frac{a_{\text{HCO}_3^-}^2 a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{CO}_2}} = \lg \frac{K_1'}{K_2} K_{sp}^0 = \lg K_a.$$

Так как

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}; \quad a_{\text{HCO}_3^-} = m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}$$

$$\text{и } a_{\text{CO}_2} \approx m_{\text{CO}_2}, \quad \text{то } \lg \frac{m_{\text{HCO}_3^-}^2 m_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{CO}_2}} = \lg \frac{K_1'}{K_2} K_{sp}^0 - (\lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \lg \gamma_{\text{HCO}_3^-}).$$

Подставляя выражения для γ из теории Дебая — Хюккеля, а также принимая во внимание, что растворимость $S_{(c)} = 1/2 m_{\text{HCO}_3^-}$, где $\Delta m_{\text{Ca}^{2+}}$ — избыточная (по отношению к растворенному Ca²⁺ в виде бикарбоната) концентрация Ca²⁺ в растворе (CaCl₂), получаем окончательно:

$$\lg \frac{S_{(c)}^2 (S_{(c)} + \Delta m_{\text{Ca}^{2+}})}{m_{\text{CO}_2}} = \lg \frac{K_1'}{4K_2} K_{sp}^0 + \frac{6S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}}. \quad (10)$$

Таким образом, если выполняется уравнение закона Дебая — Хюккеля, то между величинами $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}}$ и $\lg \frac{S_{(c)} (S_{(c)} + \Delta m_{\text{Ca}^{2+}})}{m_{\text{CO}_2}}$ должна существовать линейная зависимость, тангенс угла наклона при этом должен составлять величину $6 S_T$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равняться $\lg \frac{K_1'}{4K_2} \cdot K_{sp(c)}^0$. В том частном случае, когда растворение происходит в воде или в растворе электролита, не содержащего общий ион (Ca²⁺, CO₃²⁻), согласно уравнению реакции растворения кальцита:

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} m_{\text{HCO}_3^-} = S_{(c)} \quad \text{и} \quad \lg \frac{S_{(c)}^3}{m_{\text{CO}_2}} = \lg \frac{K_1'}{4K_2} \cdot K_{sp(c)}^0 + \frac{6S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}}. \quad (10a)$$

Были использованы все доступные данные по растворимости кальцита при высоких температурах: в воде, 0,5 н. растворе NaCl и морской воде

(Miller, 1952); в воде и растворах CaCl_2 (от 0 до 2,0 н.) (Малинин, 1963); в воде и растворах NaCl (от 0,1 до 1,0 н.; Ellis, 1959, 1963) и в воде (Segnit et al., 1962).

Концентрации CO_2 в растворе рассчитывались из констант Генри (Малинин, 1965) с учетом коэффициента фугетивности (Segnit et al., 1962), а также из прямых измерений растворимости углекислоты в воде (Малинин, 1959).

Поправки на понижение растворимости газа («высаливание») в случае растворов электролитов производились с использованием коэффициентов высаливания: для NaCl по данным работы Эллиса (Ellis, 1959), для CaCl_2 — работы Малинина (1959). В случае воды и растворов NaCl для построения использовалась форма уравнения (10а), а в случае CaCl_2 — уравнение (10), общий ион. Величины коэффициента A_s были выбраны такими же, что и для барита.

На рис. 10 нанесены значения величин $\lg \frac{S_{(c)}^2 + \Delta m_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{CO}_2}} (= \lg A)$ и $\lg \frac{S_{(c)}^3}{m_{(\text{CO}_2)}}$ против $\frac{V\bar{\mu}}{1 + A_s V\bar{\mu}}$. При использовании данных Миллера (Miller, 1952) по растворимости в морской воде учитывалось действие общего иона Ca^{2+} (было использовано уравнение 10). Данные работы (Segnit et al., 1962) на график не нанесены, чтобы не перегружать последний.

Следует отметить, что практически во всех случаях растворимость кальция в воде и растворах NaCl весьма хорошо описывается уравнениями (10) и (10а), лучше, чем можно было бы ожидать, принимая во внимание многообразие источников использованных данных, а также большое число переменных входящих в уравнение. Это последнее обстоятельство должно приводить к накоплению погрешностей и, следовательно, увеличивать вероятность раз-

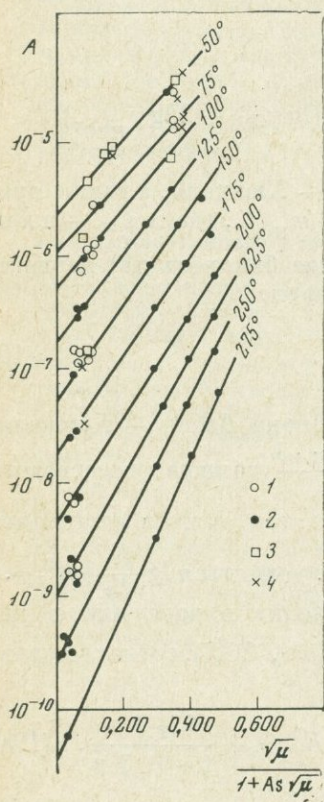
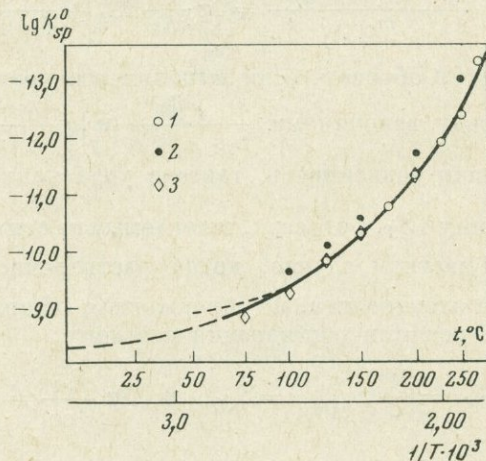


Рис. 10. Зависимость величины A для CaCO_3 от значений функции Дебая — Хюккеля при температурах 50—275° по данным растворимости CaCO_3

1 — в воде; 2 — в растворах CaCl_2 (Малинин, 1963); 3 — в воде (Ellis, 1959) и в растворах NaCl (Ellis, 1963); 4 — в растворах NaCl и морской воде (Miller, 1952)

Рис. 11. Температурная зависимость произведения активности CaCO_3 (K_{sp}^0)

1 — Малинин (1963); 2 — Ellis (1959); 3 — Segnit et al. (1962); штриховая линия — Заводнов (1964)



броса конечных результатов расчета. Тем не менее, хотя величины коэффициентов S_T и A_s — наперед заданные, экспериментальные точки достаточно определенно укладываются на соответствующие прямые.

Путем экстраполяции функции $\lg A$ к нулевым значениям μ были найдены значения $\lg A_0 = \frac{K'_1}{4K_2} K_{sp}^0$. Из значений A_0 рассчитаны далее значения K_{sp}^0 в диапазоне температур от 50 до 275°. Влияние температуры на величину $4K_2/K'_1$ учитывали по уравнению $\lg \frac{4K_2}{K'_1} = -\frac{348,4}{T} - 2,163 - 0,00005T$,

которое получено комбинацией уравнений температурной зависимости константы диссоциации угольной кислоты (Рыженко, 1963₂).

Графически величины $K_{sp(c)}^0$ представлены на рис. 11. Там же данные для низких температур, заимствованные из ряда наиболее надежных работ (Заводнов, 1964) $pK_{sp(c)}^0 = 8,260 + 5 \cdot 10^{-3} t + 5 \cdot 10^{-5} t^2$ (для t от 0 до 70° С).

Из данных по растворимости кальцита в углекислых растворах CaCl_2 различных концентраций (Малинин, 1963) следует, что растворимость при постоянном парциальном давлении уголекислоты ($t = 150^\circ$) проходит через минимум, как результат взаимодействия противоположно направленных факторов — эффекта общего иона и солевого эффекта. Представление этих результатов в форме зависимости (10) не приводит к совпадению с соответствующей изотермой для растворов NaCl (рис. 10). Подъем кривой для растворов CaCl_2 в области высоких концентраций указывает на образование ионных ассоциатов.

Из двух ожидаемых при этих условиях ионных пар CaCO_3 и CaHCO_3^+ наиболее вероятным представляется вторая. На это указывает независимость величины $\frac{m_{\text{Ca}^{2+}} S_{(c)}^2}{m_{\text{CO}_2}}$ от концентрации CO_2 ($m_{\text{CaCl}_2} = 1,00$ при 150 и 225°), а также значительно лучшее соответствие между теоретическим и наблюдаемым наклоном прямых в случае CaHCO_3^+ , чем в случае CaCO_3^0 : $S_T \approx 0,70$ для CaHCO_3^+ и 0,25 для CaCO_3^0 ; $S_T = 0,69$ при температуре 150°.

Расчет константы нестойкости CaHCO_3^+ производился, исходя из следующих соотношений:

$$K_d = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{CaHCO}_3^+}} = \frac{(\Delta m_{\text{Ca}^{2+}} + S'_{(c)} - m_{\text{CaHCO}_3^+}) \cdot (2S'_{(c)} - m_{\text{CaHCO}_3^+})}{m_{\text{CaHCO}_3^+}}$$

В свою очередь расчет величин $m_{\text{CaHCO}_3^+}$ основан на сопоставлении значений растворимости кальцита в растворах CaCl_2 и гипотетической растворимости его в растворе электролита той же ионной силы и состава, но без образования ионных ассоциатов ($S_{\text{CaCO}_3}^*$):

$$m_{\text{CaHCO}_3^+} = S_{(c)} - S^*$$

S^* рассчитывается из соотношения $\frac{S^* \Delta m_{\text{Ca}^{2+}}}{m'_{\text{CO}_2}} = A = \frac{S_{(c)}^3}{m_{\text{CO}_2}}$. Индекс (') относится к растворам CaCl_2 .

Таким образом, $m_{\text{CaHCO}_3^+} = S'_{(c)} - \left(\frac{S_{(c)}^3 m'_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2} \Delta m_{\text{Ca}^{2+}}} \right)^{1/2}$. Значения K_d представлены на рис. 12.

Из уравнения (11) следует, что теоретическое экстраполяционное уравнение для константы нестойкости CaHCO_3^+ должно иметь вид:

$$\lg K_d = \lg K_d^0 + \frac{4S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_s \sqrt{\mu}}$$

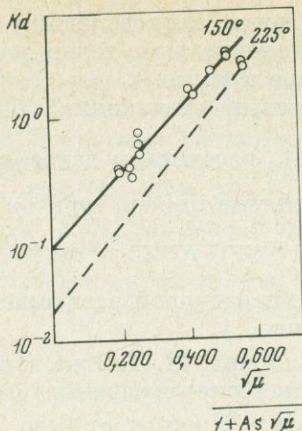


Рис. 12. Зависимость констант нестойкости ассоциата CaHCO_3^+ от значений функции Дебая — Хюккеля при температурах 150 и 225° (Малинин, 1970)

Экстраполяцией к нулевым значениям ионной силы для $t = 150^\circ$ с наблюдением угла наклона $4S_T = 2,75$ получена величина $K_d^0(150)$, равная приблизительно $7 \cdot 10^{-2}$.

Для приближенной оценки константы нестойкости при 225° была также произведена линейная экстраполяция значений K_d от $\mu = 1 \text{ м}$ к $\mu = 0$ с заданным теоретическим наклоном прямой, который отвечает этой температуре ($4S_T = 3,520$). Полученное значение $K_d(225^\circ)$ составляет $1,75 \cdot 10^{-2}$.

Ввиду полного отсутствия в литературе данных по константам нестойкости ионного ассоциата CaHCO_3^+ при высоких температурах, нет возможности прямого сопоставления. Что касается имеющихся низкотемпературных данных, то при 25° $K_d = 5,64 \cdot 10^{-2}$ (Nakayama, 1968), при 98° — $0,98 \cdot 10^{-2}$ (Мартынова и др., 1972).

Таким образом, соответствие полученных констант с литературными очень приближенное. Впрочем, на хорошее соответствие рассчитывать не приходится, поскольку изотермы растворимости кальцита для растворов CaCl_2 и NaCl , положенные в основу расчета константы, получены различными авторами. Поскольку в расчет входит разность значений растворимости, систематические ошибки, заложенные в сериях измерений, принадлежащих различным авторам, должны приводить к существенным искажениям результатов расчета.

СИСТЕМА ВИТЕРИТ (BaCO_3) — УГЛЕКИСЛЫЙ РАСТВОР

По аналогии с кальцитом обрабатывались данные по растворимости витерита в водно-углекислых растворах (Малинин, 1963; рис. 13).

Через точки, отвечающие значениям $\lg \frac{S^3 w}{m_{\text{CO}_2}} (= \lg A)$, нанесенные против значений $\frac{V\bar{\mu}}{1 + A_s V\bar{\mu}}$ проведены прямые с заданным теоретическим наклоном $6S_T$. Из предельных значений A_0 рассчитывались величины K_{sp}^0 для BaCO_3 (рис. 14).

Поскольку исследования растворимости проводились в отсутствие посторонних электролитов, ионная сила раствора создавалась только за счет растворенного карбоната бария. Эти значения μ подставлялись в функцию

$\frac{V\bar{\mu}}{1 + A_s V\bar{\mu}}$. Ввиду того, что вариации значений μ слишком малы, проверить соответствие наклона обобщающей их прямой теоретическому не представляется возможным. Поэтому настоящий случай является примером решения обратной задачи: из предположения о приложимости теории Дебая — Хюккеля к рассматриваемой системе устанавливаются величины K_{sp}^0 для BaCO_3 , путем линейной экстраполяции с заданным (теоретически) наклоном прямой.

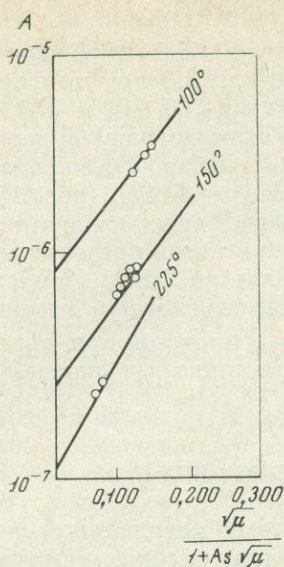


Рис. 13. Зависимость величины A для BaCO_3 от значений функции Дебая—Хюккеля при температурах 100, 150 и 225° (Малинин, 1970)

Рис. 14. Температурная зависимость произведения активности BaCO_3 ($K_{sp}^0(w)$)

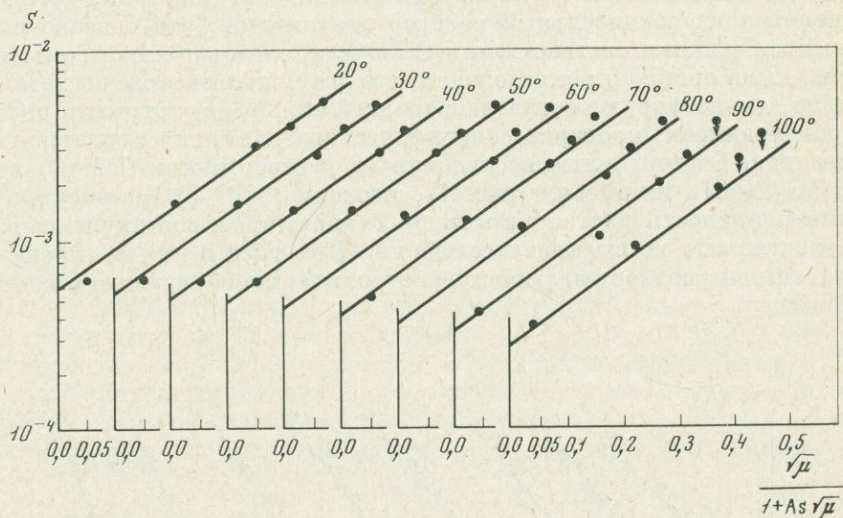
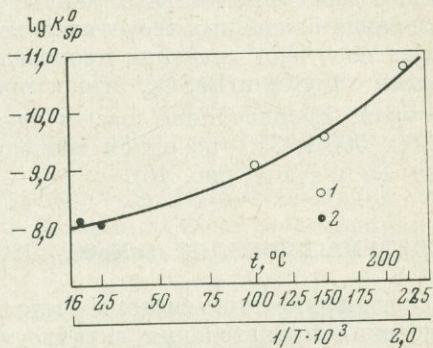
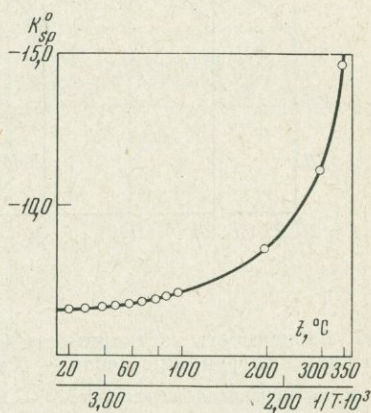


Рис. 15. Зависимость растворимости SrSO_4 в растворах NaCl при температурах 20—100° от значений функции Дебая—Хюккеля (Strübel, 1966)

Рис. 16. Температурная зависимость произведения активности SrSO_4 по данным Strübel (1966)



СИСТЕМА ЦЕЛЕСТИН (SrSO_4) — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Растворимость SrSO_4 (целестин) изучена в работе (Strübel, 1966) для чистой воды и растворов NaCl с концентрациями от 0,1 до 2,0 при температурах 200—100° и в 2 н. растворах NaCl при температурах 200, 300 и 350°.

При низких температурах наблюдается в общем хорошо выдержанная корреляция между растворимостью и функцией Дебая — Хюккеля, при этом значения A_s выбраны такими же, как и в случае BaSO_4 (рис. 15). Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов с использованием заданных теоретических значений тангенсов предельных углов наклона получены значения произведений активности SrSO_4 . Допуская по аналогии с CaSO_4 и BaSO_4 , что корреляция существует и при высоких температурах, производился расчет значения $K_{sp(s)}^0$ также и при температурах 200, 300 и 350° по одной экспериментальной точке для каждой температуры (2 н. NaCl ; рис. 16).

СИСТЕМА ПОВЕЛЛИТ (CaMoO_4) — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Исследование этой системы было предпринято со специальной целью — определения произведения активности CaMoO_4 при высоких температурах для последующих расчетов из этих данных термодинамических величин для MoO_4^{2-} при высоких температурах (Жидикова, Малинин, 1972).

Несмотря на значительный разброс результатов, что связано с крайне низкими значениями растворимости CaMoO_4 и, следовательно, большими относительными ошибками определения, эти результаты все же достаточно убедительно демонстрируют согласие с теорией сильных электролитов (рис. 17).

Производилась проверка специфического влияния поддерживающего электролита. С этой целью исследовалась растворимость CaMoO_4 в растворах KNO_3 , NaCl и их смесях (рис. 17, изотерма 150° С). Из рисунка видно, что инвариантность растворимости по отношению к составу поддерживающего электролита не вызывает сомнений. Это указывает на правильность выбора состава поддерживающего электролита, не образующего комплексов с CaMoO_4 .

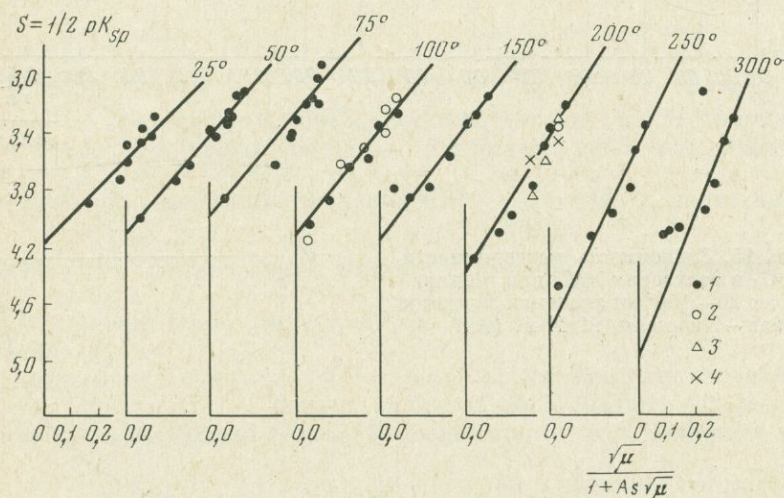


Рис. 17. Зависимость растворимости CaMoO_4 в растворах NaCl при температурах 25—300° от значений функции Дебая — Хюккеля

1—2 — поддерживающий электролит; 3 — KNO_3 ; 4 — смесь KNO_3 — NaCl (1 : 1)

О ВЫБОРЕ ВЕЛИЧИН ПАРАМЕТРА

Как уже было сказано раньше, входящий в уравнение параметр $\dot{a} = A_s / B$ определяется по физическому смыслу как среднее наибольшее сближение ионов. По величине этот параметр из общих соображений больше суммы кристаллографических радиусов «голых» ионов, но может быть меньше суммы радиусов ионов с гидратными оболочками (Робинсон, Стокс, 1963), так как броуновское движение может приводить к частичному проникновению ионов внутрь гидратной оболочки.

Так, для NaCl сумма радиусов «голых» ионов $0,05 + 1,81 = 2,8 \text{ \AA}$; $\dot{a} = 4 - 4,8 \text{ \AA}$, а сумма радиусов гидратированных ионов $4 + 3 = 7 \text{ \AA}$ (Kielland, 1937).

В табл. 4 приводятся значения параметра \dot{a} , рассчитанные из экспериментальных значений A_s и суммы радиусов соответствующих гидратированных ионов (r) при 25° , определенных различными методами (по данным электропроводности и др., Kielland, 1937).

Усмотреть корреляцию здесь вряд ли возможно. Однако очевидна общая тенденция уменьшения \dot{a} с температурой, которая находит качественное объяснение как результата прогрессирующей дегидратации оболочек гидратированных ионов.

К этому следует еще добавить, что величина \dot{a} меняется сравнительно мало от вещества к веществу, составляя 5 \AA при 25° и 3 \AA при 300° . Это отвечает значениям A_s соответственно 1,5 и 1,2. Поэтому для многих видов термодинамических расчетов, не претендующих по тем или иным причинам на высокую точность, оценка коэффициентов активности ионов может быть с успехом произведена с использованием обобщенных значений A_s 1,2—1,5.

Практически обработка данных по растворимости труднорастворимых солей в растворах поддерживающих электролитов по уравнению Дебая — Хюккеля в форме второго приближения сводится к отысканию таких значений A_s , чтобы значения растворимости, отложенные против функции Дебая — Хюккеля, наилучшим образом описывались прямой с заданным наклоном, т. е. чтобы выполнялось условие минимум суммы квадратичного отклонения экспериментальных точек от прямой. Расчеты такого рода лучше всего выполнять при помощи счетно-машинной техники по специальной программе. Последняя составляется по принципу «опробования» функции Дебая — Хюккеля при варьируемых значениях \dot{a} (с шагом 0,1—0,2 \AA) в «разумных» пределах, определяемых порядком величин радиусов ионов $\sim 10^{-8} \text{ \AA}$. В результате «опробования» выбирается такое значение \dot{a} , которое наилучшим образом, согласно критерию минимума суммы квадратичных отклонений, аппроксимирует экспериментальные значения прямой с данным углом

Таблица 4

Величины параметра \dot{a} из теории Дебая — Хюккеля и суммы радиусов ионов

Ион	Параметр \dot{a} , \AA	Сумма радиусов гидратированных ионов, \AA (25°)
CaSO ₄	4,6 (25°) — 3,2 (300°)	10
BaSO ₄	4,3 (25°) — 2,4 (300°)	9
SrSO ₄	4,3 (25°) — 2,6 (300°)	9
CaCO ₃	4,3 (25°) — 2,6 (300°)	10,5
BaCO ₃	4,3 (25°) — 2,6 (300°)	9,5
CaMoO ₄	5,5 ± 2,0 ($25-300^\circ$)	10,5
Ca(OH) ₂ *	5,5 (0°) — 3,8 (350°)	13

* Yetts, Marshall, 1967.

наклона (S_T). На основе найденного оптимального значения \hat{a} определяются величины $\lg S_0$, а также средние квадратичные отклонения и др.

Обычно уравнение в форме второго приближения оказывается достаточным для практических целей, введение дополнительного терма (b) излишне. По крайней мере до последнего времени такой необходимости в практике обработки не возникало. Причина такой универсальности уравнения формы второго приближения, возможно, заключается в том, что параметр A_s оказывается корректирующим, принимая на себя все несовершенства модели, описываемой уравнением второго приближения.

О ЗНАЧЕНИЯХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Этот вопрос возникает часто при обработке результатов исследования растворимости на основе приложения теории сильных электролитов, поскольку нейтральные молекулы участвуют в таких системах и как ассоциаты (CaSO_4^0 , MgSO_4^0 и т. д.), и как независимые компоненты систем, вводимых в реакции (CO_2 , H_2S).

По теории сильных электролитов (Хариед, Оуэн, 1952) коэффициент активности нейтральных молекул неэлектролита газа или жидкости, образующих самостоятельную фазу, пропорционален ионной силе $\lg \gamma_0 = S^* \mu$, при этом γ_0 определяется из соотношения $\gamma_0 = C_0/C$, где C_0 и C — растворимость вещества в чистом растворителе и растворе электролита соответственно. Следовательно, $\lg C_0/C = S^* \mu$. Это последнее выражение эквивалентно уравнению высаливания и по физическому смыслу означает влияние электролита на распределение неполярного вещества между раствором и его свободной фазой. Коэффициент S^* количественно выводится из теории сильных электролитов, при этом он оказывается пропорциональным $1/DT^2$ (а не $1/DT^{1/2}$, как S_T). Опорные значения S^* приводятся в табл. 2.

В рассмотренных выше системах с участием кальцита и CO_2 эффект электролита на активность CO_2 учитывался непосредственно введением в расчет концентраций CO_2 в солевом растворе по экспериментальным данным. Это надежнее, чем использование соотношения высаливания, которое в обобщенном виде (в терминах ионных сил) выполняется достаточно корректно только для разбавленных растворов.

В случае нейтральных ионных ассоциатов, не образующих самостоятельных фаз, согласованности в вопросе о коэффициенте активности нет. Как правило, когда о свойствах нейтральных ионных ассоциатов ничего неизвестно, полагают априорно $\gamma_0 = 1$ (например, в случае MgSO_4^0).

Для CaSO_4^0 Иеттс и Маршалл (Yeatts, Marshall, 1969) предлагают зависимость $\lg \gamma_{\text{CaSO}_4^0} = -S^* \sqrt{\mu}$, теоретически обосновывая ее высокой полярностью этого ассоциата, которая по свойствам ставит его в положение, промежуточное между молекулярными (нейтральными) формами частиц и ионами.

Авторы (Малинин и др., 1969) нашли, как об этом было сказано выше, для CaSO_4^0 $\lg \gamma_{\text{CaSO}_4^0} = 1/2 S \mu$ в соответствии с более ранним выводом Маршалла (Marshall, 1968). Вообще свойства нейтральных ионных ассоциатов изучены еще очень мало.

Следует, наконец, остановиться еще на одном вопросе: определение K_{sp}^0 для CaSO_4 путем линейной экстраполяции функции Дебая — Хюккеля к $\mu \rightarrow 0$ с дебаевским углом наклона встретило критику (Gardner, Glueckauf, 1969). Основываясь на теории ионных ассоциатов Бьеррума, они предположили образование наряду с ионной парой CaSO_4^0 также и триплетов $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ и $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)^{2+}$ и показали, что в области разбавленных растворов ($\mu < 0,01$) наклон экстраполяционной прямой должен быть выше, следовательно, экстраполяционное значение K_{sp}^0 — ниже. Правда, различие невелико: $4,10^{-2}$ против $6 \cdot 10^{-2}$ при $0,5^\circ \text{C}$. (Возможно, что такой же эффект ле-

жит в основе упомянутой ранее особенности растворимости барита в области низких ионных сил).

Это, однако, не отрицает практического значения величин K_{sp}^0 , полученных экстраполяцией по Дебаю — Хюккелю. «Экстраполированная величина Маршалла и Слюшера еще сохраняет свою практическую полезность для приложений... однако это не термодинамическое произведение растворимости» (Cardner, Glueckauf, 1969).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в результате целенаправленных исследований последнего десятилетия определилась возможность обобщения многочисленных данных по растворимости малорастворимых солей при различных температурах на основе теории сильных электролитов. На этой основе можно предсказать растворимость любого минерала (труднорастворимой соли) при высоких температурах и в растворах электролитов различного состава и концентрации, располагая минимальным количеством экспериментальных данных: произведением активности и константами диссоциации соответствующих ионных ассоциатов. И обратно, эти важные для термодинамики величины могут быть найдены из экспериментальных данных по растворимости.

В частности, «введение констант ионизации (или ассоциации), которыми обычно пренебрегают, устраняет большую часть колебаний коэффициентов активности CaSO_4 в отдельных системах смешанных электролитов при постоянных μ и T и уменьшает число параметров, необходимых для описания растворимости, до одного или двух» (Marshall, 1969). Нет необходимости доказывать важность этого вывода для планирования экспериментальных исследований по растворимости.

С теоретической точки зрения вывод об универсальности теории Дебая — Хюккеля для широкого диапазона температур и концентраций электролитов имел то важное значение, что на его основе оказалось возможным расчленить так называемый «валовой» коэффициент активности, термин, за которым скрывались наши незнания механизма взаимодействия в системах электролитов: на дебаевский терм, учитывающий кулоновские взаимодействия ионов в растворе, и тот вклад в валовой коэффициент, который обязан образованию ионных ассоциатов и который может быть выражен в терминах констант соответствующих равновесий. Следовательно, таким путем преодолевается формальный характер коэффициента активности и это важное термодинамическое понятие приобретает вполне определенный и ясный физический смысл.

Необходимо, однако, отметить, что далеко не во всех случаях диаграммы растворимости могут быть подвергнуты сравнительно простой расшифровке, как это было в рассмотренных выше случаях. Следует обратить внимание на то, что соединения, на которых была проведена проверка теории при высоких температурах, образованы катионами и анионами, мало или практически вовсе не склонными к комплексообразованию. Самое большое, они образуют ионные ассоциаты простейшего состава (анион — катион), к тому же не очень прочные и, как правило, единичные в изучаемой системе (CaSO_4^0 , MgSO_4 , CaHCO_3^+).

Выделить единичный эффект ионного ассоциата на общем фоне диаграммы растворимости в этом случае можно с достаточной степенью уверенности, установить его форму и оценить константу диссоциации подбором фоновых электролитов.

Однако в тех случаях, когда соединение образовано ионами, склонными к комплексообразованию: Ag^* , Pb^{2+} , Zn^{2+} , S^{-2} , F^- и другими, т. е. как раз такими, которые образуют важнейшие рудные и нерудные минералы, модель оказывается сложной и расшифровать такие системы становится гораздо труднее, а во многих случаях таким методом и невозможно. В случае суль-

фидов (PbS , Ag_2S , ZnS и др.) вклад комплексных форм в общую измеряемую величину растворимости намного (на несколько порядков) превосходит вклад, определяемый произведением растворимости по дебаевской функции. Для «развертывания» таких диаграмм необходимо располагать данными о формах комплексов и константах диссоциации, установленных иными путями. Следовательно, в таких случаях метод перестает быть вполне самостоятельным. Положение несколько облегчается тем, что произведения активности многих соединений могут быть рассчитаны комбинацией данных о свободных энергиях ионов при высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

- Заводнов С. С. Произведение растворимости $CaCO_3$ от 0 до 70° С.— Ж. Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 1964, 9, № 4.
- Жидикова А. П., Малинин С. Д. Экспериментальное изучение растворимости повеллита ($CaMoO_4$) в водных растворах $NaCl$ различных концентраций при температурах 50—300° С.— Геохимия, 1972, № 1.
- Малинин С. Д. Система $H_2O - CO_2$ при высоких температурах и давлениях.— Геохимия, 1959, № 3.
- Малинин С. Д. Экспериментальные исследования растворимости кальцита и виверита в гидротермальных условиях.— Геохимия, 1963, № 7.
- Малинин С. Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм.— В сб. «Геохимические исследования в области повышения давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Малинин С. Д. Приложение теории сильных электролитов к растворимости карбонатов (кальцита и виверита) при высоких температурах.— Геохимия, 1970, № 5.
- Малинин С. Д., Учайейшвили Н. Е., Хитаров Н. И. Приложение теории сильных электролитов к растворимости барита в водных растворах хлоридов металлов при гидротермальных условиях.— Геохимия, 1969, № 8.
- Мартынова О. И., Васина Л. Г., Позднякова С. А. Определение констант диссоциации ионных пар $Ca(OH)^+$ и $CaHCO_3^+$ и $CaCO_3^0$ в интервале температур 22—98° С.— Докл. АН СССР, 1972, 202, № 6.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. М., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
- Рыженко Б. Н. 1. Физико-химические данные по системе — $MeHCO_3 - CO_2 - H_2O$ и некоторые приложения к гидротермальному процессу.— Геохимия, 1963, № 5.
- Рыженко Б. Н. 2. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах.— Геохимия, 1963, № 2.
- Учайейшвили Н. Е., Малинин С. Д., Хитаров Н. И. Растворимость барита в концентрированных растворах хлоридов некоторых металлов при повышенных температурах.— Геохимия, 1966, № 10.
- Хариед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, 1952.
- Akerlöf G. C., Oshry H. I. The dielectric constant of water at high temperatures and in equilibrium with its vapor.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72.
- Chow T. J., Goldberg E. D. On the marine geochemistry of barium.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1960, 20.
- Gardner A. W., Glueckauf E. Thermodynamic data of the calcium sulfate solution process between 0 and 200° C.— Trans. Farad. Soc., 1970, 66, N 5.
- Ellis A. J. The solubility of calcite in carbon-dioxide solutions.— Amer. J. Sci., 1959, N 5.
- Ellis A. J. The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures.— Amer. J. Sci., 1963, 261.
- Kielland J. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions.— J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, N 9.
- Lieser K. H. Radichemische Messungen der Löslichkeit von Erdalkalisulfaten in wasser und in Natrium Sulfatlösungen.— Zs. Anorg. Allgem. Chem., 1965, 335.
- Lietzke M. H., Stoughton K. W. 1. The solubility of silver sulfate in electrolyte solutions. P. I. Solubility in potassium nitrate solutions.— J. Phys. Chem., 1959, 63, N° 7.
- Lietzke M. H., Stoughton K. W. 2. Solubility in potassium sulfate solutions.— J. Phys. Chem., 1959, 63, N 7.
- Lietzke M. H., Stoughton K. W. 3. Solubility in sulfate acid solutions.— J. Phys. Chem., 1959, 63, N 7.
- Lietzke M. H., Stoughton K. W. 5. Solubility in magnesium sulfate solutions.— J. Phys. Chem., 1959, 63, N 11.
- Lietzke M. H., Stoughton K. W. The solubility of silver sulfate in electrolyte solutions.— J. Phys. Chem., 1960, 64, N 6.

- Lietzke M. H., Stoughton K. W.* The thermodynamic of aqueous electrolyte mixtures at elevated temperatures. The solubility of silver sulfate in $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ mixtures.— *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, N 11.
- Lietzke M. H., Stoughton K. W.* The solubility of Ag_2SO_4 in AgNO_3 solutions.— *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1966, **28**, N 9.
- Marshall W. L.* The dissociation constant and thermodynamic functions for magnesium sulfate to 200° C.— *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, N 11.
- Marshall W. L.* Conductances and equilibria of aqueous electrolytes over extreme ranges of temperatures and pressures.— *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1968, **18**.
- Marshall W. L.* Correlations in aqueous electrolyte behavior to high temperatures and pressures.— *Record Chem. Progress*, 1969, **30**, N 2.
- Marshall W. L., Slusher R.* Solubility to 200° C of calcium sulfate and its hydrates in sea water and saline water concentrates, and temperatures concentration limites.— *J. Chem. Engin. Data*, 1968, **13**, N 1.
- Marshall W. L., Slusher R., Yones E. V.* Solubility and thermodynamic relationships for CaSO_4 in $\text{NaCl--H}_2\text{O}$. Solutions from 40 to 200° C, 0 to 40 molal NaCl .— *J. Chem. Engin. Data*, 1964, **9**, N 2.
- Miller J. P.* A portion of the system calcium carbonate-carbon dioxide-water, with geological implications.— *Amer. J. Sci.*, 1952, **250**.
- Narayana F. S.* Calcium activity, complex and ion-pair in saturated CaCO_3 solutions.— *Soil Sci.*, 1968, **106**, N 6.
- Neuman E. W.* Solubility relations of barium sulfate in aqueous solutions of strong electrolytes.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**.
- Segnit E. R., Holland H. D., Biscardy C. J.* The solubility of calcite in aqueous solutions.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1962, N 26.
- Stoughton P. W., Lietzke M. H.* The solubility of silver sulfate of solution vs temperature. Species present in HNO_3 and H_2SO_4 media.— *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, N 1.
- Strübel G.* Quantitative Untersuchungen über die hydrothermale Löslichkeit von Flußspat.— *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1965, **3**.
- Strübel G.* Die hydrothermale Löslichkeit von Cölestin im system $\text{SrSO}_4\text{--NaCl--H}_2\text{O}$.— *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1966, **H. 4**.
- Strubel G.* Zur Kenntnis und genetischen Bedeutung des Systems $\text{BaSO}_4\text{--NaCl--H}_2\text{O}$.— *Neues Jahrb. Miner. Monats.*, 1967, **N 7/8**.
- Templeton Ch. C.* Solubility of barium sulfate in sodium chloride solution from 25 to 95° C.— *J. Chem. Engin. Data*, 1960, **3**, N 4.
- Templeton Ch. C., Rodgers J. C.* Solubility of anhydrite in several aqueous salt solutions between 250 and 325° C.— *J. Chem. Engin. Data*, 1967, **12**, N 4.
- Yeatts L. B., Marshall W. L.* Activity coefficient behavior of calcium hydroxide in aqueous sodium nitrate to the critical temperature of water.— *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, N 8.
- Yeatts L. B., Marshall W. L.* Apparent invariance of activity coefficients of calcium sulfate at constant ionic strength and temperature in the system $\text{CaSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ to the critical temperature of water.— *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, N 1.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

И. Л. ХОДАКОВСКИЙ

Чтобы выявить химическую сущность процессов природного гидротермального минералообразования, необходимо решить комплекс проблем. Прежде всего требуется знать конкретные физико-химические параметры (температуру, давление, валовые концентрации растворенных веществ), при которых осуществлялись гидротермальные процессы, и иметь представления об их изменении во времени и пространстве. В последние годы усилиями многих исследователей определены численные значения температур, при которых шло образование отдельных минералов и их парагенетических ассоциаций, установлены пределы давлений и концентраций отдельных компонентов в рудоносных растворах (Тугаринов, Наумов, 1972; Ходаковский, 1965; Наумов и др., 1972; Roedder, 1972).

После установления в общих чертах физико-химических параметров гидротермальных растворов встает задача изучения свойств различных веществ в этих условиях, а также их изменений с падением температуры и давления, с изменением концентраций компонентов раствора. Трудности экспериментальных исследований гидротермальных систем обусловили первоначальное развитие в геохимических исследованиях так называемого моделирующего эксперимента, который в ряде случаев давал качественное решение некоторых спорных вопросов гидротермального минералообразования. Однако «моделирующий» эксперимент, привлекающий на первый взгляд своей кажущейся простотой, часто вызывает вопросов больше, чем дает ответов. Сама экспериментальная модель, как правило, значительно отличалась от природной системы. Это различие относится прежде всего к концентрациям рудных элементов в экспериментальном и природном растворах и времени протекания реакций минералообразования. Кроме того, изучаемые системы подчас столь сложны, что в большинстве случаев практически невозможно однозначно интерпретировать получаемые результаты.

В природе процессы гидротермального минералообразования осуществлялись в течение длительного времени (десятки, сотни и тысячи лет; Рундквист, 1963) при участии растворов с относительно низкой концентрацией рудных элементов ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-6} моль/л) в условиях, мало отличающихся от равновесных. В распоряжении же экспериментатора имеются лишь несколько суток, месяцев или в лучшем случае лет, чтобы своевременно дать ответ на поставленные геологической практикой вопросы. Поэтому исследователи, работающие в области моделирующего эксперимента, часто вынуждены изучать интересующие их системы в условиях, значительно отличающихся от равновесных, как правило, с участием метастабильных фаз и состояний. При интерпретации же природных процессов с позиций таких «моделирующих» экспериментов обычно не учитывают, что «моделирующие» растворы значительно отличаются от природных, а возможности вариаций составов этих растворов с целью более полного их приближения к природным далеко не безграничны.

Развитие техники экспериментальных исследований позволяет в настоящее время при изучении свойств веществ в области высоких температур и давлений и, в частности, свойств водных растворов электролитов, использовать традиционные методы (растворимость, электропроводность, потенцио-

метрия, спектрофотометрия и др.) изучения равновесий сначала в простых, а затем и в более сложных системах. Значительный вклад в этой области в Советском Союзе был сделан С. Д. Малининым (1959, 1965, 1970; Малинин и др., 1969), Б. Н. Рыженко (1963, 1964, 1965, 1967; Рыженко, Чернушевич, 1973) и другими сотрудниками лаборатории магматогенных процессов ГЕО-ХИ АН СССР, руководимой Н. И. Хитаровым, П. А. Крюковым с сотрудниками (Крюков, Перковец, 1969; Крюков и др., 1973; Линов, Крюков, 1972; Николаева, 1969; Николаева, Толпыгина, 1969), а за рубежом А. Эллисом (Ellis, 1959, 1963, 1966₁, 1966₂, 1968; Ellis, Anderson, 1961; Ellis, Golding, 1963; Ellis, Milestone, 1967; Ellis, McFadden, 1968, 1972), Маршаллом с сотрудниками (Marshall, 1967, 1970; Marshall et al., 1966, 1968), Е. Франком с сотрудниками (Frank, 1956₁, 1956₂, 1956₃), М. Лицке с сотрудниками (Lietzke, Stoughton, 1959, 1962; Lietzke et al., 1961) и другими.

В результате этих и других исследований накоплен большой фактический материал по константам равновесия многих реакций в относительно простых системах в широком интервале температур и давлений. Очевидно, что многообразие природных систем предопределяет бесперспективность пути последовательного усложнения экспериментально изученных систем с целью достижения максимального соответствия их природе. Более рациональным (наряду с продолжением экспериментального изучения простых систем) представляется обобщение всех имеющихся в литературе экспериментальных данных по простым системам с помощью аппарата химической термодинамики и проведение на этой основе термодинамического анализа природных процессов.

Преимущество такого методологического подхода заключается в том, что на каждом этапе экспериментальных исследований возможна независимая проверка сделанных выводов путем сопоставления получаемых из эксперимента термодинамических величин с аналогичными значениями, определенными другими методами и по другим системам.

С другой стороны, сочетание вновь получаемых термодинамических величин для растворенных в воде веществ со значениями термодинамических свойств минералов, газов и растворенных веществ в широком интервале температур и давлений, уже имеющимися в литературе, позволяет значительно сократить количество трудоемких экспериментальных исследований, определять необходимые константы не непосредственно, а путем термодинамического расчета, точность которого определяется только погрешностью исходных данных. Ясно, что при определении констант обязательно и определение их погрешностей.

Важное достоинство химической термодинамики состоит в том, что она позволяет связать наиболее точные экспериментальные данные, накопленные за многие годы и получаемые сегодня, в единую строгую количественную систему, позволяющую широко использовать методы математического моделирования. Только математическое моделирование на базе современной быстро действующей вычислительной техники дает нам возможность в кратчайший срок рассмотреть любую по сложности природную систему, количественно учесть все факторы, влияющие на образование минералов (в том числе и время), оценить их роль, выявить основные причины, приводящие к локальному образованию месторождений полезных ископаемых. Широкое применение химической термодинамики в геохимических исследованиях стимулируется также тем обстоятельством, что в последние годы отмечается значительный количественный и качественный рост исследований термических свойств кристаллических веществ (в том числе и минералов; Глушко и др., 1965—1973; Wagman et al., 1965—1972; Наумов и др., 1971) и водных растворов электролитов (Askerman, 1958; Criss, Cobble, 1964₁, 1964₂; Пучков и др., 1972).

Уже первые попытки разработки термодинамики водных растворов при повышенных температурах, предпринятые Криссом и Кобблом, (Criss, Cobble, 1964₁, 1964₂), Хельгесоном (Helgesson, 1967, 1969), Маршаллом (Mar-

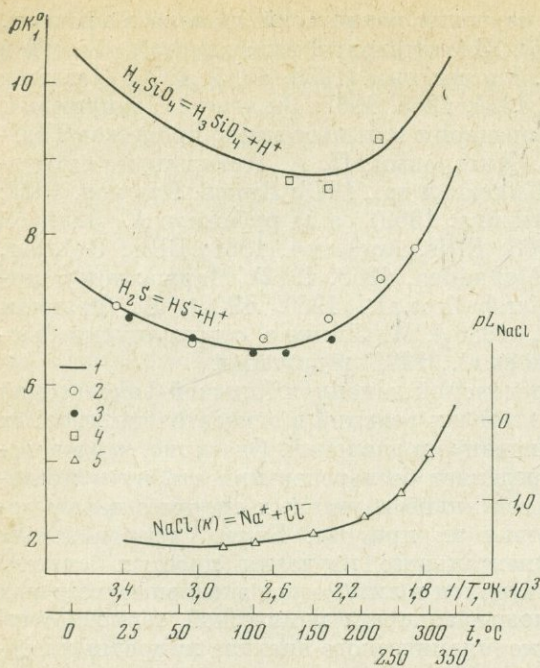


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных констант равновесий некоторых реакций

1 — расчетные данные; 2 — данные Эллиса и Гигенбаха (Ellis, Gigenbauch, 1971); 3 — П. А. Крюкова и др. (1973); 4 — Волосова и др. (1972); 5 — Чиа Цун-лиу, Линдсея (Chia Tsun-liu, Lindsay, 1970)

shall, 1970), а также автором статьи совместно с Г. Б. Наумовым и Б. Н. Рыженко (Наумов, Ходаковский, 1966; Наумов и др., 1968; Ходаковский, 1969; Ходаковский и др., 1965, 1966, 1968), показали перспективность этого направления. Так, многие величины констант равновесия, предсказанные на основе проведенных теоретических обобщений (Наумов и др., 1971), оказались достаточно надежными (рис. 1), а полученные в результате термодинамического анали-

за выводы относительно устойчивости некоторых минералов, таких как касситерит (Суцневская, Ходаковский, 1968), вольфрамит (Иванова, Ходаковский, 1969), киноварь (Манучарянец и др., 1970), в дальнейшем были экспериментально подтверждены (Диман, Некрасов, 1966; Колонин, Широнова, 1969; Кузнецов и др., 1973).

В то же время необходимо отметить, что предложенные различными авторами способы приближенных оценок термодинамических свойств растворенных в воде веществ или констант равновесия реакций, протекающих с их участием при высоких температурах, все еще очень далеки от совершенства. Это связано не только с ограниченным количеством экспериментальных данных при высоких температурах и давлениях, но и с отсутствием их точной термодинамической обработки.

В настоящей работе мы рассмотрим основные достижения последних лет в области термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях и дадим некоторые новые рекомендации для расчета термодинамических свойств как самой воды, так и растворенных в ней веществ.

СОСТОЯНИЕ И ЗАДАЧИ ТЕРМОДИНАМИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Исследования газовой-жидких включений в минералах показывают, что область существования водных растворов электролитов как самостоятельной жидкой фазы в условиях земной коры лежит во многих случаях выше критической температуры воды, достигая 800° С и 3 кбар (рис. 2). Это явление связано со значительными концентрациями растворенных веществ (ионная сила растворов достигает 10—15 моль/кг), которые приводят к более высоким параметрам критических явлений по сравнению с чистой водой. На важность этого явления для геохимии одним из первых обратил внимание еще в 1937 г. Н. И. Хитаров (Хитаров, Иванов, 1937).

Указанные выше параметры (T , P , μ) природных водных растворов определяют задачи физической химии в области геохимии гидротермальных процессов. Для того чтобы иметь возможность проводить точный, количественный термодинамический анализ процессов гидротермального минералообразования при высоких температурах и давлениях с широкими вариациями

химического состава и ионной силы водных растворов, необходимо прежде всего иметь данные по термодинамическим свойствам растворенных в воде веществ для этих условий.

В отличие от систем с участием индивидуальных твердых, жидких и газообразных веществ, для которых набор необходимых табличных данных в широком интервале температур и давлений достаточно велик, расчеты равновесий в водных средах до недавнего времени успешно проводились лишь для температуры 25° С и давления 1 атм (Гаррелс, Крайст, 1968), так как при более высоких температурах и давлениях соответствующие термодинамические данные для растворенных в воде веществ отсутствовали.

Сложность этой проблемы заключается в том, что некоторые допущения, которые в значительной степени облегчают термодинамические расчеты констант равновесий многих реакций, в случае участия в реакциях растворенных в воде веществ, не приводят к хорошему согласию с экспериментальными данными. Так, согласно уравнению

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0 = \Delta H_{298,15}^0 - T\Delta S_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT - T \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (1)$$

константа равновесия любой реакции (при $P = \text{const}$) может быть вычислена, если известны свободные энергии образования веществ, принимающих участие в этой реакции, или если известны изменения энтальпии и энтропии в стандартных условиях, а также температурная зависимость скачка теплоемкости в реакции.

В реакциях, идущих без участия растворенных в воде веществ, скачок теплоемкости, как правило, мало отличается от нуля в широком интервале температур, и величинами интегралов в уравнении (1) можно пренебречь, не внося при этом большую ошибку. Это приводит к линейной зависимости логарифма константы равновесия от величин, обратных абсолютным температурам.

Проверка этого допущения для процессов, протекающих в водных растворах, показала (Ходаковский и др., 1965, 1966; Наумов и др., 1968), что линейная зависимость соблюдается лишь в очень небольшом интервале температур, причем в ряде случаев экспериментальные значения логарифмов константы проходят через экстремум и при высоких температурах на несколько порядков отличаются от значений, вычисленных по уравнению (1) в предположении равенства нулю теплоемкостных интегралов.

Значительно лучшие результаты получаются, если принять независимость скачка теплоемкости от температуры, причем численная величина его может быть установлена по данным при 25° С. Это допущение широко используется в работах Хельгесона (Helgesson, 1969). Однако и в этом случае, вычисленные константы при высоких температурах все же значительно выходят за пределы погрешностей экспериментальных величин.

Крисс и Коббл (Criss, Cobble, 1964₁, 1964₂) предложили для расчета констант равновесия реакций в гидротермальной области использовать данные по средним теплоемкостям ионов в интервале температур от 25 до 60, 100 и 150° С. Последние были вычислены из величин энтропий ионов при этих температурах, определенных из экспериментальных данных, причем было обнаружено, что энтропии ионов при 25° С и температуре T связаны между собой линейным уравнением:

$$S_T = a_T + b_T S_{298,15}^0, \quad (2)$$

где a_T и b_T — константы для определенных групп ионов при температуре T . Уравнение (2) позволяет проводить расчеты для большого количества ионов.

Недостатком этого метода является ограниченный круг веществ, для которых установлены эмпирические уравнения типа уравнения (2). Крисс и Коббл совершенно не рассматривают нейтральные молекулы, растворенные

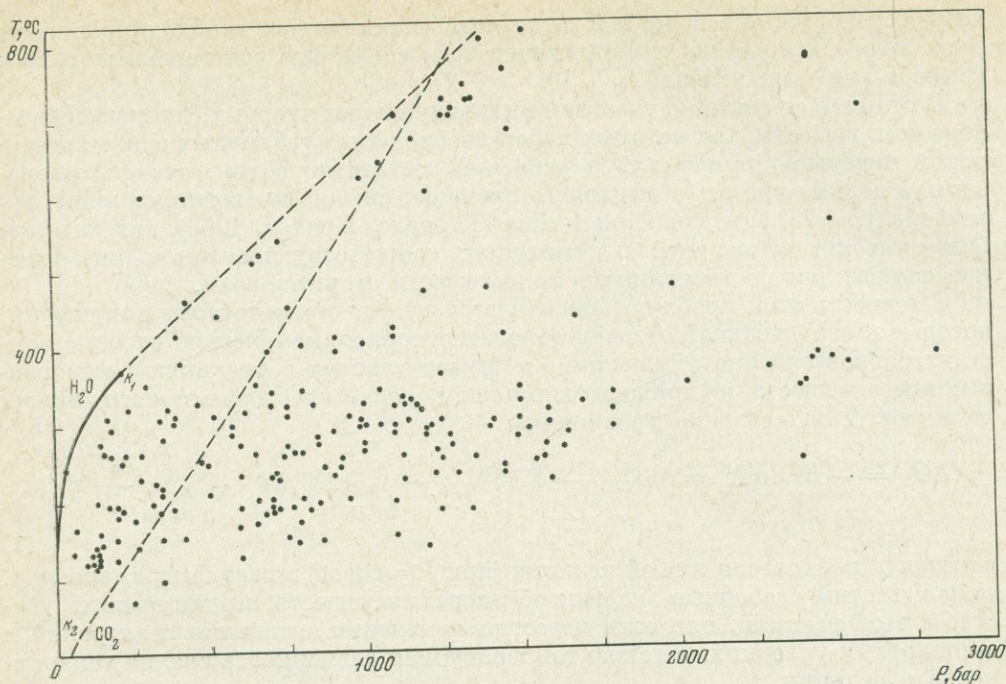


Рис. 2. Величины температур и давлений гидротермальных растворов, полученные при изучении газовой-жидких включений в минералах (Тугаринов, Наумов, 1972).

газы, комплексные соединения. Кроме этого, расчеты ограничены строго определенными и не слишком высокими температурами: 60, 100 и 150° С, а рекомендуемые Криссом и Кобблом экстраполяционные уравнения, как показывает их экспериментальная проверка (Chia sun-liu, Lindsay, 1972; Ellis, Milestone, 1971), не дают хороших результатов.

Наши исследования (Ходаковский, 1969) выявили, что уравнение (2), предложенное Криссом и Кобблом, является частным случаем более общего уравнения:

$$S_T = a_T - d_T Z + b_T S_{298,15}^0, \quad (3)$$

когда коэффициент $d_T = 0$. Этот вывод имеет принципиальное значение, так как показывает, что величины парциальных молярных теплоемкостей и энтропий иона водорода, полученные Криссом и Кобблом, в противоположность их утверждениям не являются абсолютными.

В 1965 г. Г. Б. Наумовым и автором статьи были впервые вычислены величины свободных энергий образования растворенных в воде веществ (для 15 ионов и молекул) с шагом 50—300° С. При вычислениях было принято допущение равенства нулю термодинамических функций иона водорода при всех температурах. Это допущение вытекает из принятого в электрохимии правила равенства нулю стандартного потенциала для водородного полуэлемента и принятого в термодинамике условия равенства нулю свободных энергий образования элементов при всех температурах. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют провести такие вычисления всего лишь для трех-четырех десятков веществ, что, естественно, не может удовлетворить потребности геохимиков.

Очевидно, необходим поиск эмпирических закономерностей в изменении термодинамических свойств растворенных в воде веществ и, в частности их теплоемкости, с повышением температуры. В результате многочисленных расчетов (Ходаковский и др., 1968) было установлено, что температурная

зависимость величин изменения свободной энергии для любых процессов, протекающих в водных растворах, в пределах погрешности экспериментальных данных, хорошо описывается уравнением:

$$\Delta G_T^0 = A - DT + CT^2, \quad (4)$$

выведенным при допущении, что $\Delta C_p = -2CT$. Можно показать, что основной вклад в коэффициент C вносят растворенные вещества и, следовательно, в первом приближении допустимо предположить, что теплоемкость веществ в растворе линейно зависит от температуры:

$$\bar{C}_{p_2}^0 = \epsilon T. \quad (5)$$

Численное значение коэффициента ϵ может быть установлено по калориметрическим данным при 25°C . В тех случаях, когда отсутствуют экспериментально определенные величины $\bar{C}_{p_2}^0$, можно воспользоваться простым соотношением между энтропией растворенного вещества и его парциальной молярной теплоемкостью (Ходаковский, 1969):

$$C_{p_{298,15}}^0 = A - DZ - \frac{2}{3}S_{298,5}^0. \quad (6)$$

В этом уравнении коэффициенты A и D являются постоянными для определенных групп веществ (табл. 1). Уравнение (5) позволяет достаточно точно определить свободные энергии образования веществ и константы равновесия реакций при температурах до 200°C .

Заканчивая рассмотрение предложенных в литературе способов учета влияния температуры на термодинамические свойства растворенных в воде веществ и на константы равновесий реакций, протекающих с их участием, приведем уравнение температурной зависимости констант диссоциации кислот, оснований и комплексных соединений, выведенное Хельгесоном (Helgesson, 1967). Хельгесон предположил, что наличие максимума на кривой температурной зависимости ΔC_p^0 диссоциации некоторых кислот и воды может быть объяснено с точки зрения наличия двух вкладов, противоположным образом изменяющихся с повышением температуры, в величину ΔC_p^0 диссоциации.

Подобно тому, как величины ΔG^0 диссоциации, ΔH^0 диссоциации и ΔS^0 диссоциации могут быть представлены в виде суммы электростатических (дальнее взаимодействие) и неэлектростатических (ближнее взаимодействие) составных частей (Харнед, Оуэн, 1952), Хельгесон предложил рассматривать величины ΔC_p^0 диссоциации также состоящими из $\Delta C_{p_{\text{эл}}}^0$ и $\Delta C_{p_{\text{неэл}}}^0$. Таким образом, было предположено, что электростатические и неэлектростатические вклады в величины ΔG^0 диссоциации, ΔH^0 диссоциации и ΔS^0 диссоциации изменяются с температурой. Величина $\Delta C_{p_{\text{эл}}}^0$ связана с диэлектрической постоянной воды, и поскольку последняя значительно уменьшается с повышением температуры, то в этом же направлении увеличивается влияние электростатического вклада в ΔC_p^0 диссоциации. Величина $\Delta C_{p_{\text{неэл}}}^0$ в про-

Таблица 1

Величины коэффициентов в уравнении (6)

Группа веществ	A	D
Катионы, растворенные газы	50,8	29,8
Анионы бескислородных кислот	50,8	74,4
Анионы кислородсодержащих кислот	80,0	74,4

тивоположность ΔC_p^0 эл., как правило, увеличивается с повышением температуры и при температуре, когда ΔC_p^0 эл. = ΔC_p^0 неэл., наблюдается максимум на кривой изменения ΔC_p^0 диссоциации от температуры.

Мы не будем рассматривать вывод уравнений (позволивший Хельгесону провести разделение величин ΔC_p^0 диссоциации кислот и оснований) и проводить их детальный анализ. Отметим лишь, что температурные зависимости величин ΔC_p^0 диссоциации, вычисленных по уравнению Хельгесона, значительно отличаются от аналогичных значений, найденных из термодимических данных. Это связано главным образом с тем, что на надежность величин ΔC_p^0 , полученных из температурной зависимости констант диссоциации, существенное ограничение накладывают точность экспериментальных данных и интервал исследованных температур.

Так как коэффициенты в уравнении температурной зависимости ΔC_p^0 неэл. определяются из экспериментальных данных и не могут быть определены теоретически, Хельгесон для приближенных расчетов предложил использовать упрощенное уравнение, основанное на допущении $\Delta C_p^0 / \Delta C_p^0$ эл. = const:

$$\lg K_T = \frac{\Delta S_{298,15}^0}{2,303RT} \left[298,15 - \frac{\theta}{\omega} \{ 1 - \exp [\exp (b + aT) - C + (T - 298,15)/\theta] \} \right] - \frac{\Delta H_{298,15}^0}{2,303RT}, \quad (7)$$

где θ , ω , b , a , C — коэффициенты, не зависящие от температуры. Сравнение констант диссоциации кислот, вычисленных по уравнению (7) и экспериментальных, показывает, что уравнение (7) дает хорошие результаты лишь до температуры 100—150°С (Рафальский, 1973).

В последнее время большое внимание уделяется рассмотрению влияния давления на константы равновесия реакций, протекающих с участием растворенных в воде веществ. Как известно, изотермическая зависимость константы равновесия любой реакции от давления определяется уравнением

$$(\partial \ln K / \partial P)_T = - \Delta \bar{V}^0 / RT, \quad (8)$$

где $\Delta \bar{V}^0$ — алгебраическая разница между парциальными молярными объемами продуктов реакции и исходных веществ. Зависимость $\Delta \bar{V}^0$ от давления в свою очередь определяется уравнением:

$$(\partial \Delta \bar{V}^0 / \partial P)_T = - \Delta K^0, \quad (9)$$

где ΔK^0 — изменение изотермической сжимаемости при реакции.

Парциальные молярные объемы растворенных веществ при бесконечном разбавлении можно определить по данным измерений плотности растворов при P и $T = \text{const}$. До недавнего времени плотности растворов электролитов при температурах выше 100°С практически не определялись, и лишь в самое последнее время, благодаря работам Эллиса с сотрудниками (Ellis, 1966₁, 1966₂, 1968; Ellis, McFadden, 1968, 1972), Машовца с сотрудниками (Дибров и др., 1964, 1965; Машовец и др., 1974; Пучков, Маташкин, 1970), мы имеем экспериментальные данные по плотности растворов электролитов в широких интервалах концентрации растворов до насыщенных и температур (до 350°С).

Лоун и др. (Lown et al., 1968, 1970) недавно показали, что в области докритических температур и сверхкритических давлений (до давлений 2000 бар) для реакций диссоциации кислот и оснований можно в первом приближении принять, что ΔK^0 не зависит от давления. В этом случае из уравнений (8) и

(9) следует:

$$RT \ln (K_p/K_1) = -\Delta\bar{V}_1^\circ(P-1) + 1/2\Delta K_1^\circ(P-1)^2 \quad (10)$$

или

$$\frac{RT}{(P-1)} \ln \frac{K_p}{K_1} = -\Delta\bar{V}_1^\circ + 1/2\Delta K_1^\circ(P-1). \quad (11)$$

Расчет по уравнению (11) величин $\Delta\bar{V}_1^\circ$ для реакций диссоциации воды, уксусной кислоты и NH_4OH при 25°C по данным констант диссоциации при давлениях до 2000 бар показал, что они в пределах погрешности хорошо согласуются с величинами $\Delta\bar{V}_1^\circ$, вычисленными из данных парциальных молярных объемов ионов и недиссоциированных молекул, определенных по данным измерений плотности растворов.

Лоун и др. (Lown et al., 1968) установили, что $\Delta\bar{V}_1^\circ$ и ΔK_1° для большого количества кислот и оснований связаны между собой линейным соотношением:

$$\Delta\bar{V}_{25}^\circ/\Delta K_{25}^\circ = 4700 \text{ бар}. \quad (12)$$

В дальнейшем Б. Н. Рыженко и В. А. Чернушевич (1973) показали, что величины изменения изотермической сжимаемости ($\Delta\bar{\beta}^\circ = \Delta\bar{K}^\circ/\Delta\bar{V}^\circ$) в процессах электролитической диссоциации незначительно возрастают (в пределах $1-3 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$) с ростом температуры от 25 до 300°C и совпадают для различных веществ. Таким образом, для точного определения влияния давления на константы электролитической диссоциации до давлений 5000 бар необходимо знать лишь объемные эффекты соответствующих реакций.

Выявленные закономерности влияния давления на константы электролитической диссоциации некоторых веществ в области докритических температур и сверхкритических давлений сохраняются и при сверхкритических температурах до 800°C и давлениях до 5000 бар в области существования жидко подобной воды (Рыженко, Чернушевич, 1973).

Благодаря экспериментальным исследованиям Франка с сотрудниками (Franck, 1956₁, 1956₂, 1956₃) и Маршалла с сотрудниками (Quist, 1970; Quist, Marshall, 1965₁, 1965₂) для этой области методом электропроводности определены константы диссоциации H_2O , NH_4OH , H_2SO_4 , KHSO_4 , KCl , KOH , HF , HCl , NaCl , NaBr , NaJ . В этих исследованиях было установлено, что логарифмы констант диссоциации линейно зависят от логарифма плотности чистого растворителя:

$$\ln K^\circ = A + k \ln d, \quad (13)$$

где d — плотность чистого растворителя (воды).

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = k \left(\frac{\partial \ln d}{\partial P}\right)_T = k\beta^\circ, \quad (14)$$

где $\beta^\circ = -1/V (\partial V/\partial P)_T$ — коэффициент сжимаемости чистой воды.

Сочетая уравнение (14) с уравнением (8), Квист и Маршалл (Quist, Marshall, 1968) получили:

$$\Delta\bar{V}^\circ = -kRT\beta^\circ. \quad (15)$$

Таким образом, уравнение (15) позволяет получать точные значения $\Delta\bar{V}^\circ$ реакции, если известны сжимаемость чистого растворителя и коэффициент k в уравнении (13).

Подводя итог очень краткому рассмотрению основных достижений термодинамики водных растворов электролитов при высоких температурах и

давлениях, отметим, что многие из имеющихся в литературе экспериментальных данных, особенно по теплоемкостям, плотностям и давлениям насыщенного пара водных растворов выше 100°C , до сих пор практически не были использованы для термодинамических расчетов. Это связано главным образом с тем, что до настоящего времени отсутствуют надежные, теоретически обоснованные способы вычисления соответствующих парциальных молярных величин ($C_{p_2}^0$, \bar{V}_2^0 и др.) по данным для концентрированных растворов. При этом очевидно, что для развития методов теоретического предсказания эффектов влияния концентрации растворов, температуры и давления на термодинамические свойства растворенных в воде веществ и констант равновесия реакций, протекающих в водных системах, совершенно необходимы надежные значения термодинамических свойств воды, а также значения ее диэлектрической постоянной и соответствующих производных по температуре и давлению, до сих пор отсутствующие в литературе для температур выше 100°C и давлений выше 1 атм .

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ ДЛЯ ШИРОКОГО ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Надежные значения термодинамических свойств воды необходимы не только в случаях расчета констант равновесия реакций, в которых молекулы воды принимают непосредственное участие (реакции гидратации, гидролиза), но и при расчетах по уравнению Гиббса — Дюгема термодинамических свойств растворенных веществ (парциальных молярных энтальпий, свободных энергий образования Гиббса, теплоемкостей, объемов и т. д.) из соответствующих свойств самих растворов в целом.

В то время как объем растворителя при определенных P и T может быть взят непосредственно из экспериментальных данных, для определения производных $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$; $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial P^2}\right)_T$; $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$; $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$ и фугитивностей необходимо иметь уравнение зависимости объема воды от температуры и давления. Очевидно, наилучшие результаты будут получены в том случае, если уравнение состояния воды, простое по форме, будет применимо в широком интервале температур и давлений, а его коэффициенты будут иметь физический смысл.

В 1888 г. Тэйт (Tait, 1888) обнаружил для жидкой воды простую зависимость V от P при 25°C , которую можно выразить уравнением:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{C'}{B + P} \quad (16)$$

или в интегральной форме

$$V = A + C \lg(B + P), \quad (17)$$

где A , B — эмпирические постоянные, зависящие только от температуры, а $C = 2,303 C'$ — коэффициент, не зависящий от температуры и давления.

В дальнейшем Гиббсон (Gibson, 1934), Д. С. Циклис с сотр. (Циклис, 1951; Циклис, 1953; Поляков, Циклис, 1967; Циклис и др., 1969, 1970, 1971, 1972); Гиннел и Квикли (Ginnell, Quikley, 1965) установили, что уравнение Тэйта хорошо описывает $P - V - T$ свойства большого количества жидкостей, газов, сжатых до плотностей жидкостей и некоторых твердых веществ до давлений $10-100\text{ кбар}$.

Хотя уравнение (17) было впервые получено как эмпирическое, оно может быть выведено теоретически, как показано было в 1961 г. Гиннелом (Ginnell, 1961) на основе кластерной теории молекулярной ассоциации и представления о свободном пространстве или «дырках» в жидкости. Согласно Гиннелу, коэффициент B должен зависеть от давления, а коэффициент C от температуры и, следовательно, уравнение Тэйта представляет собой част-

ный случай более общего уравнения состояния. Действительно, недавно Д. С. Циклис и др. (Циклис и др., 1970, 1972) показали, что для CO_2 и C_2H_6 уравнение Тэйта наилучшим образом передает экспериментальные данные, если принять, что константа C зависит от температуры. Зависимость же коэффициента B от давления до сих пор не была выявлена, по-видимому, вследствие низкой точности экспериментальных данных по $P - V - T$ свойствам и несовершенством методов определения коэффициентов B и C .

Автор настоящей работы совместно с В. А. Дорофеевой (Ходаковский, Дорофеева, 1975) впервые выявили зависимости коэффициентов C и B для жидкой воды в интервале температур $25-100^\circ\text{C}$ и давлений $1-8000$ бар, опираясь на прецизионные измерения её $P - V - T$ свойств, проведенные Гриндли и Линдом (Grindley, Lind, 1971). В дальнейшем интервал температур был расширен до 300°C (Ходаковский и др., 1975). Полагая, что зависимость коэффициента B в уравнениях (16) и (17) от давления выражается соотношением: $B = B_0 + B_1P + B_2P^2$, получаем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{C[(B_1 + 2B_2P) + 1]}{\ln 10[(B_0 + B_1P + B_2P^2) + P]}; \quad (18)$$

$$V = A + C \lg [(B_0 + B_1P + B_2P^2) + P], \quad (19)$$

где A , C , B_0 , B_1 , B_2 являются функциями только температуры.

При вычислении коэффициентов уравнения (19) мы сочли необходимым определить их таким образом, чтобы они были согласованы с наиболее точно измеренными значениями объемов (плотности) жидкой воды ($V_{\text{ст}}$) и величинами коэффициентов изотермической сжимаемости ($\beta_{\text{ст}}$), полученными из измерений скоростей звука, при $P_{\text{ст}} = 1$ атм = 1,01325 бар, приведенными в работах (Gildseth et al., 1972; Kell, 1970).

Вычитая из уравнения (19) уравнение

$$V_{\text{ст}} = A + C \lg [(B_0 + B_1P_{\text{ст}} + B_2P_{\text{ст}}^2) + P_{\text{ст}}], \quad (20)$$

находим

$$V - V_{\text{ст}} = C \lg (\bar{B}_0 + \bar{B}_1P + \bar{B}_2P^2), \quad (21)$$

а учитывая, что при $P = P_{\text{ст}}$ $(\bar{B}_0 + \bar{B}_1P + \bar{B}_2P^2) = 1$, получаем:

$$y = \frac{10^{\frac{V - V_{\text{ст}}}{C}} - 1}{(P - P_{\text{ст}})} = \bar{B}_1 + \bar{B}_2(P - P_{\text{ст}}). \quad (22)$$

Методом наименьших квадратов варьированием C было найдено такое его численное значение, которое отвечает наименьшему среднеквадратичному отклонению функции $y_{\text{экс}}$ от рассчитанной по уравнению (22). Коэффициент C , вычисленный по литературным данным (Grindley, Lind, 1971; Вукалович, 1965; Burnham et al., 1969), с увеличением температуры проходит через максимум. Со среднеквадратичной погрешностью $\pm 0,0017$ температурная зависимость коэффициента C передается уравнением:

$$C = -0,36772541 - 4,4817693 \cdot 10^{-4}t + 2,3168673 \cdot 10^{-5}t^2 - 1,8536782 \cdot 10^{-7}t^3 + 5,4576657 \cdot 10^{-10}t^4 - 5,621771 \cdot 10^{-13}t^5. \quad (23)$$

Нетрудно показать, что коэффициенты B_0 и B_1 линейно зависимы:

$$B_1 + 1 = -\frac{\beta_0 V_0}{C} B_0, \quad (24)$$

где β_0 и V_0 — коэффициент изотермической сжимаемости и объем гипотетически «жидкой» воды при $P = 0$, определяемые уравнениями:

$$V_0 = V_{\text{ст}} + C \lg \bar{B}_0 \quad (25)$$

и

$$\beta_0 = \frac{\beta_{\text{ст}} V_{\text{ст}} \bar{B}_1 (\bar{B}_0 + \bar{B}_1 P_{\text{ст}} + \bar{B}_2 P_{\text{ст}}^2)}{V_0 \bar{B}_0 (\bar{B}_1 + 2\bar{B}_2 P_{\text{ст}})}. \quad (25a)$$

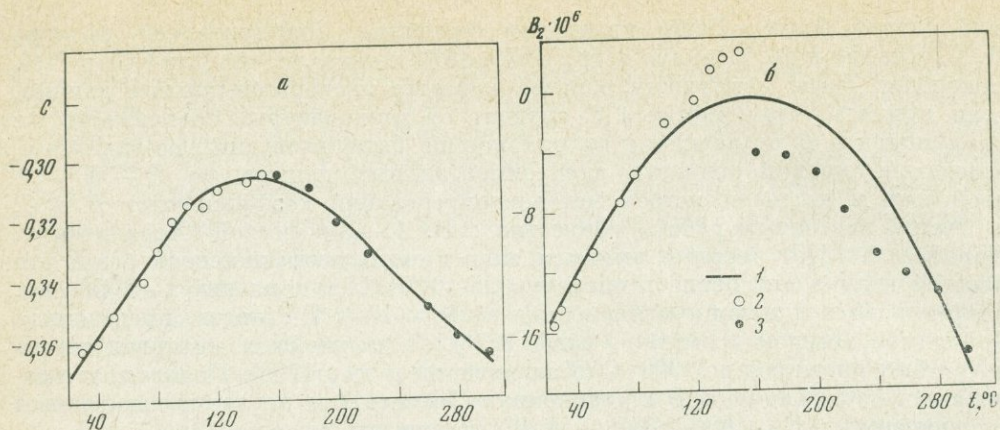


Рис. 3. Зависимость коэффициентов C (а) и B_2 (б) в уравнении (28) от температуры t — по уравнениям (23) и (34); 2 — по данным Гриндли и Линда (Grindley, Lind, 1971); 3 — по данным Вукаловича (1965) и Бернема и др. (Burnham et al., 1969)

Из множества B_0 разумно выбрать такое его значение, которое соответствует $B_1 = 0$, т. е.

$$B_0 = -C/\beta_0 \cdot V_0. \quad (26)$$

В этом случае уравнения (18) и (19) принимают вид:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{C(2B_2P + 1)}{\ln 10 [(B_0 + B_2P^2) + P]}; \quad (27)$$

$$V = A + C \lg [(B_0 + B_2P^2) + P]. \quad (28)$$

Уравнение Тэйта (17), таким образом, является частным случаем уравнения (28) при $B_2 = 0$.

Используя сглаженные по уравнению (23) величины коэффициента C по уравнениям (21) и (25а), по данным работ (Grindley, Lind, 1971; Вукалович, 1965; Burnham et al., 1969), находим значения $V_{ст}$ и $\beta_{ст}$ при $P_{ст} = 1 \text{ атм} = 1,01325 \text{ бар}$. Эти величины в сочетании с данными работ (Gildseth, Habenschuss, Spedding, 1972; Kell, 1970) позволили составить уравнения температурной зависимости V_1 и β_1 при $P_{ст} = 1 \text{ атм}$:

$$1/V_1 = d_1 = 1 - \frac{(t - 3,9863)^2 (t + 288,9414)}{(t + 68,12963) \cdot 508929,2} + 0,00147399 \exp(-0,000176763t) - 1941695,2 \exp(0,04t - 30); \quad (29)$$

$$\beta_1 = [(5,08863 \cdot 10^{-5} + 7,174582 \cdot 10^{-7}t + 7,819867 \cdot 10^{-10}t^2 + 3,162214 \cdot 10^{-11}t^3 - 1,323594 \cdot 10^{-13}t^4 + 6,34575 \cdot 10^{-16}t^5) / (1 + 0,02165928t)] + 0,1317137 \exp(0,066667t - 27) - 3,2451159 \cdot 10^{-6} \exp(-0,000375305t^2). \quad (30)$$

Сглаженные по уравнениям (23), (29) и (30) значения коэффициентов C , V_1 и β_1 позволили определить по уравнению

$$B_0 = -\frac{C(2B_2 + 1)}{\ln 10} - B_2 - 1 \quad (31)$$

сглаженные значения коэффициентов B_0 в уравнении (28).

Как видно из рис. 3, коэффициенты B_2 в уравнении (28), определенные по соотношению

$$B_2 = (10^{\frac{V - V_{ст}}{C}} - B_0 - P) / P^2 \quad (32)$$

при условии, что $\Sigma (V_{эксп} - V_{расч})^2 = \min$, значительно отличаются от нуля, проходя через максимум с увеличением температуры от 0 до 300° С.

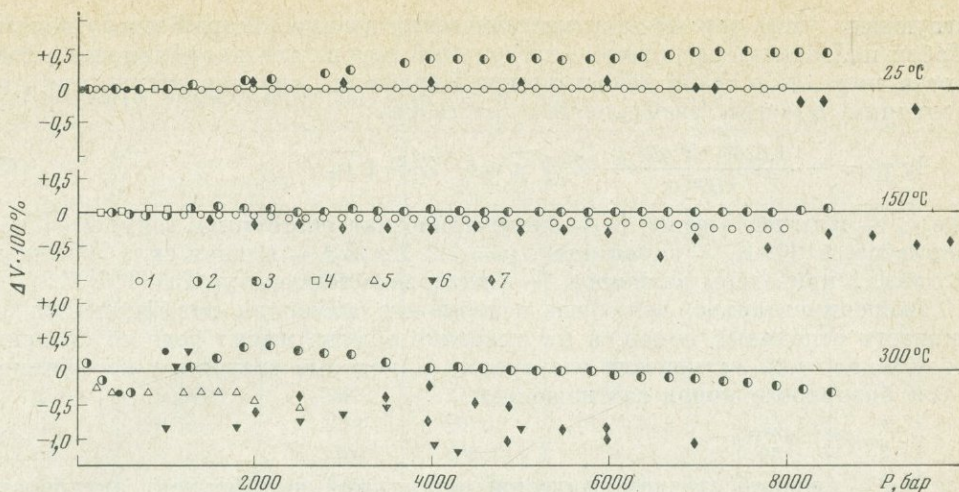


Рис. 4. Отклонения экспериментальных значений объемов воды от рассчитанных по уравнению (28)

1 — данные Гриндли и Линда (Grindley, Lind, 1971); 2 — Вукаловича (1965); 3 — Бернема и др. (Burnham et al., 1969); 4 — Келла и Вэлли (Kell, Whalley, 1965); 5 — Кеннеди (Kennedy, 1950) 6 — Майера и Франка (Meier, Franck, 1966); 7 — Костера и Франка (Koster, Franck, 1969)

Кроме этого, можно отметить, что если различие в точности измерений $P - V - T$ свойств жидкой воды в работах Гриндли и Линда (Grindley, Lind, 1971), с одной стороны, и Бернема и др. (Burnham et al., 1969), с другой, практически не сказывается на надежности вычислений коэффициента C , то при вычислении значений коэффициента B_2 оно проявляется весьма отчетливо (см. рис. 3).

Методом наименьших квадратов получены два уравнения для температурной зависимости коэффициента B_2 в уравнении (28). Первое уравнение выведено только по данным работы Гриндли и Линда (Grindley, Lind, 1971) для интервала температур 25—150° С:

$$B_2 = -2,09266 \cdot 10^{-5} + 2,24588 \cdot 10^{-7}t - 4,12966 \cdot 10^{-10}t^2. \quad (33)$$

Второе уравнение получено по данным Вукаловича (Вукалович, 1965), Гриндли и Линда (Grindley, Lind, 1971) и Бернема и др. (Burnham et al., 1969) для интервала температур 25—300° С:

$$B_2 = -2,18385 \cdot 10^{-5} + 2,72422 \cdot 10^{-7}t - 8,67171 \cdot 10^{-10}t^2. \quad (34)$$

Как видно из рис. 4, предложенное уравнение состояния жидкой воды в пределах экспериментальных погрешностей хорошо описывает $P - V - T$ данные в интервале температур 0—300° С и давлений 1—10 000 бар.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Наличие в растворах взаимодействий между частицами растворенного вещества и растворителя приводит к отклонению свойств реальных растворов от соответствующих свойств идеальных растворов. Введением понятия активности все отклонения от идеального поведения соединены в одном факторе, который назван коэффициентом активности, и при рассмотрении реальных растворов основное внимание сосредоточивается на изучении зависимости коэффициентов активности от температуры, давления и главным образом от состава (концентрации) раствора.

Считая, что поведение сильных электролитов в разбавленных растворах можно объяснить на основании гипотезы их полной диссоциации и соответ-

ствующего учета только электростатических взаимодействий между ионами, Дебай и Хюккель вычислили «пределный закон» для коэффициента активности иона, т. е. дали теоретическое выражение для характеристики этой величины в очень разбавленных растворах:

$$\lg \gamma_i = - \frac{1,8246 \cdot 10^6 (d_0)^{1/2}}{(DT)^{3/2}} \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu} = - Z_i^2 S_T \sqrt{\mu}, \quad (35)$$

где d_0 — плотность воды; D — диэлектрическая постоянная воды, T — температура, в °K, Z_i — заряд иона, $\mu = 1/2 \sum m_i Z_i^2$ — ионная сила раствора. В табл. 2 приведены величины S_T в интервале температур 25—100° С.

Экспериментально пока еще невозможно измерить коэффициенты активности отдельных ионов, и на практике обычно имеют дело со средними коэффициентами активности электролитов, которые связаны с коэффициентами активности ионов соотношением

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad (36)$$

где γ_{\pm} — средний стехиометрический моляльный коэффициент активности; ν_+ и ν_- — соответственно количество катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита ($\nu_+ + \nu_- = \nu$).

Сочетая уравнения (35) и (36) и исключая ν_+ и ν_- , согласно уравнению $\nu_+ Z_+ = -\nu_- Z_-$ получаем, что

$$\lg \gamma_{\pm} = - |Z_+ Z_-| S_T \sqrt{\mu}, \quad (37)$$

Важной особенностью «пределного коэффициента наклона» является то, что он однозначно выражается через основные физические константы: абсолютную температуру, диэлектрическую постоянную растворителя и валентный тип изучаемого электролита.

Уравнение (37) выведено при допущении, что ионы представляют собой точечные заряды. В более общем виде, при учете конечных размеров ионов, Дебай и Хюккель ввели понятие «ионного параметра» \hat{a} , который представляет собой минимальное среднее расстояние, на которое сближаются как положительные, так и отрицательные ионы (второе приближение теории Дебая — Хюккеля):

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|Z_+ Z_-| S_T \sqrt{\mu}}{1 + B \hat{a} \sqrt{\mu}}, \quad (38)$$

где $B = 50,294 \cdot 10^8 (d_0)^{1/2} (DT)^{-1/2}$.

Следует отметить, что, когда μ стремится к нулю, уравнение (38) переходит в уравнение (37) «пределного закона», выведенное для точечных зарядов.

Обычно для увеличения интервала концентраций, охватываемого электростатической теорией Дебая — Хюккеля, добавляют эмпирические члены степенного ряда с переменной:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|Z_+ Z_-| S_T \sqrt{\mu}}{1 + B \hat{a} \sqrt{\mu}} + b\mu + d\mu^2 \dots \quad (39)$$

Величины \hat{a} , b , d обычно определяют из экспериментальных данных и их нельзя вычислить теоретически.

При высоких температурах коэффициенты активности растворенных электролитов определялись самыми различными методами. В работах Лицке с сотрудниками (Greeley et al., 1960; Towns et al., 1960) методом измерения электродвижущих сил гальванических элементов определены коэффициенты активности растворов HCl и HBr соответственно до 275 и 200° С и концентраций 1,0 и 0,5*m*.

В определении коэффициентов активности электролитов на основании измерений активности растворителя можно выделить два направления: изопиестические измерения, выполненные Солдано с сотрудниками (Soldano, Bien, 1966; Soldano, Meek, 1963; Soldano, Patterson, 1962, Patterson et al.,

Таблица 2

Коэффициенты в уравнениях (35), (38), (39) и (43)

$T, ^\circ\text{C}$	S_T	B	A_H	$-B_H$	A_c	B_c
0	0,4850	0,3244	242,5	105,3	4,84	5,91
5	0,4927	0,3251	267,3	114,8	5,06	6,18
10	0,4966	0,3259	293,1	124,6	5,27	6,46
15	0,5007	0,3266	320,0	134,7	5,49	6,75
20	0,5050	0,3274	348,1	145,1	5,72	7,06
25	0,5096	0,3283	377,3	156,0	5,96	7,38
30	0,5143	0,3291	407,7	167,2	6,21	7,71
35	0,5193	0,3300	439,4	178,7	6,46	8,06
40	0,5244	0,3309	472,4	190,7	6,73	8,43
45	0,5298	0,3318	506,6	202,9	7,00	8,81
50	0,5353	0,3327	542,3	215,6	7,28	9,21
55	0,5411	0,3337	579,5	228,7	7,58	9,63
60	0,5471	0,3346	618,3	242,3	7,89	10,07
65	0,5533	0,3356	658,4	256,2	8,21	10,53
70	0,5597	0,3366	700,4	270,5	8,54	11,00
75	0,5663	0,3376	743,8	285,2	8,89	11,50
80	0,5731	0,3386	789,2	300,5	9,25	12,02
85	0,5801	0,3396	836,5	316,2	9,64	12,57
90	0,5874	0,3407	885,7	332,3	10,04	13,14
95	0,5948	0,3417	936,7	348,9	10,47	13,73
100	0,6025	0,3428	990,4	366,2	10,92	14,35

1960) для растворов KCl , LiCl , CsCl , BaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 и UO_2SO_4 в интервале температур $80-165^\circ\text{C}$, и измерения давлений насыщенного пара растворов электролитов, проведенные Гарднером и др. (Gardner, 1963, 1968), Линдсеем и др. (Lindsay, Chia Tsun-liu, 1968; Chia Tsun-liu, Lindsay, 1970, 1972), Машовцом и др. (1965).

Большое количество работ было выполнено по определению коэффициентов активности труднорастворимых веществ в концентрированных растворах сильных электролитов, главным образом в растворах NaCl (Lietzke, Stoughton, 1959c; 1962; Marshall, Slusher, 1968; Yetts, Marshall, 1967; Малинин, 1970; Малинин и др., 1969). Анализ этих, пока еще немногочисленных данных показывает, что уравнение (38) хорошо описывает экспериментальные значения коэффициентов активности до температур 300°C и $\mu = 1-3$, а уравнение (39) оказывается справедливым до $\mu = 10-15$.

Наиболее надежное определение значений \bar{a} в широком интервале температур ($25-300^\circ\text{C}$) выполнено для растворов хлорида натрия (Lindsay, Chia Tsun-liu, 1968), коэффициенты активности которого определены во всем интервале концентраций (до состояния насыщения). Как видно из рис. 5, в этом случае величина \bar{a} в зависимости от температуры проходит через максимум, незначительно изменяясь при температурах выше 150°C . Величина $\bar{a} = 4 \pm 1 \text{ \AA}$ для растворов HCl не изменялась в пределах указанной погрешности в интервале температур $25-275^\circ\text{C}$ (Lietzke, Stoughton, 1962), а величина \bar{a} для растворов большого количества труднорастворимых веществ, по данным Лицке и др. (Lietzke et al., 1959, 1961, 1962₂) и Р. П. Рафальского (1970), также не зависят от температуры и близки в среднем к значению $\bar{a} = 4,5 \text{ \AA}$ независимо от типа электролита.

Автор настоящей работы совместно с В. А. Дорофеевой, используя результаты изопиестических измерений Б. Солдано с сотрудниками (1960-1966) и осмотические коэффициенты для растворов NaCl , определенные в ра

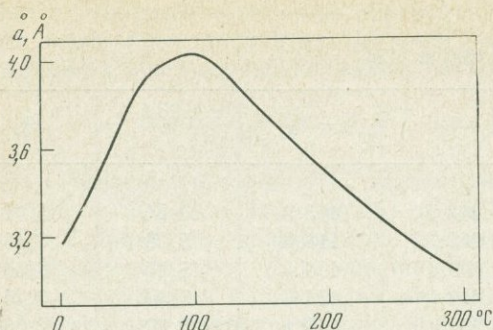


Рис. 5. Зависимость величины \hat{a} от температуры для растворов NaCl

боте (Chia Tsun-lin, Lindsay, 1972), методом наименьших квадратов на ЭВМ «Мир-2» вычислили коэффициенты в уравнении зависимости осмотических коэффициентов для растворов LiCl, KCl, CsCl, BaCl₂, Na₂SO₄, MgSO₄, UO₂SO₄, которое было предложено Лидке и Стаутоном (Lietzke, Stoughton, 1962):

$$\varphi = 1 - \frac{|Z_+Z_-| \cdot 2,303S_T}{(B\hat{a})^3\mu} \left[(1 + B\hat{a}\sqrt{\mu} - 2 \ln(1 + B\hat{a}\sqrt{\mu}) - \frac{1}{1 + B\hat{a}\sqrt{\mu}} \right] + \frac{1}{2} b \cdot 2,303\mu + 2/3d \cdot 2,303\mu^2, \quad (40)$$

где коэффициенты S_T , B , \hat{a} , b и d имеют те же численные значения, что и в уравнении (39). При этом величину \hat{a} изменяли от 0 до 15 Å с шагом 0,1 Å, определяя то значение \hat{a} , при котором среднеквадратичное отклонение вычисленных по уравнению (40) осмотических коэффициентов от экспериментальных величин было минимально.

В табл. 3 приведены величины \hat{a} , вычисленные по уравнению (40). Если исключить из рассмотрения аномально высокие значения \hat{a} для некоторых растворов при 165° С, где экспериментальные данные уже не очень надежны, то можно сделать вывод, что величины \hat{a} для электролитов, имеющих различный валентный тип в пределах ± 1 Å, не зависят от температуры и составляют в среднем 4,0 Å.

Часто на практике встает задача расчета значения термодинамической константы равновесия при $\mu = 0$ какой-либо реакции из концентрированных констант равновесия (при $\mu \neq 0$). В. П. Васильев (1962) предложил использовать для этих целей уравнение:

$$\lg K_c - \frac{\Delta Z^2 S_T \sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}} = y = \lg K^0 + b\mu, \quad (41)$$

Таблица 3

Величины \hat{a} , вычисленные по уравнению (40) по данным изопиестических измерений

Электролит	T, °C					Электролит	T, °C				
	99,6	121,1	140,3	151,4	165		99,6	121,1	140,3	151,4	165
LiCl	3,0	4,4	6,0	5,4	11,3*	Na ₂ SO ₄	3,6	3,4	—	3,9	9*
KCl	3,8	—	3,9	3,2	4,2	MgSO ₄	3,4	2,8	3,6	4,2	13*
CsCl	3,4	3,2	2,8	2,2	4,2	UO ₂ SO ₄	2,6	2,9	3,3	—	—
BaCl ₂	3,9	3,8	—	5,8	7,6*						

* Экспериментальные данные, по-видимому, имеют существенную погрешность.

где ΔZ^2 — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, принимающих участие в реакции (например, для реакции $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CdCl}^+$, $\Delta Z^2 = 1 - 1 - 4 = -4$). Уравнение (41) представляет собой уравнение прямой линии в координатах $y - \mu$, коэффициенты которого могут быть определены методом наименьших квадратов.

Уравнение (41) предполагает, что величины \hat{q} падают с повышением температуры (от 4,87 Å при 25° С до 3,7 Å при 350° С), поскольку коэффициент В в уравнении (38) при этом увеличивается. В свете рассмотренных выше данных по коэффициентам активности более правильно было бы принять значение \hat{q} не зависящим от температуры и равным $4,0 \pm 1,0$ Å. В этом случае уравнение (41) принимает вид:

$$\lg K_c - \frac{\Delta Z^2 S_T \sqrt{\mu}}{1 + 4B \sqrt{\mu}} = y = \lg K^0 + b\mu. \quad (42)$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ И ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ В СТАНДАРТНОМ СОСТОЯНИИ

Для точного расчета констант равновесия реакций при температурах, отличающихся от 25° С по уравнению (1), необходимы значения энтальпии и величины скачка теплоемкости в стандартном состоянии для этих реакций. Эти данные можно получить двумя путями: по данным о константе равновесия реакций при различных температурах и из калориметрических измерений.

Первый путь основан на использовании известного термодинамического соотношения:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{T,P} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (43)$$

В. П. Васильев (1971) отмечает, что из известных к настоящему времени тепловых эффектов реакций комплексообразования примерно четвертая часть этих величин получена в результате прямых калориметрических измерений, а остальные вычислены по температурной зависимости констант устойчивости. Значения тепловых эффектов, полученные по температурному коэффициенту констант устойчивости, часто существенно отличаются от результатов прямых калориметрических измерений. Известны случаи, когда значения тепловых эффектов, найденные по температурному коэффициенту констант равновесий и прямым калориметрическим опытом, отличались даже по знаку (табл. 4). Основными причинами таких противоречий, как недавно убедительно показал В. П. Васильев, является недостаточное критическое отношение к точности публикуемых величин и пренебрежение температурной зависимостью теплового эффекта. В действительности же даже в интервале температур 50° тепловой эффект реакций существенно зависит от температуры (табл. 5).

Лучшие современные методы определения констант равновесия позволяют получить значения $\text{p}K$ с погрешностью не менее $\pm 0,005$, что приводит, как указывает В. П. Васильев (1971), к погрешности в ΔH^0 , равной 0,8 ккал/моль в пятиградусном интервале и 0,4 ккал — в десятиградусном. При погрешности определения $\lg K$, равной $\pm 0,01$, погрешность в величине ΔH^0 , определяемой в пятиградусном интервале, составит $\pm 1,6$ ккал.

В соответствии с определением стандартного состояния для растворенных веществ при определении стандартных величин (ΔH^0 , \bar{C}_p^0 , \bar{V}_2^0 и др.) мы всегда сталкиваемся с необходимостью экстраполяции измеряемых тепловых эффектов, полученных для растворов с определенной ионной силой на бесконечное разведение ($\mu = 0$). Очевидно, что чем меньше область экстраполяции, тем меньше вносятся поправки к измеряемым величинам. Однако

Таблица 4

Сравнение величин ΔH° диссоциации H_3AsO_4 при 298,15° К

Реакция	ΔH° диссоциации, ккал/моль		
	калориметрическое измерение, Селерс и др. (Sellers et al., 1964)	pK = φ (T) (Агафонова, 1953)	pK = φ (T) (Флис и др., 1959)
$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H^+$	$-4,69 \pm 0,04$	-2,6	+0,6
$H_2AsO_4^{2-} \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H^+$	$0,77 \pm 0,03$	0,7	2,8
$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H^+$	$4,35 \pm 0,05$	—	-5,4

в предельно разбавленных растворах многие комплексные соединения диссоциированы практически нацело, и термодинамические свойства таких растворов характеризуют лишь продукты диссоциации координационного соединения и продукты реакций гидролиза. Так, при определении термодинамических свойств иона Bi^{3+} необходимо учитывать, что ион Bi^{3+} будет преобладать в растворе при его кислотности не менее 0,5 M $HClO_4$, а при определении термодинамических свойств иона $FeCl^{2+}$ следует помнить, что он может существовать в растворе при концентрации иона Cl^- примерно 1 M, при более низких содержаниях хлорида комплекс распадается практически полностью (Васильев, 1971).

Очевидно, необходим метод, который позволил бы получать значения стандартных величин на основании данных для растворов, имеющих высокую ионную силу. Основу такого метода может составить теория Дебая—Хюккеля, поскольку неэлектростатические взаимодействия, как показывают экспериментальные данные по коэффициентам активности, энтальпиям разбавления и теплоемкостям растворов неэлектролитов (недиссоциированных молекул), в очень малой степени зависят от их концентрации. Естественно, использование уравнений на основе предельного закона Дебая—Хюккеля (37) является неоправданным, так как предельный закон применим лишь для области предельно разбавленных растворов.

Из уравнения (43) и уравнения (39) следует, что

$$\Delta H_\mu - \Delta H^0 = \Delta Z^2 RT^2 \Sigma \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \mu}, \quad (44)$$

где ΔH_μ — изменение энтальпии в реакции при ионной силе μ ΔH^0 — стандартная величина изменения энтальпии в реакции при $\mu = 0$.

При дифференцировании уравнения (39) по T и подстановке полученного результата в уравнение (44) необходимо учитывать зависимость от темпера-

Таблица 5

Зависимость энтальпии диссоциации комплексов $BiCl^{2+}$, $BiBr^{2+}$ и $FeCl^{2+}$ от температуры при постоянной ионной силе растворов, по данным Васильева и др. (1967)

T, °C	ΔH° диссоциации, ккал/моль			T, °C	ΔH° диссоциации, ккал/моль		
	$BiCl^{2+}$ ($\mu = 4,0$)	$BiBr^{2+}$ ($\mu = 4,0$)	$FeCl^{2+}$ ($\mu = 0$)		$BiCl^{2+}$ ($\mu = 4,0$)	$BiBr^{2+}$ ($\mu = 4,0$)	$FeCl^{2+}$ ($\mu = 0$)
10	-115 ± 50	557 ± 40	-4640 ± 200	40	-1032 ± 40	—	—
18	-342 ± 40	355 ± 35	-5140 ± 200	45	—	—	-6680 ± 200
25	-521 ± 30	19 ± 40	-5600 ± 200	50	—	-751 ± 40	—
30	—	-97 ± 50	—	55	—	—	-7200 ± 200
35	—	-250 ± 30	-6160 ± 200				

туры величин $D, \bar{d}, \bar{a}, b, d$. Ранее мы уже указывали, что имеющиеся экспериментальные данные по коэффициентам активности растворов электролитов в широком интервале температур (25–350° С) и концентраций (до $\mu = 15$) могут быть описаны уравнением (39) при условии $\bar{a} = \text{const} = = 4 \pm 1$ А. Учитывая независимость \bar{a} от температур, получаем:

$$\Delta H_{\mu} - H^0 = \Delta Z^2 \left[\frac{A_H \sqrt{\mu}}{1 + B\bar{a} \sqrt{\mu}} - \frac{B_H \mu}{(1 + B\bar{a} \sqrt{\mu})^2} \right] + \Delta b_H \mu + \Delta d_H \mu^2. \quad (45)$$

Численные значения коэффициентов A_H и B_H для температур от 0 до 200° С, приведенные в табл. (2), вычислены В. А. Дорофеевой на ЭВМ «Мир-2» с учетом величин, производных диэлектрической постоянной воды и плотности чистой воды по температуре, вычисленных по данным Акерлофа и Ошри (Akerlof, Oshry, 1950) и Лидке и Стоутона (Lietzke, Stoughton, 1962).

Уравнение (45) не может быть непосредственно использовано для экстраполяции калориметрически измеряемых величин тепловых эффектов реакции к нулевой ионной силе, так как последние вычисляются в предположении, что растворитель (вода) не принимает участия в реакции и наблюдаемый тепловой эффект относится к растворенным в воде веществам. Этот тепловой эффект носит название кажущегося и обозначается соответственно: $\Delta \varphi_H$ и $\Delta \varphi_H^0$. Величины ΔH_{μ} , ΔH^0 и $\Delta \varphi_{H(\mu)}$, $\Delta \varphi_H^0$ связаны между собой соотношением (Харнед, Оуэн, 1952):

$$\Delta H_{\mu} - \Delta H^0 = \Delta \varphi_{H(\mu)} - \Delta \varphi_H^0 + \mu \frac{\partial (\Delta \varphi_{H(\mu)} - \Delta \varphi_H^0)}{\partial \mu}. \quad (46)$$

Совместное решение уравнений (45) и (46) приводит к уравнению:

$$\Delta \varphi_{H(\mu)} - \Delta H^0 = \Delta Z^2 \left\{ \frac{A_H}{B\bar{a}} \left[1 - \frac{2}{B\bar{a} \sqrt{\mu}} + \frac{2 \ln(1 + B\bar{a} \sqrt{\mu})}{(B\bar{a})^2 \mu} \right] + \frac{B_H}{(B\bar{a})^2} \left[1 - \frac{4}{B^2 \bar{a}^2 \sqrt{\mu}} + \frac{2}{(B\bar{a})^2 \mu} \left(\frac{1}{1 + B\bar{a} \sqrt{\mu}} + 3 \ln(1 + B\bar{a} \sqrt{\mu}) - 1 \right) \right] \right\} + \frac{\Delta b_H \mu}{2} + \frac{\Delta d_H}{3} \mu^2 \quad (47)$$

или к уравнению

$$\Delta \varphi_{H(\mu)} - \Delta \varphi_{H(D-X)} = \Delta H^0 + \frac{\Delta b_H}{2} \mu + \frac{\Delta d_H}{3} \mu^2. \quad (48)$$

Если принять, что $\Delta d_H/3 = 0$, то зависимость левой части уравнения (33) $\Delta \varphi_{H(\mu)} - \Delta \varphi_{H(D-X)}$ от μ по смыслу уравнения должна быть линейной, причем при экстраполяции на нулевую ионную силу отрезок на ординате будет давать значение стандартного теплового эффекта реакции. Следует отметить, что при выводе аналогичного по смыслу уравнения В. П. Васильевым (1967), по-видимому, была допущена ошибка при интегрировании уравнения (46), правда, не существенно влияющая на полученные им результаты.

В результате экстраполяции экспериментально измеренных величин энтальпии ионизации воды в присутствии различных электролитов (Васильев, Лобанов, 1967) по уравнению (48) мы получили средневзвешенное значение $\Delta H^0 = 13428 \pm 60$ кал/моль, которое может быть сопоставлено с рекомендуемой в справочнике (Глушко и др., 1965–1972) величиной: $\Delta H^0 = 13360 \pm \pm 25$ кал/моль и со значением, полученным по уравнению В. П. Васильева: $\Delta H^0 = 13487 \pm 25$ кал/моль.

При определении величин парциальных моляльных теплоемкостей растворенных в воде веществ в стандартном состоянии также существует два пути. Первый основан на применении уравнения

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_P = \Delta C_{P,T}^0 \quad (49)$$

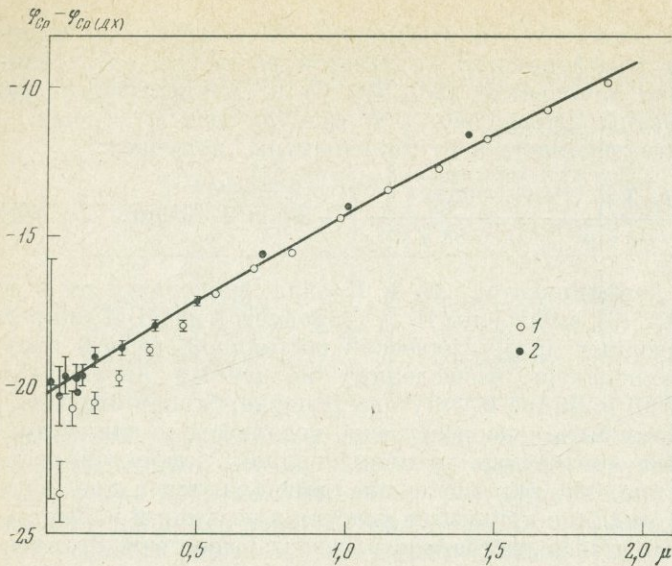


Рис. 6. Зависимость $\varphi_{C_p(\mu)} - \Delta\varphi_{C_p(D-x)}$ от ионной силы для растворов NaCl

1 — данные Рэндалл и Россини (Randall, Rossini, 1929);
2 — Пикера и др. (Picker et al., 1971)

и широко используется в работах Г. А. Крестова (Крестов, Кобенин, 1972) и К. П. Мищенко (Мищенко, Полторацкий, 1968), В. П. Васильева (Васильев, 1971; Васильев, Лобанов, 1967).

Второй путь основан на непосредственных калориметрических измерениях удельной теплоемкости растворов. Практически для вычисления \bar{C}_{p_1} и \bar{C}_{p_2} пользуются их простой математической связью с так называемой кажущейся теплоемкостью:

$$\varphi_{C_p} = \frac{(mM + 1000C_p) - 1000C_p^0}{m}, \quad (50)$$

где C_p — удельная теплоемкость раствора, кал/г·град, m — моляльность электролита с молекулярным весом M , C_p^0 — удельная теплоемкость чистой воды, φ_{C_p} — кажущаяся теплоемкость растворенного вещества, которая представляет собой разность между теплоемкостью раствора, содержащего 1 моль электролита при данной концентрации, и теплоемкостью входящего в состав этого раствора якобы неизменившегося растворителя.

Парциальная моляльная теплоемкость растворенного вещества связана с φ_{C_p} следующим образом (Харнед, Оуэн, 1952):

$$\bar{C}_{p_2} = \varphi_{C_p} + m \frac{\partial \varphi_{C_p}}{\partial m}; \quad \bar{C}_{p_2}^0 = \varphi_{C_p}^0. \quad (51)$$

Для определения значений парциальных моляльных теплоемкостей растворенных в воде веществ по экспериментально измеренным величинам теплоемкостей растворов, как правило, используют эмпирическое уравнение Россини, который впервые показал, что значения кажущихся парциальных моляльных теплоемкостей растворенных в воде веществ линейно зависят от величин \sqrt{m} в широком интервале концентраций (до $\mu = 3$):

$$\varphi_{C_p} = \varphi_{C_p}^0 + b\sqrt{m}. \quad (52)$$

В соответствии с уравнением (51) и (52) получаем для парциальных моляльных теплоемкостей:

$$\bar{C}_{p_2} = \bar{C}_{p_2}^0 + 3/2b\sqrt{m}. \quad (53)$$

Уравнение (53) получается также после двойного дифференцирования уравнения предельного закона Дебая — Хьюкеля (37) по температуре, однако это формальное совпадение вида уравнения еще не говорит о применимости «предельного закона» для характеристики концентрационной зависимо-

сти электростатического вклада в теплоемкость растворенного вещества при столь высоких ионных силах растворов. В литературе уже неоднократно отмечалось, что величины коэффициента b для растворов одного и того же валентного типа различаются между собой, чего не должно было бы быть, если бы «пределный закон» Дебая — Хюккеля был справедлив в интервале концентраций, охватываемых эмпирическим уравнением (52). Очевидно, более правильным было бы получение уравнения концентрационной зависимости парциальной моляльной теплоемкости раствора в результате двойного дифференцирования уравнения (39), справедливого для коэффициентов активности электролитов в более широком интервале концентраций, чем уравнение (37):

$$\bar{C}_{p_2} = \bar{C}_{p_2}^0 + \nu |Z_+ Z_-| \left[\frac{A_c V \bar{\mu}}{1 + B a \sqrt{\bar{\mu}}} + \frac{B_c \mu}{[1 + B a \sqrt{\bar{\mu}}]^2} \right] + b_c \mu + d_c \mu^2. \quad (54)$$

Сочетая уравнения (51) и (54) и интегрируя, получаем:

$$\begin{aligned} \Phi_{C_p(\mu)} = \bar{C}_{p_2}^0 + \nu |Z_+ Z_-| & \left\{ \frac{A_c}{B a} \left[1 - \frac{2}{B a \sqrt{\bar{\mu}}} + \frac{2 \ln(1 + B a \sqrt{\bar{\mu}})}{(B a)^2 \mu} \right] + \right. \\ & + \frac{B_c}{(B a)^2} \left[1 - \frac{4}{(B a)^2 \sqrt{\bar{\mu}}} + \frac{2}{(B a)^2 \mu} \left(\frac{1}{1 + B a \sqrt{\bar{\mu}}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + 3 \ln(1 + B a \sqrt{\bar{\mu}}) - 1 \right) \right] \left. \right\} + \frac{\Delta b}{2} \mu + \frac{\Delta d}{3} \mu^2 \end{aligned} \quad (55)$$

и

$$\Phi_{C_p}(\mu) - \Delta \Phi_{C_p(D-X)} = \bar{C}_{p_2}^0 + \frac{\Delta b}{2} \mu + \frac{\Delta d}{3} \mu^2, \quad (56)$$

которые по форме аналогичны уравнениям (47) и (48). Коэффициенты A_c и B_c табл. 2 вычислены В. А. Дорофеевой на ЭВМ «Мир-2» с использованием вторых производных диэлектрической постоянной и плотности воды по температуре.

На рис. 6 представлены результаты экстраполяции Φ_{C_p} для растворов NaCl по уравнению (56). Величины коэффициентов Δb и Δd в уравнении (56)

Таблица 6

Величины стандартных парциальных моляльных теплоемкостей некоторых веществ при 25°С

Вещество	$\bar{C}_{p_2}^0$	Вещество	$\bar{C}_{p_2}^0$	Вещество	$\bar{C}_{p_2}^0$
Ag ⁺	7,0±3,5	Er ³⁺	-19,7±3,8	Ni ²⁺	1±8
Al ³⁺	-7±15	F ⁻	-23,8±1,0	OH ⁻	-33,4±0,5
Ba ²⁺	-11,4±0,5	HF ⁰	3,3±0,5	H ₃ PO ₄ ⁰	20,6±1,5
Be ²⁺	7,8±20	Gd ³⁺	-13	H ₂ PO ₄ ²⁻	-6,1±0,4
Br ⁻	-31,9±0,5	H ⁺	0,00	Pb ²⁺	4,5±15
BrO ₃ ⁻	-9,3±5,0	J ⁻	-33,7±0,5	Pr ³⁺	-6,7
CO ₃ ²⁻	-62±10	JO ₃ ⁻	-15±8	Rb ⁺	1,0±10
HCO ₃ ⁻	-14±2	La ³⁺	-29,5±6,1	ReO ₄ ⁻	-5,2±1,0
Ca ²⁺	-7,3±9,3	K ⁺	3,4±0,8	SO ₄ ²⁻	-70,0±3,0
Cd ²⁺	1,5±10	Li ⁺	16,9±1,0	HSO ₄ ⁻	6,0±6
Cl ⁻	-31,1±0,5	Mg ²⁺	-9,3±10	S ₄ O ₆ ²⁻	-4±5
ClO ₃ ⁻	-14±3	Mn ²⁺	1,0±2,0	H ₂ SeO ₃ ⁰	16±15
ClO ₄ ⁻	-12±3	MnO ₄ ⁻	-24,2±11	Sr ²⁺	-9±15
CNS ⁻	-7,7±1,0	NH ₄ ⁺	17,6±0,6	Tb ³⁺	-12,1
Co ²⁺	1,5±2,8	NH ₄ OH ⁰	36,4±1,5	Tl ⁺	-11,0±10
Cr ³⁺	-3,5±0,8	NO ₃ ⁻	-17,6±0,6	UO ₂ ²⁻	1,3±5
Cu ²⁺	1,5±5,0	Na ⁺	10,8±0,6	Yb ³⁺	-18,0±5
Dy ³⁺	-17,8±3,0	Nd ³⁺	-27,4±7,3	Zn ²⁺	7,4±1,7

и определялись методом наименьших квадратов с учетом погрешности каждого измерения. Как видно из рис. 6, уравнение (56) в пределах ошибки экспериментальных данных описывает данные по теплоемкости растворов хлорида натрия в широком интервале концентраций. Величина парциальной моляльной теплоемкости NaCl при бесконечном разведении, полученная по уравнению (56) ($C_{p_2}^0 = -20,3 \pm 0,3$ кал/моль·град), хорошо согласуется с аналогичным значением, полученным из температурной зависимости энтальпии растворения NaCl_(к).

Используя все доступные литературные данные по измерениям теплоемкостей растворов электролитов при 25° С, автор настоящей работы совместно с О. А. Девиной провел вычисления коэффициентов в уравнении (56) для 110 растворенных в воде веществ. Кроме этого, были определены коэффициенты в уравнениях температурной зависимости стандартных тепловых эффектов для 40 реакций. Эти данные были использованы для определения величин стандартных парциальных моляльных теплоемкостей ионов (при $\bar{C}_{p_2}^0 H^+ = 0$) и некоторых нейтральных частиц при 25° С (табл. 6).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ

Зависимости $\bar{C}_{p_2}^0$ растворенных в воде веществ от температуры характеризуются наличием экстремума при 40—80° С и в пределах погрешности экспериментальных данных хорошо описываются квадратичным уравнением:

$$\bar{C}_{p_2}^0 = a + bT + cT^2. \quad (57)$$

Очевидно, что хорошо бы определить коэффициенты в этом уравнении таким образом, чтобы они давали принятое значение теплоемкости в стандартных условиях, другими словами, чтобы выполнялось равенство:

$$C_{p(298,15)} = a + b \cdot 298,15 + c(298,15)^2. \quad (58)$$

Легко показать, что уравнения (57) и (58) могут быть преобразованы в уравнение прямой линии:

$$y = b + cx, \quad (59)$$

где

$$y = \frac{C_{p(T)} - C_{p(298,15)}}{T - 298,15} \quad \text{и} \quad x = T + 298,15.$$

Коэффициенты b и c в уравнении (57) могут быть определены также из данных по измерениям энтальпий растворения кристаллических солей с образованием бесконечно разбавленного раствора при повышенных температурах. Например, коэффициенты b и c в уравнении температурной зависимости парциальной моляльной теплоемкости растворов NaCl можно вычислить из данных по теплотам растворения NaCl по уравнению:

$$y' = b + cx', \quad (60)$$

где

$$y' = \frac{\Delta H_T^0 - \Delta H_{298,15}^0 - C_{p(298,15)} \text{NaCl (p-p)} (T - 298,15) + (H_T - H_{298,15}) \text{NaCl}_{(к)}}{0,5 (T - 298,15)^2},$$

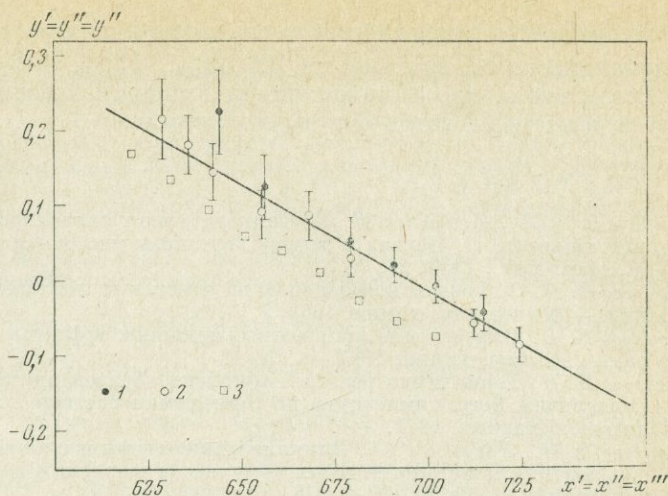
$$x' = \frac{1/3 (T^3 - 298,15^3) - 298,15^2 (T - 298,15)}{0,5 (T - 298,15)^2},$$

которое получается из уравнения:

$$\Delta C_{p(298,15)} = \Delta a + \Delta b \cdot 298,15 + \Delta c (298,15)^2, \quad (61)$$

Рис. 7. Определение коэффициентов в уравнениях (59), (60) и (64)

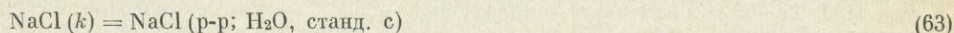
1 — вычислено по pL по данным Чиа Цун-лиу и Линдсея (Chia Tsun-liu, Lindsay, 1970); 2 — вычислено по данным Гарднера и др. (Gardner et al., 1969) по энтальпии растворения; 3 — вычислено по данным Аккермана (Ackerman, 1958) по \bar{C}_{p2}^0



и уравнения:

$$\Delta H_T^0 - \Delta H_{298,15}^0 = \Delta a(T - 298,15) + 0,5\Delta b(T^2 - 298,15^2) + 1/3\Delta c(T^3 - 298,15^3). \quad (62)$$

Эти же коэффициенты b и c можно определить также из данных по константам равновесия реакций. Например, из данных по константам равновесия реакции:



нетрудно показать, что коэффициенты b и c уравнения (57) связаны между собой также уравнением:

$$y'' = b + cx'', \quad (64)$$

где

$$y'' = \frac{\Phi_{T;\text{NaCl}(p-p)} - C_{p(298,15;\text{NaCl}(p-p))} \cdot M_0}{M_1 - 298,15 \cdot M_0},$$

$$x'' = \frac{M_2 - M_0 298,15^2}{M_1 - M_0 298,15}$$

и M_0 , M_1 , M_2 — коэффициенты Темкина — Шварцмана (Наумов и др., 1971), а $\Phi_{T\text{NaCl}(p-p)} = a \cdot M_0 + b \cdot M_1 + c \cdot M_2$. Функция Φ_T носит название приведенного потенциала (Гурвич и др., 1962), а в американской литературе — функции свободной энергии Гиббса (free energy function).

Следует подчеркнуть, что погрешность величины констант равновесия реакций, протекающих в водных растворах такова, что имеет смысл проводить вычисления y'' и соответственно коэффициентов в уравнении (64) лишь в случае, когда имеются значения констант при температурах выше 100°C .

В некоторых случаях, например для растворов NaCl , имеющиеся экспериментальные данные позволяют вычислить коэффициенты в уравнении (57) сразу по нескольким уравнениям: (59), (60) и (64). Полагая $x = x' = x''$ методом наименьших квадратов, с учетом веса каждой экспериментальной точки можно составить общее уравнение для всех данных. Наблюдается согласие (рис. 7) между данными из калориметрических измерений теплоемкостей и энтальпий растворения и из констант равновесия. Определив коэффициенты b и c усреднением всех точек и коэффициент a из уравнения (58), мы получаем, таким образом, уравнение температурной зависимости парциальной молярной теплоемкости растворенного в воде хлорида натрия, которое согласовано со всеми экспериментальными данными (как калориметрическими, так и равновесными); кроме того, оно имеет внутреннюю

согласованность с принятыми в справочной литературе стандартными термодинамическими величинами ($\Delta H_{298,15}^0$, $S_{298,15}^0$, $C_{P298,15}^0$).

Естественно, что с накоплением экспериментальных данных коэффициенты в этих уравнениях будут уточняться.

ЛИТЕРАТУРА

- Агафонова А. Л., Агафонов И. Л.* Температурная зависимость констант диссоциации электролитов. II. Первая и вторая константы диссоциации мышьяковой кислоты. — Ж., физ. хим., 1953, 27, № 8.
- Васильев В. П.* О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений. — Ж. неорган. химии, 1962, 7, № 8.
- Васильев В. П.* Определение стандартных тепловых эффектов реакций в водных растворах. — Ж. физ. химии, 1967, 41, № 1.
- Васильев В. П.* Термохимия реакций комплексообразования в водном растворе. — В кн. «Материалы Всес. симпозиума по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов». Иваново, 1971.
- Васильев В. П., Лобанов Г. А.* Влияние температуры и ионной силы на тепловой эффект образования моногалогенидных комплексов висмута в водном растворе. — Ж. неорган. химии, 1967, 12, № 4, 878.
- Волосов А. Г., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н.* Равновесие в системе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при повышенных температурах. — Геохимия, 1972, № 5.
- Вудалович М. П.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. Изд. «Машиностроение», 1967.
- Гавриш М. Л., Галинкер И. С.* Растворимость солей при высоких температурах. — Докл. АН СССР, 1955, 102, N 1.
- Гуревич Л. В.* и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Изд-во АН СССР, 1962.
- Диман Е. Н., Некрасов И. Я.* Условия образования простых сульфидов олова по экспериментальным данным. — Докл. АН СССР, 1966, 170, № 2, 421.
- Дьячкова И. Б., Ходаковский И. Л.* Термодинамические равновесия в системах $\text{S—H}_2\text{O}$, $\text{Se—H}_2\text{O}$, $\text{Te—H}_2\text{O}$ в интервале температур 25—300° С и их геохимические интерпретации. — Геохимия, 1968, № 11.
- Жидикова А. П., Ходаковский И. Л.* Растворимость повеллита в воде и водных растворах NaCl при 25° С. — Геохимия, 1971, № 4.
- Жидикова А. П., Малинин С. Д.* Экспериментальное изучение растворимости повеллита (CaMoO_4) в водных растворах NaCl различных концентраций при температурах 50—300° С. — Геохимия, 1972, № 1.
- Иванова Г. Ф., Ходаковский И. Л.* Об условиях образования минералов вольфрама и молибдена в гидротермальном процессе. — Геохимия, 1969, № 4.
- Козинцева Т. Н.* Исследования растворимости сероводорода в воде при повышенных температурах. — Геохимия, 1964, № 8.
- Колонин Г. Р., Широносова Г. П.* Изучение условий замещения ферберита пиритом в гидротермальных условиях. — В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.)». Новосибирск, 1969.
- Крюков П. А., Церковец В. Д.* Константа ионизации воды при температурах до 150° С. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим., 1969, вып. 3, 9, № 7.
- Крюков П. А., Старостина Л. И., Тарасенко С. Я., Павлюк Л. А., Смоляков Б. С., Ларионов Э. Г.* Константы ионизации угольной, сероводородной, борной и серной кислот при повышенных температурах. — Докл. I Межд. геохим. конгресса, т. 11, 1973.
- Кузнецов В. А., Ефремова В. П., Колонин Г. Р.* Об устойчивости и перекристаллизации киповари в высокотемпературных растворах. — Геохимия, 1973, № 5.
- Липов Э. Д., Крюков П. А.* Ионизация воды при давлениях до 8000 кгс/см² и температурах 18, 25, 50 и 75° С. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим., 1972, 4, 10, № 9.
- Манушарянц Б. О., Наумов В. Б., Ходаковский И. Л.* Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути. — Геохимия, 1970, № 11, 1291.
- Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Изд-во «Химия», 1968.
- Малинин С. Д.* Система $\text{H}_2\text{O—CO}_2$ при высоких температурах и давлениях. — Геохимия, 1959, № 3.
- Малинин С. Д.* Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. — В сб. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». Под ред. Н. И. Хитарова. Изд-во «Наука», 1965.
- Малинин С. Д.* Приложение теории сильных электролитов к растворимости карбонатов (кальцита и вилерита) при высоких температурах. — Геохимия, 1970, № 5.
- Малинин С. Д., Учайейшвили Н. Е., Хитаров Н. И.* Приложение теории сильных электролитов к растворимости барита в водных растворах хлоридов металлов при гидротермальных условиях. — Геохимия, 1969, № 8.

- Машовец В. П., Крумгальз Б. С., Дибров И. А. Коэффициенты активности гидроокиси натрия при высоких температурах. — Ж. физ. химии, 1965, 39, № 10.
- Наумов Г. Б., Ходаковский И. Л. Термодинамические потенциалы ионов в водных растворах при повышенных температурах. — Докл. АН СССР, 1966, 170, № 4.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (термодинамические расчеты минеральных равновесий с участием водной фазы в единой водородной шкале). — Геохимия, 1968, № 7.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.
- Наумов Г. Б., Миронова О. Ф., Кузьмин М. Б. Углекислота гидротермальных растворов. — В сб. «Очерки современной геохимии и аналитической химии». Изд-во «Наука», 1972.
- Николаев Н. М. Гидролиз ионов цинка при повышенных температурах. — Ж. неорганической химии, 1969, 14, № 4.
- Николаева Н. М., Толыгина Л. Н. Гидролиз солей алюминия при повышенных температурах. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1969, 3, № 7.
- Поляков Е. В., Циклис Д. С. Мольные объемы и термодинамические свойства аргона при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400° С. — Ж. физ. химии, 1967, 41, № 9.
- Пучков Л. В., Баранова Т. А., Матвеева Р. П. Теплоемкости водных растворов NaOH при температурах до 400° С. — В сб. «Физическая химия растворов». Изд-во «Наука», 1972.
- Рабинович В. А. О выборе стандартного состояния электролитов в растворе. — В сб. «Материалы Всес. симпозиума по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов». Иваново, 1971.
- Рафальский Р. П. Коэффициенты активности ионов в водных растворах при повышенных температурах. — Геология рудных мест., 1970, 12, № 2.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
- Рундквист Д. В., Особенности строения и формирования рудных жил выполнения. — Записки Всес. мин. об-ва, 1963, 92.
- Рыженко Б. Н. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} и HCO_3^- ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. — Геохимия, 1963, № 2.
- Рыженко Б. Н. Определение второй константы диссоциации серной кислоты и осаждение солей в системе Ca^{2+} , Ba^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} в гидротермальных условиях. — Геохимия, 1964, № 1.
- Рыженко Б. Н. Определение константы диссоциации фтористо-водородной кислоты и условия замещения кальцита флюоритом. — Геохимия, 1965, № 3.
- Рыженко Б. Н. Определение гидролиза силиката натрия и расчет констант диссоциации кремниевой кислоты при повышенных температурах. — Геохимия, 1967, № 2.
- Рыженко Б. Н., Чернушевич В. А. Сжимаемость при процессе электролитической диссоциации. — Докл. I Межд. геохим. конгресса, II, 1973.
- Сущевская Т. М., Ходаковский И. Л. К условиям образования минералов олова в гидротермальных месторождениях. — Докл. АН СССР, 1968, 181, № 6.
- Тугаринов А. И., Наумов В. Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. Геохимия, 1972, № 3.
- Урусова М. А. Активность воды в растворах щелочногалоидных солей при повышенных температурах. — Изв. АН СССР, серия хим., 1971, № 6.
- Урусова М. А., Равич М. И. Давление пара и растворимость в системе хлорид натрия — вода при 350 и 400° С. — Ж. неорганической химии, 1971, 16, № 10.
- Флис И. Е., Мищенко К. П., Туманова Т. А. О диссоциации мышьяковой кислоты. — Ж. неорганической химии, 1959, 4, № 2.
- Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, 1952.
- Хитаров Н. И., Иванов Л. А. Экспериментальные данные по характеристике водных растворов в области критических температур. — Труды XVII сессии Межд. геол. конгресса, т. 5, 1937.
- Ходаковский И. Л. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах. III. Энтропии ионов в водных растворах при повышенных температурах. — Геохимия, 1969, № 1.
- Ходаковский И. Л., Жогина В. В., Рыженко Б. Н. О константах диссоциации сероводородной кислоты при повышенных температурах. — Геохимия, 1965, № 7.
- Ходаковский И. Л., Мишин И. В., Жогина В. В. О температурной зависимости произведений растворимости и некоторых пределах химического состава гидротермальных растворов. — Геохимия, 1966, № 7.
- Ходаковский И. Л., Мишин И. В. О произведении растворимости молибдата и вольфрамата кальция и соотношении вольфраматовой и шеелитовой минерализации в гидротермальных месторождениях. — Геология рудных мест., 1968, 10, № 5.
- Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (температурная зависимость теплоемкости ионов в водных растворах). — Геохимия, 1968, № 12.

- Ходаковский И. Л., Дорofеева В. А. Новое уравнение состояния жидкой воды для широкого интервала температур и давлений. — Докл. АН СССР, 1975 (в печати).
- Ходаковский И. Л., Дорofеева В. А., Мельникова Г. Л., Гарашии А. В., Рыженко Б. Н. — Термодинамические свойства жидкой воды в интервале температур 0—300° С и давлений до 10 000 бар. — Геохимия, 1975.
- Циклис Д. С. Сжимаемость азота при давлениях до 10 000 атм. — Докл. АН СССР, 1951, 79, № 2.
- Циклис Д. С. Сжимаемость аммиака при давлениях до 10 000 атм. — Докл. АН СССР, 1953, 91, № 4.
- Циклис Д. С., Линици Л. Р., Циммерман С. С. Измерение и расчет мольных объемов двуокси углерода при высоких давлениях и температурах. — Ж. физ. химии, 1969, 43, № 7.
- Циклис Д. С., Линици Л. Р., Циммерман С. С. Термодинамические свойства двуокси углерода при высоких давлениях и температурах. — Ж. физ. химии, 1970, 44, № 10.
- Циклис Д. С., Линици Л. Р., Циммерман С. С. — Докл. АН СССР, 1971, 198, № 2.
- Циклис Д. С., Семенова А. И., Циммерман С. С., Емельянова Е. А. Сжимаемость и термодинамические свойства этана при сверхвысоких давлениях и высоких температурах. — Ж. физ. химии, 1972, 46, № 11.
- Ackermann Th. Aussagen über die Eigendissoziation des Wassers aus Molwarmemessungen gelöster Electrolyte. — Z. Electrochem. B62, N 4, 1958.
- Akerlof G. C., Oshry H. L. The dielectric constant of water at high temperatures and in equilibrium with its vapor. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72.
- Anluwalia J. C., Cobble J. W. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. II. The standard partial molal heat capacities of sodium perrenatic and perrenic acid from 0 to 100°. — J. Amer. Soc., 1964, 86, N 24.
- Bates R. C., Böwer V. E. Standard potential of the Ag — AgCl electrode from 0 to 95 and thermodynamic properties of dilute HCL solutions. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, 53, N 2.
- Botth H. S., Bidwell R. M. Solibility of salts in water at high temperatures. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, N 6.
- Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. The specific volume of water in the range 100—8900 bars, 20 to 900° C. — Amer. J. Sci., 1969, 267A.
- Chia Tsun-liu, Lindsay W. T. Osmotic coefficients of aqueous sodium chloride solutions from 125 to 300° C. — J. Phys. Chem., 74, N 2, 341, 1970.
- Chia Tsun-liu, Lindsay W. T. Thermodynamic of sodium chloride solutions at high temperatures. — J. Solut. Chem., 1972, 1, N 1.
- Criss C. M., Cobble J. W. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. I. Standard partial molal heat capacities of sodium chloride and barium chloride from 0 to 100° C. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, N 15.
- Criss C. M., Cobble J. W. 1. The Thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. Entropies of the ions up to 200° and the correspondence principle. — J. Amer. Soc., 1964, 86, N 24.
- Criss C. M., Cobble J. W. 2. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. V. The calculation of ionic heat capacities up to 200°. Entropies and heat capacities above 200°. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 24.
- Dobson I. V., Thirsk H. R. Determination of ionization constant of water between 100 to 200° by emf measurement, with some derivated thermodynamic qualities. — Electrochim. Acta, 1971, 16, N 2.
- Dunn L. A., Marshall W. L. Electrical conductances of sodium iodide and comparative thermodynamic behaviour of aquous sodium chloride solution to 800 and 4000 bars. — J. Phys. Chem., 1969, 73, N 3.
- Dunn L. A., Marshall W. L. Electrical conductances at sodium chloride in dioxane-water mixtures at 100°. — J. Phys. Chem., 1969, 73, N 8.
- Eigen M., Wicke E. Ionenhydratation und spezifische Wärme wässrigen Electrolytlosungen. — Z. Electrochem., 1951, B55, N 5.
- Ellis A. J. Effect of pressure on the first dissociation constant of «carbonic acid». — J. Chem. Soc., 1959, 12.
- Ellis A. J. The effect of temperature on the ionization of hydrofluoric acid. — J. Chem. Soc., 1963, N 9.
- Ellis A. J. 1. Partial molal volumes of alcali chlorides in aqueous solutions to 200°. — J. Chem. Soc. (A), 1966.
- Ellis A. J. 2. Partial molal volume of boric acid in water at high temperature. — Chem. Commun., 1966, N 21.
- Ellis A. J. Partial molal volumes in high temperature water. Part 3. Halide and oxianion salts. — J. Chem. Soc. (A), 1968.
- Ellis A. J., Anderson D. W. The first acid dissociation constant of hydrogen sulfide at high pressure. — J. Chem. Soc., 1961, 10.
- Ellis A. J., Anderson D. W. The effect of pressure on the first acid dissociation constants of «sulfurous» and phosphoric acids. — J. Chem. Soc., 1971, 4.
- Ellis A. J., Giggenbach W. Hydrogen sulphide ionization and sulphure hydrolysis in high temperature solution. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, 35, N 3.

- Ellis A. J., Golding R. M.* The solubility of carbon dioxide above 100° in water and sodium chloride solutions.— *Amer. J. Sci.*, 1963, **261**, N 1.
- Ellis A. J., Milestone N. B.* The ionization constants of hydrogen sulfide from 20 to 90° C.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, **31**, N 4.
- Ellis A. J., McFadden I. M.* The partial molal volume of hydrochloric acid in high-temperature water.— *Chem. Commun.*, 1968, N 9.
- Ellis A. J., McFadden I. M.* Partial molal volumes of ions in hydrothermal solutions.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, **36**.
- Fischer J. R., Barnes H. L.* The ion-product constant of water to 350°.— *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, N 1.
- Fogo J. K., Benson S. W., Copeland C. S.* The electrical conductivity of supercritical solutions of sodium chloride and water.— *J. Chem., Phys.*, 1954, **22**.
- Franck E. U.* 1. Hochverdichteter Wasserdampf. I. Electrolytische Leitfähigkeit in KCl — H₂O — Lösungen bis 750°.— *Z. Phys. Chem., N. F.*, 1956, **8**.
- Franck E. U.* 2. Hochverdichteter Wasserdampf. II. Ionendissoziation von KCl in H₂O bis 750° C.— *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1956, **8**.
- Franck E. U.* 3. Hochverdichteter Wasserdampf. III. Ionendissoziation von HCl, KOH and H₂O in überkritischem Wasser.— *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1956, **8**.
- Franck E. U.* Überkritischer Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel.— *Angewandte.— Chemie*, 1956, **77**, N 10.
- Gardner E. R., Jones P. J., Nordwall H. J.* Osmotic coefficient of some aqueous sodium chloride solutions at high temperature — *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**.
- Gildseth W., Habenschuss A., Spedding F. H.* Precision Measurements of densities and thermal dilation of water between 5 and 80° C.— *J. Chem. Eng. Data*, 1972, **17**, N 4, 402.
- Ginell R.* Derivation of the Tait equation and its relation to the structure of liquids.— *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, N 4, 1249.
- Ginell R., Quigley T. J.* Compressibility of solids and Tait's law: I P — V relationships of the alkali metals.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**, N 7.
- Greelly R. S., Smith W. T., Stoughton R. W., Lietzke M. H.* Electromotive force studies in aqueous solutions at elevated temperatures. I. The standard potential of silver-silver chloride electrode.— *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, N 5.
- Greelly R. S., Smith W. T., Lietzke M. H., Stoughton R. W.* Electromotive force measurement in aqueous solutions at elevated temperature. II. Thermodynamic properties of hydrochloric acid.— *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**.
- Grindley T., Lind J. E.* PVT properties of water and mercury.— *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, N 9, 3983.
- Gesel H., Neuschütz D.* Anwendbarkeit der Debye-Huckelschen theorie aus das system NiSO₄ — CoSO₄ — (NH₄)₂SO₄ — H₂O zwischen 25 und 300° C.— *Z. Anorg. Algem. Chemie*, 1967, **354**, 3-4.
- Haas J. L.* Fugacity of H₂O from 0 to 350°C at liquid — vapor equilibrium and at 1 atmosphere.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, **34**.
- Hamann S. D.* The ionization of water at high pressure.— *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, N 10.
- Helgesson H. C.* Thermodynamic of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures.— *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, N 10.
- Helgesson H. C.* Thermodynamic of hydrothermal systems at temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1969, **267**.
- Jansoone V. M., Franck E. U.* The dielectric constant of water to high temperatures and pressures from the mean spherical model in the werthein solution.— *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1972, N 9.
- Jekel E. C., Criss C. M., Cobble J. W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. VI. The standard partial molal heat capacities of gadolinium chloride from 0 to 100° C.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, N 24.
- Quist A. S.* The ionization constant of water to 800° and 40000 bars.— *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, N 18.
- Quist A. S., Frank E. U., Jolley H. K., Marshall W. L.* Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. I. The conductances of potassium sulfate-water solutions from 25 to 800° and at pressure up to 4000 bars.— *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, N 11.
- Quist A. S., Marshall W. L.* 1. Estimation of the dielectric constant of water to 800° C.— *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, N 9.
- Quist A. S., Marshall W. L.* Electrical conductances of aqueous sodium chloride solution from 0 to 800° and at pressures to 4000 bars.— *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, N 2.
- Kell G. S.* Isothermal compressibility of liquid water at 1atm.— *J. Chem. Eng. Data*, 1970, **15**, 1, 119.
- Kell G. S., Whalley E.* The PVT properties of water I. Liquid water in the temperature range 0 to 150° C and at pressures up to 1 kbar.— *Phys. Trans. Roy. Soc., London*, 1965, **258**, N 1094.
- Kennedy G. S.* Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1950, **256**, 590.
- Koster H., Franck E. U.* Die dichte von Wasser von 25 bis 600° und von 5000 bis 10 000 bar.— *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 1969, **73**, N 7.
- Lewis G. N., Randall M.* Thermodynamics. N. Y., 1961.

- Lietzke M. H., Stoughton R. W.* The solubility of silver sulfate in electrolyte solutions. Part 4. Solubility in nitric acid solutions. — *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, N 7.
- Lietzke M. H., Stoughton R. W., Young T. P.* The bisulfate acid constant from 25 to 225° as computed from solubility data. — *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, N 12.
- Lietzke M. H., Stoughton R. W.* 1. The calculation of activity coefficients from osmotic coefficient data. — *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**.
- Lietzke M. H., Stoughton R. W.* 2. The thermodynamic investigation of aqueous electrolytes to 275° C. — *J. Chem. Educations*, 1962, **39**, N 5.
- Lindsay W. T., Chia Tsun-lin.* Vapor Pressure lowering of aqueous solutions at elevated temperatures. Office Saline Water Research Develop. Progr. Rep. N 347, 1968.
- Lown O. A., Thirsk H. R., Wynne-Jones L.* Temperature and pressure dependence of the volume of ionization of acetic acid in water from 25 to 225° C and 1 to 3000 bars. — *Trans. Faraday Soc.*, 1970, **66**, N 1.
- Lown D. A., Thirsk H. R., Wynne-Jones L.* Effect of pressure on ionization equilibria in water at 25° C. — *Trans. Faraday. Soc.*, 1968, **64**.
- Marshall W. L., Jones E. V.* Second dissociation constant of sulfuric acid from 25 to 350°. Evaluated from solubilities of sulfuric acid solutions. — *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, N 12.
- Marshall W. L.* Aqueous systems at high temperature. XX. The dissociation constant and thermodynamic functions for magnesium sulfate to 200°. — *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, N 11.
- Marshall W. L., Slusher R.* Aqueous systems at high temperature solubility to hydrates in sea water and saline water concentrates and temperature concentration limits. — *J. Chem. Eng. Data*, 1968, **13**, N 1.
- Marshall W. L.* Complete equilibrium constants, electrolyte equilibria and reaction rates. — *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, N 2.
- Meier S., Frank E. U.* Die Dichte von Wasser von 200 bis 6000 bar. — *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 1966, **70**, N 6.
- Mesmer R. E., Baes C. F., Sweeton F. H.* Acidity measurements at elevated temperatures. IV. Apparent dissociation product of water in 1 m potassium chloride up to 292°. — *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, N 9.
- Mesmer R. E., Baes C. F.* Acidity measurements at elevated temperatures. V. Aluminium ion hydrolysis. — *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, N 10.
- Mesmer R. E., Baes C. F., Sweeton F. H.* Acidity measurements at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria. — *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, N 3.
- Mitchell R. E., Cobble J. W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. VII. The standard partial molal heat capacities of cesium iodide from 0 to 100°. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, N 24.
- Patterson C. S., Gilpatrick L. O., Soldano B. A.* The osmotic behaviour of representative aqueous salt solutions at 100°. — *J. Chem. Soc.*, 1960, June, **2730**.
- Randall M., Rossini F. D.* Heat capacities in aqueous salt solutions. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, N 2.
- Ritzert G., Franck E. U.* Elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen bei hohen Temperaturen und Drucken. I. KCl, BaCl₂, Ba(OH)₂ und MgSO₄ bis 750° C und 6 kbar. — *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 1968, **72**, N 7.
- Roedder E.* Data of Geochemistry, Chapter JJ. Composition of fluid inclusions. — *Geol. Surv.*, Prof. Paper, 1972, 440-JJ.
- Sellers P., Sunner S., Wadsö I.* Heats of ionization of arsenious and arsenic acid. — *Acta Chem. Scand.*, 1964, **18**, N 202.
- Soldano B. A., Bien P. B.* Osmotic behaviour of aqueous salt solutions at elevated temperatures, pt. IY. — *J. Chem. Soc.*, 1966, N 12, 1825.
- Soldano B. A., Meec M.* Osmotic behaviour of aqueous salt solutions at elevated temperatures, pt. III. — *J. Chem. Soc.*, 1963, N 9, 4424.
- Soldano B. A., Patterson C. S.* Osmotic behaviour of aqueous salt solutions at elevated temperatures 11. — *J. Chem. Soc.*, 1962, 937.
- Towns M. B., Greelley R. S., Lietzke M. H.* Electromotive force Studies in aqueous solutions at elevated temperatures. III. The standard potential silver-silver bromide electrode and the mean ionic activity coefficient of hydro-bromide acid. — *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, N 12.
- Wagman D. D. et al.* US NBS. — Techn. Note, 1965—1972, N 270—277. *Wicke E., Eigen M., Ackermann Th.* Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wässriger Lösung. — *Z. Phys. Chem.*, 1954, N. F., **1**, N 6.
- Yetts L. B., Marshall W. L.* Aqueous systems at high temperature. XVII. Activity coefficient behaviour of calcium hydroxide in aqueous sodium nitrate to the critical temperature of water. — *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, N 8.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Б. Н. РЫЖЕНКО, В. А. ЧЕРНУШЕВИЧ

Влияние температуры и давления на процесс электролитической диссоциации важно для количественной оценки форм существования растворенных веществ в высокотемпературных водных растворах. Общие закономерности влияния температуры и давления на процесс электролитической диссоциации обсуждены авторами в докладе на 1-м Международном геохимическом конгрессе (Рыженко, Чернушевич, 1971).

Экспериментальные исследования электролитической диссоциации минеральных кислот, солей, оснований и воды, выполненные в широком диапазоне температур от 0 до 800° С и давлений от 1 до 5000 бар, показали ряд общих для всех веществ закономерностей.

1. С ростом температуры и давления по кривой двухфазового равновесия (жидкость — пар) воды константы электролитической диссоциации проходят через максимум, величина и температура которого определяются природой вещества. Для некоторых веществ максимум не реализуется, так как находится ниже 0° С.

2. С ростом температуры выше критической температуры воды (при постоянном давлении) константы электролитической диссоциации исследованных веществ уменьшаются.

3. С ростом давления (для всех изотерм) — константы электролитической диссоциации исследованных веществ увеличиваются.

Влияние температуры (при постоянном давлении) на процесс электролитической диссоциации описывается термодинамическими уравнениями:

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^0}{\partial T}\right)_P = -RT \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_P = -\Delta \bar{S}^0; \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta \bar{G}^0}{\partial T^2}\right)_P = -RT \left(\frac{\partial^2 \ln K^0}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial \Delta \bar{S}^0}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{C}_p^0}{T}; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T^{-1}}\right)_P = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{R}; \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln K^0}{\partial (T^{-1})^2}\right)_P = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Delta \bar{H}^0}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta \bar{C}_p^0}{R}, \quad (4)$$

где $\Delta \bar{G}^0$ — стандартное изменение свободной энергии Гиббса процесса электролитической диссоциации; $\Delta \bar{H}^0$ — стандартное изменение энтальпии процессов; $\Delta \bar{S}^0$ — стандартное изменение энтропии процесса; $\Delta \bar{C}_p^0$ — стандартное изменение теплоемкости при процессе; K^0 — термодинамическая константа равновесия процесса; T — абсолютная температура.

Полагая $\Delta \bar{C}_p^0$ постоянной величиной, вычисляемой на основе корреляционного уравнения между \bar{S}^0 и \bar{C}_p растворенных веществ [Ходаковский, 1959], мы имеем возможность рассчитывать величину константы электролитической диссоциации при температурах и давлениях по двухфазовой границе (жидкость — пар) воды. При наличии величины энтальпии и константы электролитической диссоциации для одной температуры, предсказываемые величины констант диссоциации на двухфазовой границе имеют погрешность, соизмеримую с погрешностью экспериментального определения.

При наличии величины только энтальпии или только константы электролитической диссоциации можно воспользоваться эмпирическим правилом, которое позволяет правильно предсказать характер изменения величины константы, но с большей погрешностью.

$\Delta\bar{S}_{298}^0 = -19 \pm 3$ кал/моль·град и $\Delta\bar{C}_{P298}^0 = -61,4 \pm 5$ кал/моль·град для диссоциации кислот по первой ступени;

$\Delta\bar{S}_{298}^0 = -30 \pm 3$ кал/моль·град и $\Delta\bar{C}_{P298}^0 = -54,4 \pm 5$ кал/моль·град для диссоциации кислот по второй ступени;

$\Delta\bar{S}_{298}^0 = -41 \pm 3$ кал/моль·град и $\Delta\bar{C}_{P298}^0 = -47,1 \pm 5$ кал/моль·град для диссоциации кислот по третьей ступени;

$\Delta\bar{S}_{298}^0 = -52 \pm 5$ кал/моль·град и $\Delta\bar{C}_{P298}^0 = -39,7 \pm 5$ кал/моль·град для диссоциации кислот по четвертой ступени.

Влияние давления (при постоянной температуре) на процесс электролитической диссоциации веществ описывается термодинамическими уравнениями:

$$\left(\frac{\partial \Delta\bar{G}^0}{\partial P}\right)_T = -RT \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_T = \Delta\bar{V}^0; \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta\bar{G}^0}{\partial P^2}\right)_T = -RT \left(\frac{\partial^2 \ln K^0}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta\bar{V}^0}{\partial P}\right)_T = -\Delta\bar{K}^0; \quad (6)$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta\bar{V}^0}{\partial P}\right)_T}{\Delta\bar{V}^0} = \frac{-RT \left(\frac{\partial^2 \ln K^0}{\partial P^2}\right)_T}{-RT \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\Delta\bar{K}^0}{\Delta\bar{V}^0} = -\Delta\bar{\beta}^0, \quad (7)$$

где $\Delta\bar{V}^0$ — стандартное изменение объема процесса электролитической диссоциации; $\Delta\bar{K}^0$ — стандартное изменение изотермической сжимаемости; $\Delta\bar{\beta}^0$ — стандартное изменение изотермического коэффициента сжимаемости процесса; P — давление.

Поскольку объем является функцией не только давления, но и температуры вводятся функции

$$\left(\frac{\partial \Delta\bar{V}^0}{\partial T}\right)_P = \Delta\bar{E}^0; \quad (8)$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta\bar{V}^0}{\partial T}\right)_P}{\Delta\bar{V}_P^0} = \Delta\bar{\alpha}^0, \quad (9)$$

где $\Delta\bar{E}^0$ — стандартное изменение изобарической расширяемости, $\Delta\bar{\alpha}^0$ — стандартное изменение коэффициента изобарической расширяемости процесса.

Общие закономерности влияния давления на процесс электролитической диссоциации в водных растворах обсуждались в ряде работ. При 25° С и 1 атм для угольной кислоты и $\Delta\bar{V}_1^0 = -29$ см³/моль (первая ступень), $\Delta\bar{V}_1^0 = -27,8$ см³/моль и $\Delta\bar{K}^0 = -87,10^{-4}$ см³/моль·бар (вторая ступень), для уксусной кислоты $\Delta\bar{V}_1^0 = -9,2$ см³/моль и $\Delta\bar{K}^0 = -17,10^{-4}$ см³/моль·бар; для воды при 1 атм и различных температурах $\Delta\bar{V}_1^0 = -26,1$ см³/моль (5°), $\Delta\bar{V}_1^0 = -24,9$ см³/моль (15°), $\Delta\bar{V}_1^0 = -21,8$ см³/моль (35°), $\Delta\bar{V}_1^0 = -20,6$ см³/моль (45°) и $\Delta\bar{V}_1^0 = -23,4$ см³/моль и $\Delta\bar{K}_1^0 = -52,10^{-4}$ см³/моль·бар при 25°. Полагая величину $\Delta\bar{K}^0$ зависящей от давления в соответствии с уравнением Гиббсона (Owen, Brinkley).

$$\Delta\bar{K}_P^0 = \Delta\bar{K}_1^0 \left[\frac{B+1}{B+P}\right]^2,$$

где B — эмпирическая константа, равная 2996 бар для воды при 25°, можно рассчитывать влияние давления на константу электролитической

диссоциации по уравнению

$$RT \ln \frac{K_P^0}{K_1} = -\Delta\bar{V}_1^0(P-1) + \Delta\bar{K}_1^0 \left[(B+1)(P-1) - (B+1)^2 \ln \frac{B+P}{B+1} \right]. \quad (10)$$

Как видно, при $\Delta\bar{V}_1^0 < 0$ величина константы возрастает с давлением.

Данные, полученные для $\Delta\bar{V}_1^0$ электролитической диссоциации воды при различных температурах, натолкнули авторов на мысль: $\Delta\bar{V}_1^0$ может возрастать с температурой так, что при некоторой высокой температуре $\Delta\bar{V}_1^0$ станет > 0 , т. е. давление будет уменьшать константу электролитической диссоциации. Эта точка зрения об изменении знака $\Delta\bar{V}_1^0$ с отрицательного на положительный не была подтверждена последующими экспериментальными работами. На наш взгляд, более правильна мысль о наличии при докритических температурах максимального, но отрицательного значения $\Delta\bar{V}_1^0$ процесса электролитической диссоциации, т. е. изменение изобарической расширяемости процесса электролитической диссоциации $\Delta\bar{E}^0$ в той точке равно нулю (Elis, Anderson).

Использование уравнения (10) для оценки влияния давления на электролитическую диссоциацию уксусной кислоты и воды приводит к худшим результатам, чем использование допущения $\Delta\bar{K}^0 = \text{const}$ и соотношения $\Delta\bar{V}_1^0/\Delta\bar{K}_1^0 = 4700 \text{ бар}$ (среднеарифметическая величина) для многих электролитов при 25° и 1 атм . Величина $\Delta\bar{V}_1^0/\Delta\bar{K}_1^0$, вычисленная из теории Борна, составляет 6800 бар . Максимум же $\Delta\bar{V}^0$ в противоречии с теорией Борна, согласно которой

$$\Delta\bar{G}_{\text{эл.}}^0 = -\frac{Ne^2z^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (11)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость воды, N — число Авогадро, z — заряд частицы, r — радиус частицы.

Пренебрегая зависимостью радиуса частиц от давления, можно записать:

$$\Delta\bar{V}_{\text{эл.}} = \frac{\partial \Delta\bar{G}_{\text{эл.}}^0}{\partial P} \approx -\frac{Ne^2z^2}{2r\epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_T. \quad (12)$$

Поскольку $(\partial \epsilon / \partial P)_T > 0$ и ϵ^2 уменьшается с температурой значительно сильнее, чем $(\partial \epsilon / \partial P)_T$, то $\Delta\bar{V}_{\text{эл.}}^0$ — монотонно убывающая функция давления (Lown, Thrisk, Wynne-Jones).

В настоящей работе, используя имеющиеся экспериментальные данные (табл. 1) по электролитической диссоциации веществ при различных температурах и повышенных давлениях, мы определили изотермические величины $\Delta\bar{V}^0$ и $\Delta\bar{K}^0$ процесса электролитической диссоциации. Для этого экспериментальные изотермические величины pK диссоциации были аппроксимированы степенным рядом $pK = A_0 + A_1P + A_2P^2 + A_3P^3$ со среднеквадратичной погрешностью не более 0,02 для низкотемпературных и 0,2 для высокотемпературных данных. Рассмотрение полученных величин $\Delta\bar{V}^0$ и $\Delta\bar{K}^0$ при различных температурах и давлениях привело нас к выводу об общем характере линейной корреляции между $\Delta\bar{V}^0$ и $\Delta\bar{K}^0$, а следовательно, целесообразности введения величины изменения изотермического коэффициента сжимаемости $\Delta\bar{\beta}^0 = \left(\frac{\partial^2 \ln K^0}{\partial P^2} \right)_T / \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P} \right)_T$ процесса электролитической диссоциации. Справедливость этого положения может быть подтверждена расчетом величин констант электролитической диссоциации по уравнению (13), которое получено из уравнений (5) и (7) при условии, что $\Delta\bar{\beta}^0$ не зависит от давления:

$$pK = pK^0 - \frac{\Delta\bar{V}^0 (e^{\Delta\bar{\beta}^0(P_{\text{ст}}-P)} - 1)}{\Delta\bar{\beta}^0 RT 2,3026}. \quad (13)$$

Таблица 1

Константы электролитической диссоциации веществ при 400–800° С

400° С, $P_{\text{ст}} = 290$ бар

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Давление, бар	290	297	324	343	381	449	572	800	1058	1460	2070	2950

NaCl $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,30$

Quist, Marshall (1968 ₃)	3,91	3,23	2,80	2,46	2,09	1,79	1,45	1,12	0,82	0,51	—	—
Расчет по $\Delta\beta = 35 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	3,34	3,23	2,93	2,74	2,39	1,87	1,49	0,50	0,48	-0,01	—	—

NaBr

Marshall, Quist (1968 ₂)	—	—	—	—	—	—	1,24	0,84	0,41	0,29	—	—
Расчет по $\Delta\beta = 20 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	—	—	—	—	1,24	0,96	0,76	0,60	—	—

NaJ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 2,60$

Dunn, Marshall (1969)	—	2,78	2,28	2,04	1,71	1,28	1,01	0,63	0,52	0,04	—	—
Расчет по $\Delta\beta = 35 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	2,53	2,28	2,12	1,83	1,39	0,83	0,25	-0,03	-0,18	—	—

KHSO₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,05$

Quist, Marshall (1966)	—	—	2,85	2,45	2,11	1,77	1,54	1,11	1,01	—	—	—
Расчет по $\Delta\beta = 45 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	2,61	2,45	2,16	1,76	1,28	0,87	0,70	—	—	—

H₂SO₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,37$

Quist, Marshall et al. (1965)	—	—	3,50	3,05	2,70	2,39	2,02	1,42	1,17	0,54	0,27	—
Расчет по $\Delta\beta = 19 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	3,30	3,05	2,85	2,54	2,07	1,43	0,98	0,60	0,37	—

Таблица 1 (продолжение)

Плотность, $г/см^3$	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Давление, бар	290	297	324	343	381	449	572	800	1058	1460	2070	2950

HBr $pK_{ст}^{\circ} = 2,83$

Quist, Marshall (1968 ₁)	—	—	—	—	2,37	1,98	1,57	1,16	0,80	0,26	—	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 28 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	—	2,31	2,00	1,57	1,07	0,79	0,61	—	—

NH₄OH $pK_{ст}^{\circ} = 9,30$

Quist, Marshall (1968 ₄)	—	—	—	—	9,10	8,04	7,53	7,06	6,60	6,18	5,80	5,33
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 17 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	—	8,74	8,38	7,83	7,06	6,48	5,96	5,63	5,48

H₂O $pK_{ст}^{\circ} = 13,2$

Quist (1970)	—	—	—	—	—	—	11,9	11,5	10,0	9,7	—	9,3
Расчет по $\Delta\beta = 11,8 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	—	—	—	11,9	11,2	10,6	10,0	—	9,4

HCl $pK_{ст}^{\circ} = 4,46$

Frank (1961)	4,88	—	4,26	—	3,66	—	2,92	—	2,0	—	0,6	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 23,8 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	4,66	—	4,36	—	3,89	—	2,74	—	1,36	—	0,79	—

KOH $pK_{ст}^{\circ} = 3,22$

Frank (1961)	3,52	—	2,80	—	2,27	—	1,89	—	1,68	—	1,25	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 29,6 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	3,22	—	2,96	—	2,57	—	1,65	—	0,73	—	0,45	—

450° С, $P_{\text{CT}} = 445 \text{ бар}$

Плотность, г/см^3	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Давление, бар	425	460	510	570	645	770	950	1210	1565	2060	2735	3710

NaCl $\text{pK}_{\text{CT}}^{\circ} = 3,60$

Quist, Marshall (1968 ₃)	4,10	3,43	2,99	2,58	2,21	1,86	1,53	1,20	0,89	0,55	—	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	3,75	3,47	3,11	2,74	2,34	1,83	1,32	0,89	0,62	0,48	—	—

NaBr $\text{pK}_{\text{CT}}^{\circ} = 3,10$

Quist, Marshall (1968 ₂)	—	—	2,75	2,33	2,30	1,66	1,33	0,95	0,57	0,24	—	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 17,0 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	2,75	2,50	2,22	1,82	1,39	0,95	0,59	0,34	—	—

NaJ $\text{pK}_{\text{CT}}^{\circ} = 2,90$

Dunn (1969)	—	3,20	2,53	2,19	1,81	1,37	1,10	0,73	0,48	0,31	—	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 23 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	2,80	2,50	2,18	1,83	1,37	0,90	0,48	0,18	0,03	—	—

KHSO₄ $\text{pK}_{\text{CT}}^{\circ} = 3,20$

Quist, Marshall (1966)	—	—	2,95	2,56	2,22	1,93	1,70	1,39	1,12	—	—	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 30 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	2,86	2,58	2,29	1,93	1,60	1,35	1,22	—	—	—

H₂SO₄ $\text{pK}_{\text{CT}}^{\circ} = 3,75$

Quist et al., (1965)	—	—	3,78	3,32	2,89	2,53	2,17	1,80	1,43	1,16	0,94	0,57
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 12 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	3,51	3,30	3,06	2,70	2,28	1,80	1,35	0,97	0,71	0,56

HBr $\text{pK}_{\text{CT}}^{\circ} = 4,35$

Marshall, Quist (1968 ₁)	—	4,58	3,90	3,43	2,85	2,32	1,79	1,40	1,02	0,61	−0,04	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 16 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	4,25	3,90	3,51	3,08	2,46	1,76	1,04	0,45	0,02	−0,02	—

Таблица 1 (продолжение)

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Давление, бар	425	460	510	570	645	770	950	1210	1565	2060	2735	3710

NH₄OH pK_{ст}⁰ = 9,70

Quist, Marshall (1968 ₄)	—	—	—	—	9,10	8,04	7,58	7,11	6,65	6,18	5,75	5,28
Расчет по $\overline{\Delta\beta^0} = 11,3 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	—	—	8,78	8,31	7,75	7,11	6,49	5,96	5,58	5,35

HF pK_{ст}⁰ = 7,60

Frank (1961)	7,94	—	7,04	—	6,34	—	5,70	—	4,99	—	4,72	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta^0} = 16,9 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	7,73	—	7,21	—	6,53	—	5,45	—	4,41	—	—	—

RbCl pK_{ст}⁰ = 3,85

Frank (1961)	4,40	—	3,06	—	2,27	—	1,52	—	0,84	—	0,47	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta^0} = 18,4 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,07	—	3,38	—	2,49	—	1,15	—	-0,06	—	—	—

LiCl pK_{ст}⁰ = 4,03

Frank (1961)	4,61	—	3,12	—	2,24	—	1,55	—	0,84	—	0,70	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta^0} = 25 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,22	—	3,50	—	2,62	—	1,46	—	0,66	—	0,40	—

KCl pK_{ст}⁰ = 3,65

Frank (1961)	3,92	—	2,94	—	2,26	—	1,24	—	—	—	—	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta^0} = 50 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	3,92	—	2,91	—	2,00	—	1,05	—	—	—	—	—

500° С, $P_{\text{ст}} = 610$ бар

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Давление, бар	550	620	695	788	910	1088	1330	1650	2080	2660	3400	4470
NaCl $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,73; \Delta \bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -905$ см ³ /моль												
Quist, Marshall (1968 _a)	4,35	3,63	3,15	2,69	2,31	1,95	1,62	1,29	0,98	0,66	—	—
Расчет по $\Delta \bar{\beta}^{\circ} = 17,6 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,05	3,63	3,24	2,82	2,36	1,85	1,36	0,97	0,70	0,54	—	—
NaBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,45; \Delta \bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -815$ см ³ /моль												
Quist, Marshall (1968 ₂)	3,92	3,38	2,93	2,49	2,09	1,76	1,45	1,10	0,76	0,46	—	—
Расчет по $\Delta \bar{\beta}^{\circ} = 19 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	3,76	3,38	3,03	2,65	2,25	1,81	1,41	1,09	0,88	0,77	—	—
NaJ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,10$												
Dunn, Marshall (1969)	—	3,17	2,70	2,31	1,89	1,47	1,11	0,85	0,60	0,41	—	—
Расчет по $\Delta \bar{\beta}^{\circ} = 17 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	3,04	2,70	2,33	1,92	1,46	1,03	0,66	0,41	0,25	—	—
KHSO ₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,20$												
Quist, Marshall (1966)	—	—	3,00	2,65	2,33	2,00	1,77	1,54	1,27	1,26	1,30	—
Расчет по $\Delta \bar{\beta}^{\circ} = 19,8 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	2,89	2,65	2,39	2,11	1,86	1,67	1,54	1,48	1,44	—
H ₂ SO ₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 4,30$												
Quist et al. (1965)	—	—	4,12	3,64	3,13	2,75	2,36	2,01	1,74	1,54	1,36	1,17
Расчет по $\Delta \bar{\beta}^{\circ} = 10 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	3,97	3,64	3,26	2,77	2,24	1,70	1,21	0,80	—	—
HBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 4,90$												
Quist, Marshall (1968 ₁)	—	5,10	4,46	3,80	3,21	2,64	2,09	1,71	1,35	0,99	0,53	—
Расчет по $\Delta \bar{\beta}^{\circ} = 13 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	4,89	4,46	3,98	3,42	2,76	2,07	1,44	0,91	0,54	—	—

Таблица 1 (продолжение)

Плотность, g/cm^3	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Давление, бар	550	620	695	788	910	1088	1330	1650	2080	2660	3400	4470

NH_4OH $pK_{CT}^{\circ} = 10,1$

Quist, Marshall (1968 ₄)	—	—	—	—	9,10	8,04	7,68	7,16	6,70	6,23	5,70	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^{\circ} = 10,5 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	—	8,88	8,31	7,68	7,06	6,50	6,05	5,50	—

H_2O $pK_{CT}^{\circ} = 13,6$

Quist (1970)	—	—	—	13,0	12,2	11,6	—	—	—	9,8	9,3	8,9
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^{\circ} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	12,9	12,4	11,7	—	—	—	8,7	8,1	7,7

HCl $pK_{CT}^{\circ} = 4,80$; $\overline{\Delta V}_{CT}^{\circ} = -490 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	5,05	—	4,46	—	3,89	—	3,28	—	2,39	—	1,47	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^{\circ} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	4,97	—	4,53	—	3,98	—	3,18	—	2,35	—	1,60	—

KOH $pK_{CT}^{\circ} = 3,70$; $\overline{\Delta V}_{CT}^{\circ} = -830 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	4,20	—	3,15	—	2,42	—	1,96	—	1,68	—	1,37	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^{\circ} = 26 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	4,06	—	3,27	—	2,53	—	1,89	—	1,59	—	1,55	—

KCl $pK_{CT}^{\circ} = 2,23$; $\overline{\Delta V}_{CT}^{\circ} = -42 \text{ см}^3/\text{моль}$

Ritzert, Frank (1968)	—	—	—	—	2,62	—	2,48	—	2,23	—	2,14	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^{\circ} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	—	2,64	—	2,48	—	2,23	—	1,95	—

550° С, $P_{\text{ст}} = 775$ бар

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Давление, бар	685	780	890	1025	1195	1420	1715	2090	2680	3240	4075	5175

		NaCl $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,90; \Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -710$ см ³ /моль										
Quist, Marshall (1968 ₃)	4,54	3,80	3,27	2,79	2,40	2,02	1,71	1,40	1,08	0,76	—	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 15,1 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,33	3,87	3,42	2,96	2,50	2,04	1,64	1,33	1,08	0,99	—	—
		NaBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,62; \Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -660$ см ³ /моль										
Quist, Marshall (1968 ₂)	4,18	3,58	3,09	2,63	2,20	1,86	1,56	1,26	0,96	0,76	—	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 14,8 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,02	3,60	3,18	2,74	2,31	1,88	1,49	1,19	0,96	0,86	—	—
		NaJ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,27; \Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -595$ см ³ /моль										
Dunn, Marshall (1969)	—	3,30	2,83	2,42	1,97	1,55	1,23	1,00	0,70	0,52	—	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 11,5 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	3,25	2,86	2,44	2,01	1,55	1,10	0,71	0,35	0,18	—	—
		KHSO ₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,33; \Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -370$ см ³ /моль										
Quist, Marshall (1966)	—	—	3,20	2,70	2,45	2,09	1,88	1,63	1,35	1,28	1,30	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 8,7 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	3,07	2,80	2,50	2,17	1,82	1,49	1,15	0,95	0,78	—
		H ₂ SO ₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 4,90; \Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -485$ см ³ /моль										
Quist et al. (1965)	—	—	4,50	3,90	3,37	2,97	2,54	2,23	1,97	1,78	1,65	1,49
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 9,0 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	4,56	4,21	3,82	3,39	2,94	2,53	2,09	1,85	1,66	1,55
		HBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 5,76; \Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -820$ см ³ /моль										
Quist, Marshall (1968 ₁)	—	5,70	4,94	4,19	3,53	2,96	2,14	2,01	1,52	1,22	0,91	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 11,7 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	5,73	5,20	4,63	4,03	3,40	2,79	2,27	1,79	1,56	1,41	—

Таблица 1 (продолжение)

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Давление, бар	685	780	890	1025	1195	1420	1715	2090	2680	3240	4075	5175

NH₄OH

Quist, Marshall (1968 ₄)	—	—	—	—	—	—	7,88	7,26	6,70	6,23	5,70	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^\circ = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	—	—	—	7,85	7,27	6,63	6,23	5,86	—

NaCl $pK_{\text{CT}}^\circ = 4,26$; $\Delta\overline{V}_{\text{CT}}^\circ = -1000 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	4,94	—	3,45	—	2,50	—	1,74	—	0,99	—	—	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^\circ = 20,9 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	4,90	—	3,58	—	2,42	—	1,55	—	1,17	—	—	—

HF $pK_{\text{CT}}^\circ = 8,03$; $\Delta\overline{V}_{\text{CT}}^\circ = -325 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	8,20	—	7,83	—	7,13	—	6,25	—	5,56	—	—	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^\circ = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	8,22	—	7,80	—	7,25	—	6,52	—	5,65	—	—	—

NaF $pK_{\text{CT}}^\circ = 4,44$; $\Delta\overline{V}_{\text{CT}}^\circ = -915 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	5,20	—	3,76	—	2,87	—	2,32	—	1,91	—	—	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^\circ = 22 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	5,00	—	3,84	—	2,84	—	2,13	—	1,84	—	—	—

RbCl $pK_{\text{CT}}^\circ = 3,96$; $\Delta\overline{V}_{\text{CT}}^\circ = -950 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	4,58	—	3,18	—	2,34	—	1,63	—	1,04	—	—	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^\circ = 21 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	4,53	—	3,32	—	2,25	—	1,46	—	1,11	—	—	—

KCl $pK_{\text{CT}}^\circ = 3,84$; $\Delta\overline{V}_{\text{CT}}^\circ = -965 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	4,46	—	3,24	—	2,52	—	—	—	1,89	—	—	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^\circ = 32 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	4,48	—	3,25	—	2,43	—	—	—	1,93	—	—	—

LiCl $pK_{\text{CT}}^\circ = 4,41$; $\Delta\overline{V}_{\text{CT}}^\circ = -1135 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	5,18	—	3,52	—	2,55	—	1,85	—	1,20	—	—	—
Расчет по $\overline{\Delta\beta}^\circ = 26 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	5,14	—	3,70	—	2,57	—	1,88	—	1,66	—	—	—

600° С, $P_{CT} = 935$ бар

Плотность, g/cm^3	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80
Давление, бар	810	930	1080	1265	1480	1750	2095	2525	3090	3820	4750

	NaCl $pK_{CT}^{\circ} = 3,93; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -620$ см ³ /моль										
Quist, Marshall (1968 ₃)	4,71	3,95	3,37	2,88	2,47	2,10	1,78	1,48	1,17	0,89	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 12,7 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,41	3,95	3,44	2,93	2,47	2,05	1,68	1,48	1,20	1,08	—
	NaBr $pK_{CT}^{\circ} = 3,81; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -590$ см ³ /моль										
Quist, Marshall (1968 ₂)	4,41	3,79	3,22	2,73	2,30	1,96	1,67	1,39	1,14	1,00	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 12,1 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,42	3,83	3,34	2,85	2,40	1,98	1,61	1,34	1,11	0,98	—
	NaJ $pK_{CT}^{\circ} = 3,38; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -510$ см ³ /моль										
Dunn, Marshall (1969)	—	3,42	2,93	2,51	2,04	1,65	1,32	1,03	0,84	0,58	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 10,9 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	3,40	2,97	2,53	2,13	1,73	1,37	1,03	0,85	0,70	—
	KHSO ₄ $pK_{CT}^{\circ} = 3,56; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -365$ см ³ /моль										
Quist, Marshall (1969)	—	—	3,40	2,85	2,55	2,19	1,96	1,78	1,55	1,38	1,35
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 10,0 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	3,27	2,95	2,64	2,34	2,06	1,83	1,63	1,50	1,42
	H ₂ SO ₄ $pK_{CT}^{\circ} = 5,20; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -550$ см ³ /моль										
Quist, et al. (1965)	—	—	4,84	4,18	3,61	3,16	2,72	2,43	2,15	1,96	1,89
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 10,1 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	4,76	4,28	3,82	3,37	2,95	2,60	2,31	2,11	2,01
	HBr $pK_{CT}^{\circ} = 6,00; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -750$ см ³ /моль										
Quist, Marshall (1968 ₁)	—	6,19	5,31	4,51	3,87	3,26	2,73	2,27	1,85	1,44	1,18
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 8,6 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	6,02	5,40	4,75	4,10	3,44	2,80	2,25	1,72	1,35	1,11

Таблица 1 (продолжение)

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80
Давление, бар	810	930	1080	1265	1480	1750	2095	2525	3090	3820	4750

NH₄OH

Quist, Marshall (1968 ₄)	—	—	—	—	—	—	—	8,13	7,31	6,70	6,23	5,65
Расчет по $\Delta\beta^\circ = 10,0 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	—	—	—	—	8,13	7,34	6,71	6,28	6,04

H₂O $pK_{\text{CT}}^\circ = 14,0$

Quist (1970)	—	—	—	12,8	12,1	11,3	10,8	—	—	9,5	—	—
Расчет по $\Delta\beta^\circ = 10,6 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	12,8	12,1	11,4	10,8	—	—	9,6	—	—

HCl $pK_{\text{CT}}^\circ = 5,00; \Delta\bar{V}_{\text{CT}}^\circ = -235 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	5,22	—	4,82	—	4,24	—	3,70	—	2,85	—	—	—
Расчет по $\Delta\beta^\circ = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	5,18	—	4,80	—	4,30	—	3,66	—	2,87	—	—	—

KOH $pK_{\text{CT}}^\circ = 3,95; \Delta\bar{V}_{\text{CT}}^\circ = -650 \text{ см}^3/\text{моль}$

Frank (1961)	4,57	—	3,37	—	2,58	—	2,04	—	1,72	—	—	—
Расчет по $\Delta\beta^\circ = 17,4 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	4,57	—	3,46	—	2,55	—	1,95	—	1,68	—	—	—

KCl

Ritzert, Frank (1968)	—	—	—	—	2,70	—	2,55	—	2,31	—	2,22	—
Расчет по $\Delta\beta^\circ = 3 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	—	2,73	—	2,55	—	2,31	—	2,04	—

650° С, $P_{\text{ст}} = 1120$ бар										
Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
Давление, бар	935	1090	1270	1490	1745	2075	2460	2950	3590	4390
	NaCl $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 4,03$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -550$ см ³ /моль									
Quist, Marshall (1968 _a)	4,81	4,07	3,47	2,97	2,56	2,18	1,87	1,56	1,28	0,99
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 10,6 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,67	4,12	3,60	3,08	2,61	2,16	1,80	1,52	1,31	1,19
	NaBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,85$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -575$ см ³ /моль									
Quist, Marshall (1968 _a)	4,60	3,91	3,33	2,82	2,39	2,06	1,77	1,51	1,30	1,19
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 12,9 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,53	3,95	3,41	2,89	2,45	2,06	1,77	1,57	1,43	1,37
	NaJ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,36$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -430$ см ³ /моль									
Dunn, Marshall (1969)	—	3,51	3,02	2,58	2,14	1,76	1,46	1,15	0,87	0,71
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 8,5 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	3,43	3,02	2,59	2,18	1,77	1,41	1,10	0,85	0,68
	KHSO ₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,86$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -450$ см ³ /моль									
Quist, Marshall (1966)	—	—	3,60	2,95	2,60	2,29	2,05	1,85	1,69	1,59
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 11,5 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	3,51	3,09	2,73	2,38	2,12	1,92	1,78	1,70
	H ₂ SO ₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 5,37$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -540$ см ³ /моль									
Quist et al. (1965)	—	—	4,99	4,32	3,80	3,34	2,88	2,57	2,28	2,14
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 9,4 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	4,94	4,42	3,93	3,44	3,04	2,70	2,44	2,27
	HBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 6,26$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -725$ см ³ /моль									
Quist, Marshall (1968 _a)	—	6,43	5,69	4,84	4,18	3,55	3,01	2,50	2,07	1,64
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 8,5 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	6,38	5,68	4,96	4,27	3,57	2,98	2,45	2,03	1,73

Таблица 1 (продолжение)

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
Давление, бар	935	1090	1270	1490	1745	2075	2460	2950	3590	4390

		RbCl $pK_{CT}^{\circ} = 3,85; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -715 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Frank (1961) Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 16 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$		4,74	—	3,32	—	2,47	—	1,78	—	1,23	—
		4,72	—	3,31	—	2,25	—	1,62	—	1,37	—

		HCl $pK_{CT}^{\circ} = 4,56; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -755 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Frank (1961) Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 15 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$		5,48	—	3,88	—	2,83	—	2,09	—	1,58	—
		5,47	—	3,99	—	2,83	—	2,09	—	1,78	—

		HF $pK_{CT}^{\circ} = 8,18; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -300 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Frank (1961) Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$		8,55	—	7,83	—	7,38	—	6,55	—	5,80	—
		8,50	—	7,94	—	7,27	—	6,53	—	5,79	—

700° C, $P_{CT} = 1325 \text{ бар}$

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
Давление, бар	1065	1235	1460	1715	2015	2400	2830	3385	4085	4970

		NaCl $pK_{CT}^{\circ} = 4,01; \Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -490 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Quist, Marshall (1968з) Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$		4,93	4,17	3,56	3,05	2,64	2,26	1,94	1,64	1,36	1,09
		4,77	4,26	3,67	3,13	2,61	2,10	1,68	1,31	1,03	0,83

Таблица 1 (продолжение)

Плотность, g/cm^3	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
Давление, бар	1065	1235	1460	1715	2015	2400	2830	3385	4085	4970

	NaBr $pK_{CT}^{\circ} = 3,86$; $\Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -485 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Quist, Marshall (1968 ₂)	4,78	4,01	3,42	2,90	2,49	2,16	1,87	1,61	1,45	1,36
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 11,7 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	4,65	4,11	3,53	3,04	2,63	2,27	2,02	1,84	1,72	1,67
	NaJ $pK_{CT}^{\circ} = 3,38$; $\Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -385 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Dunn, Marshall (1969)	—	3,60	3,10	2,66	2,22	1,87	1,57	1,29	1,03	0,71
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	3,57	3,11	2,68	2,27	1,86	1,52	1,24	0,97	0,80
	KHSO ₄ $pK_{CT}^{\circ} = 4,11$ $\Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -490 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Quist, Marshall (1966)	—	—	3,90	3,05	2,70	2,34	2,11	1,94	1,80	1,68
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 11,9 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	3,78	3,29	2,87	2,51	2,27	2,09	1,98	1,93
	HBr $pK_{CT}^{\circ} = 6,31$; $\Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -590 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Dunn, Marshall (1969)	—	6,59	6,01	5,09	4,51	3,84	3,27	2,75	2,26	1,82
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	6,63	5,93	5,25	4,57	3,88	3,28	2,74	2,24	1,87
	H ₂ SO ₄ $pK_{CT}^{\circ} = 5,37$; $\Delta\bar{V}_{CT}^{\circ} = -440 \text{ см}^3/\text{моль}$									
Quist et al. (1965)	—	—	5,13	4,45	3,99	3,53	3,05	2,73	2,37	2,28
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	5,07	4,57	4,08	3,59	3,19	2,81	2,51	2,29
	H ₂ O $pK_{CT}^{\circ} = 13,3$									
Quist (1970)	—	—	—	12,2	11,7	11,0	10,3	10,0	9,4	—
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$	—	—	—	12,3	11,7	11,0	10,5	10,0	9,5	—

Таблица 1 (продолжение)

750° С, $P_{\text{ст}} = 1600$ бар

Плотность, g/cm^3	0,39	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
Давление, бар	1180	1400	1650	1940	2280	2700	3180	3810

NaCl $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,80$; $\Delta \bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -455$ см ³ /моль								
Quist, Marshall (1968 ₃)	5,03	4,28	3,65	3,13	2,71	2,34	2,01	1,71
Расчет по $\Delta \beta^{\circ} = 10,2 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	5,02	4,31	3,68	3,13	2,65	2,26	1,97	1,75
NaBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,64$; $\Delta \bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -470$ см ³ /моль								
Quist, Marshall (1968 ₂)	4,97	4,09	3,50	2,98	2,58	2,26	1,96	1,71
Расчет по $\Delta \beta^{\circ} = 11,2 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	4,93	4,18	3,52	2,96	2,50	2,12	1,86	1,68
NaJ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,29$; $\Delta \bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -365$ см ³ /моль								
Dunn, Marshall (1969)	—	3,70	3,18	2,73	2,32	1,98	1,67	1,44
Расчет по $\Delta \beta^{\circ} = 8,2 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	3,69	3,20	2,74	2,32	1,94	1,64	1,39
HBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 6,22$; $\Delta \bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -545$ см ³ /моль								
Quist, Marshall (1968 ₁)	—	6,78	6,16	5,32	4,68	4,02	3,48	2,94
Расчет по $\Delta \beta^{\circ} = 6,3 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	6,81	6,08	5,37	4,68	4,01	3,44	2,90
H ₂ SO ₄ $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 5,25$; $\Delta \bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -420$ см ³ /моль								
Quist et al. (1965)	—	—	5,18	4,55	4,13	3,73	3,24	2,86
Расчет по $\Delta \beta^{\circ} = 7,7 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	5,14	4,61	4,12	3,66	3,29	2,97

800° С, $P_{\text{ст}} = 1920$ бар

Плотность, г/см ³	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
Давление, бар	1300	1560	1835	2170	2550	3000	3550	4420

NaCl $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,60$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -380$ см³/моль

Quist, Marshall (1968 ₃)	5,18	4,30	3,73	3,21	2,78	2,42	2,07	1,77
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 8,9 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	5,13	4,38	3,76	3,19	2,71	2,31	2,01	1,75

NaBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,44$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -380$ см³/моль

Quist, Marshall (1968 ₂)	5,08	4,15	3,56	3,05	2,69	2,36	2,06	1,81
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 10,6 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	5,06	4,25	3,60	3,03	2,59	2,25	2,00	1,82

NaI $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 3,15$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -305$ см³/моль

Dunn, Marshall (1969)	—	3,79	3,25	2,79	2,43	2,00	1,78	1,53
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 7,8 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	3,76	3,28	2,81	2,41	2,05	1,76	1,49

HBr $pK_{\text{ст}}^{\circ} = 6,11$; $\Delta\bar{V}_{\text{ст}}^{\circ} = -465$ см³/моль

Quist, Marshall (1968 ₁)	—	—	6,31	5,59	4,88	4,20	3,62	3,12
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 5,6 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	6,31	5,58	4,91	4,28	3,69	3,07

H₂O $pK_{\text{ст}} = 17,5$

Quist (1970)	—	—	—	—	11,4	10,7	10,1	9,5
Расчет по $\Delta\beta^{\circ} = 24,7 \cdot 10^{-4}$ бар ⁻¹	—	—	—	—	11,4	10,0	9,5	9,3

Таблица 2

Корреляция между ΔG° электролитической диссоциации и величиной, обратной величине диэлектрической проницаемости воды (14)

Вещество	Интервал температур, °С	Интервал давлений, бар	Коэффициенты уравнения (14)				
			G° неэл.	наклон 10^3 , кДж	максимальное отклонение, кДж	средне-квадратичное отклонение, кДж	коэффициент корреляции
H ₂ O	0—800	1—3500	72,8	0,973	10,0	4,9	0,995
NH ₄ OH	25—600	1—5000	17,5	1,044	9,1	4,4	0,991
HBr	400—800	400—3500	—33,0	0,716	18,3	7,3	0,977
H ₂ SO ₄	400—700	400—4000	—9,6	0,490	14,4	6,1	0,957
HF	450—650	400—3500	61,1	0,323	22,1	12,8	0,845
HCl	400—700	300—4000	17,2	0,305	20,5	10,1	0,893
KOH	400—700	300—3000	2,3	0,283	14,5	4,7	0,971
KHSO ₄	400—700	320—3500	—5,2	0,345	7,5	3,8	0,966
NaJ	400—800	320—3500	—16,9	0,370	5,7	2,3	0,990
NaBr	400—800	600—3500	—10,8	0,351	13,5	4,7	0,982
NaCl	400—800	320—3500	—9,4	0,356	12,7	4,4	0,984
KCl	400—750	320—3500	4,7	0,281	11,4	4,8	0,974
KCl	300—750	500—3500	—14,1	0,244	6,5	3,4	0,903
LiCl	450—750	400—3500	—11,4	0,394	10,6	4,0	0,990
LiCl	300—800	1000—10000	14,4	0,430	6,7	3,1	0,944
HF	0—200	Насыщ. пар	—2,24	1,610	0,72	0,57	0,983
H ₂ CO ₃ (I)	0—200	» »	13,1	1,804	1,03	0,50	0,999
H ₂ CO ₃ (II)	0—200	» »	28,2	2,429	1,02	0,59	0,999
H ₂ SO ₄ (II)	0—200	» »	11,9	1,824	0,48	0,34	0,999
D ₂ SO ₄ (II)	0—200	» »	—8,66	1,740	0,62	0,49	0,999
HNO ₃	0—200	» »	—17,69	0,797	2,83	1,30	0,967

В интервале температур 550—800° результаты расчета и эксперимента совпадают в пределах погрешности опыта. При температурах 400—550° расхождение между рассчитанными и экспериментальными величинами несколько больше.

Найденные для процесса электролитической диссоциации величины изменения изотермического коэффициента сжимаемости имеют следующий общий характер зависимости от температуры: резкое возрастание от $(1,5-2) \cdot 10^{-4}$ бар⁻¹ при 25° до $(20-40) \cdot 10^{-4}$ бар⁻¹ при критической температуре воды и монотонное уменьшение с температурой до $(6-10) \cdot 10^{-4}$ бар⁻¹ при 800° С (см. табл. 1).

Обычно влияние свойств растворителя на электролитическую диссоциацию веществ изучалось сравнением констант диссоциации в различных растворителях при постоянной температуре. Нам представлялось интересным сравнить диссоциацию электролитов при различных температурах и давлениях в воде, предполагая, что на изменение констант диссоциации влияет в первую очередь изменение свойств воды с температурой и давлением.

Если допустить деление $\Delta \bar{G}^0$ диссоциации на электростатический и неэлектростатический члены и, согласно уравнению Борна, рассматривать $\Delta \bar{G}_{\text{эл}}^0$ пропорциональным ϵ^{-1} , то можно записать

$$\Delta \bar{G}_{\text{диссоциации}}^0 = \Delta \bar{G}_{\text{неэл}}^0 + \Delta \bar{G}_{\text{эл}}^0 = \Delta \bar{G}_{\text{неэл}}^0 + \frac{z^2 e^2 N}{2r\epsilon} \quad (14)$$

В табл. 2 представлены уравнения корреляции, максимальное и средне-квадратичное отклонение и коэффициент корреляции для веществ, которые

исследованы в широком диапазоне температур и давлений. Высокие коэффициенты корреляции и близкие величины угла наклона ($z^2 e^2 N / 2r$) для сходных веществ свидетельствуют в пользу справедливости уравнения (14). Следует отметить, что величины углов наклона приводят к радиусам частиц порядка 0,5—2 А.

Авторы выражают благодарность И. Л. Ходаковскому, Б. Г. Наумову и А. В. Гаранину за обсуждение результатов работы, а также Л. Д. Барсуковой, Ю. В. Шварову, Г. Л. Мельниковой и Н. А. Крепких за помощь в обработке экспериментальных данных.

ВЫВОДЫ

1. Показана целесообразность применения величины изотермического коэффициента сжимаемости процесса электролитической диссоциации $\Delta \bar{\beta}^0 = \left(\frac{\partial^2 \ln K}{\partial P^2} \right)_T / \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T$ для описания влияния давления на этот процесс.

2. Определены величины изотермического коэффициента сжимаемости процесса электролитической диссоциации $\Delta \bar{\beta}^0$ в интервале температур от 25 до 800° С и давлений до 5 кбар. Показано резкое возрастание $\Delta \bar{\beta}^0$ от комнатных температур к критической температуре воды и затем уменьшение с ростом температуры.

3. Показана линейная корреляция между изменением свободной энергии Гиббса процесса электролитической диссоциации большинства изученных веществ и величиной обратной диэлектрической проницаемости воды в указанном выше интервале температур и давлений, что свидетельствует в пользу применимости электростатической теории к высокотемпературным водным растворам.

ЛИТЕРАТУРА

- Рыженко Б. Н., Чернушевич В. А. В сб. «Сжимаемость процесса электролитической диссоциации.»— Материалы I Межд. геохим. конгр. т. II. Изд-во «Наука», 1973.
- Ходаковский И. Л. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах. Энтропии ионов в водных растворах.— Геохимия, 1969, 1.
- Dunn L. A., Marshall W. L. Electrical conductances of aqueous sodium iodide and comparative thermodynamic behaviour of aqueous sodium halide solutions to 800° and 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1969, 73, N 3.
- Frank E. U. Überkritisches Wasser als electrolytisches Lösungsmittel.— Angewandte Chemie., 1961, 73, N 10.
- Quist A. S. The ionization constant of water to 800° and 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1970, 74, N 18.
- Quist A. S., Frank E. U., Jolley H. K., Marshall W. L. Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. I. The conductances of potassium sulfate — water solutions from 25 to 800° and at pressure up to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1969, 67, N 11.
- Quist A. S., Marshall W. L., Jolley H. R. Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. II. The conductances and ionization constants of sulfuric acid-water solutions from 0 to 800° and at pressures up to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8.
- Quist A. S., Marshall W. L. Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. III. The conductances of potassium bisulfate solutions from 0 to 700° and at pressures to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1966, 70, N 11.
- Quist A. S., Marshall W. L. 1. Electrical conductances of aqueous hydrogen bromide solutions from 0 to 800° and at pressures to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1968, 72, N 5.
- Quist A. S., Marshall W. L. 2. Electrical conductances of aqueous sodium bromide solutions from 0 to 800° and at pressure to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1968, 72, N 6.
- Quist A. S., Marshall W. L. 3. Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800° and at pressures to 4000 bars.— J. Phys. Chem., 1968, 72, N 2.
- Quist A. S., Marshall W. L. 4. Ionization equilibria in ammonia-water solutions to 700° and 4000 bars of pressure.— J. Phys. Chem., 1968, 72, N 9.
- Ritzert G., Frank E. U. Elektrische leitfähigkeit wässriger Lösungen bei hohen Temperaturen und Drucken. I. KCl, BaCl₂, Ba(OH)₂ und MgSO₄ bis 750° C und 6 kbar.— Ber Bunsen Ges.— Phys. Chem., 1968, 72, N 7.

СОСТАВ РАСТВОРОВ И РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛОВ ЦЕЛИТОВОЙ ФАЦИИ

Э. Э. СЕНДЕРОВ

Физико-химические представления о параметрах цеолитизации базируются на экспериментальном и теоретическом изучении реакций образования цеолитов, в которых в качестве водной фазы рассматривается, как правило, 100% H_2O . Учитывают лишь присутствие CO_2 наряду с H_2O во флюидной фазе, однако при этом ограничиваются по существу лишь качественным рассмотрением направления смещения равновесий в этих системах (Zen, 1961; Олби, Зен, 1969; Coombs et al., 1970; Coombs, 1971), хотя в последнее время были сделаны попытки и количественных оценок (Thompson, 1974₂; Сендеров, 1973; Иванов, Гуревич, 1973). Между тем, водная фаза, участвующая в реакциях образования и замещения цеолитов, никогда не является стерильной в отношении порообразующих компонентов. При моделировании условий взаимодействия воды и солевых растворов с вулканогенными породами, которые могут подвергаться цеолитизации, в растворы выщелачиваются компоненты вмещающих пород, преимущественно кремнезем, щелочные элементы (Ellis, Mahon, 1964, 1967; Хитаров и др., 1970). Соотношения компонентов меняются в значительных пределах.

Когда состав раствора определяется условиями вне зоны образования данного парагенезиса минералов, растворенные в нем компоненты ведут себя «вполне подвижно», их соотношения, заданные, например, условиями выщелачивания из породы на более глубоких уровнях месторождения, предопределяют образование минеральных ассоциаций в этой более верхней зоне, а также будут влиять на смещение минеральных равновесий. Но возможны условия, когда, наоборот, состав раствора будет определяться сочетанием минеральных фаз в породе, способных играть роль буферов. Очевидно, в обоих случаях представляет интерес выявить равновесные соотношения между содержанием тех или иных компонентов в водной фазе и кристаллическими фазами.

Определяющими минералами цеолитовой фации являются апальцит, ломонтит, гейландит или клиноптилолит (Coombs et al., 1959; Сендеров, Хитаров, 1970). Поэтому мы пытаемся в первую очередь применительно к этим минералам оценить, когда это оказывается возможным, влияние соотношений или содержаний тех или иных компонентов в растворе на их устойчивость. Эти оценки получены в настоящей работе путем вычисления величин свободных энергий Гиббса реакций с участием цеолитов и последующего расчета констант равновесия этих реакций. Большая часть нужных для подсчетов констант доступна в настоящее время из справочников термодинамических величин. Однако некоторые отсутствуют или нуждаются в уточнении.

В настоящей работе также проводится сопоставление содержания и соотношений компонентов в природных растворах, находящихся в контакте с цеолитизированными породами, с рассчитанными равновесными значениями.

Таблица 1

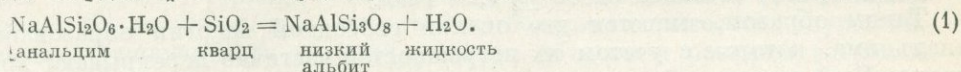
Термодинамические величины, использованные в расчетах констант равновесия реакций

Вещество	Свободная энергия образования Гиббса из элементов ΔG_f^{298} , ккал/моль	Энтродия (S_{298}^0) или парциальная энтропия (S_{298}^0) кал/град·моль	Теплоемкость или парциальная теплоемкость, кал/град·моль		Мольный (V) или парциальный (\bar{V}) объем, см ³ /моль	Источники
			C_p^0 (C_p^{298})	$C_p = f(T)$		
Анальцит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-734,4 ± 1,5 -736,35 ± 1,24	56,0 ± 0,6	50,17		97,5	Наумов и др. (1971)
Ломонтит $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-1602,1 ± 2,0	116,2 ± 1,8	120			Рассчитано по данным для равновесия (1)
	-1598 ± 4	119,3 ± 4,6				Рассчитано по реакции (2) и оценкам мольной энтропии и мольной теплоемкости воды в ломонтите Zen (1972)
Низкий альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	-883,98 ± 0,74	50,2 ± 0,4	48,97	$61,70 + 13,90 \cdot 10^{-3} T - 15,01 \cdot 10^5 T^{-2}$	205,4 100,21	Карпов и др. (1968) Наумов и др. (1971)
Микроклин KAlSi_3O_8	-892,83 ± 0,93	52,5 ± 0,5	—	$63,83 + 12,90 \cdot 10^{-3} T - 17,05 \cdot 10^5 T^{-2}$	108,69	»
Лейцит KAlSi_2O_6	-681,77 ± 0,8	44,0 ± 0,4	39,23			»
Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-903,0 ± 0,7	48,5 ± 0,3	58,62			»
					98,9	Карпов и др. (1968)
Пиррофиллит $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-1253,1 ± 1,3	56,6 ± 0,5	69,64		126,6	Кусков (1973)
α -кварц SiO_2	-204,71 ± 0,34	9,88 ± 0,05	10,62		22,69	Наумов и др. (1971)
Кальцит CaCO_3	-269,68 ± 0,02	21,92 ± 0,05	19,95		36,94	»
H_2O (жидкость)	-56,687 ± 0,01	16,71 ± 0,05	17,995		18,069	»
H_2O (пар)	-54,634 ± 0,01	45,104 ± 0,012	8,025	$7,30 + 2,46 \cdot 10^{-3} T$		»
CO_2 (газ)	-94,255 ± 0,02	51,06 ± 0,01	8,87	$10,57 + 2,10 \cdot 10^{-3} T - 2,06 \cdot 10^5 T^{-2}$		»
Na^{+*}	-62,672 ± 0,015	14,1 ± 0,2	11,1	$37,2 \cdot 10^{-3} T$	-1,2	»
K^{+*}	-67,557 ± 0,022	24,18 ± 0,2	5,2	$17,4 \cdot 10^{-3} T$	9,0	»
Ca^{2+*}	-132,10 ± 0,21	-13,2	0,2			»
H^{+*}	0	0	0			»

* Ионы в водном растворе.

ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

А н а л ь ц и м. Границу поля стабильности анальцима в условиях цеолитовой фации в системах, содержащих избыток кремнезема и как следствие среди твердых фаз — кварц, представляют как моновариантное равновесие



По этой реакции происходит замещение анальцима при повышении температуры и давления. По Кемпбеллу и Файфу (Campbell, Fyfe, 1965), температура равновесия (1) при давлении насыщенных паров воды составляет 190° С. При более высоком $P_{\text{H}_2\text{O}}$ кривая, согласно определениям Томпсона (Thompson, 1971₁), имеет координаты: 190° С при 2 *кбар*, 170° при 4,75 *кбар*; экстраполируя эти результаты, автор оценивает равновесное давление при 25° С значением 5—6 *кбар*. Результаты Хемли указывают на более низкую температуру равновесия: 150° С при 1000 *бар* (Hemley, 1966), а возможно даже 140° С, персональное сообщение). В этот интервал температур попадают и расчетные оценки положения кривой (1), которые основаны на экспериментальном изучении равновесия реакции анальцим + кварц = промежуточный альбит + H₂O (Liou, 1972₂).

Перечисленные данные позволяют оконтурить поле анальцима на диаграмме в координатах $P_{\text{H}_2\text{O}} - T$ (Campbell, Fyfe, 1965; Сендеров, Хитаров, 1970; Thompson, 1971₁).

Расчет по справочным данным (табл. 1) значения изменения свободной энергии Гиббса в реакции (1) дает $\Delta G_{298}^0 = -1,56$ *ккал*, что с учетом ошибки в определении этой величины (среднеквадратичное отклонение $\pm 1,71$, максимальное возможное отклонение $\pm 2,59$ *ккал*) не позволяет однозначно заключить, стабильны ли анальцим + кварц при 25° С и 1 *атм*. Так как согласно перечисленным выше экспериментальным исследованиям эта ассоциация имеет поле стабильности при невысоких T и P , термохимические данные, возможно, в первую очередь для свободной энергии образования анальцима недостаточно точны, чтобы, исходя из них, оценить незначительное положительное изменение свободной энергии реакции (1), которым эта реакция должна характеризоваться при стандартных температуре и давлении. Поэтому Кемпбелл и Файф (Campbell, Fyfe, 1965) указали, что определение значения ΔG_{298}^0 для реакции (1) может быть проведено пока лишь на основе экспериментальных данных по расположению кривых равновесия (1) на $P - T$ диаграмме.

Для (1) $\Delta S_{298}^0 = 1,0$ *э. е.*; $\Delta C_{p298}^0 = 6$ *кал/град·грамм-формула*. Функция теплоемкости анальцима не определена для высоких температур. Поэтому для дальнейших подсчетов приходится допустить, что ΔC_p реакции (1) постоянно и равно ΔC_{p298}^0 . Это допущение вполне оправдано в том незначительном интервале температур, в котором производится интегрирование для определения свободной энергии реакции. По-видимому, не внесет сколь-либо существенных ошибок допущение о независимости ΔS и ΔC_p от давления при повышении его до 2000 *атм*. Опираясь на экспериментальные точки, где $\Delta G_{T,P(1)}$ равно 0, мы можем подсчитать $\Delta G_{298,K,P}$, а затем, применяя уравнение Х. С. Иодера и К. Е. Вайра [(1963) для зависимости $\Delta G_{298,p}$ реакции (1) от давления, найти ΔG_{298}^0 . Это приводит к следующим оценкам ΔG_{298}^0 : исходя из данных Кемпбелла и Файфа +0,39 *ккал*, из точки Томпсона для равновесия при 2000 *бар* +0,50 *ккал*, из данных Хемли +0,28 *ккал*; среднее +0,39 *ккал*. Из оценки Томпсоном равновесного давления при 298° К значение ΔG_{298}^0 определяется равным +0,35—+0,43 *ккал*, также в среднем +0,39 *ккал*. Таким образом, для реакции (1) $\Delta G_{298}^0 = +0,39 \pm 0,15$ *ккал*.

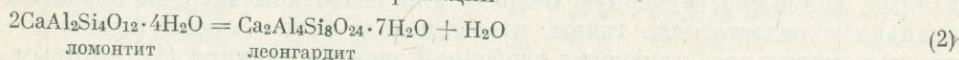
В дальнейших подсчетах мы будем основываться на справочном значении свободной энергии образования Гиббса для альбита (см. табл. 1). Чтобы

аналогичное значение для анальцима оставалось согласованным с этой величиной и со значением ΔG_{298}^0 реакции (1), оно должно составлять $-736,35$ ккал. Максимально возможное отклонение, которое может возникнуть, если все ошибки в слагаемых при подсчете этой величины складываются в одну сторону, составит здесь $\pm 1,24$ ккал.

Таким образом, имеются две оценки свободной энергии образования анальцима, которые с учетом их погрешностей частично перекрывают друг друга. Если считать обе эти оценки заслуживающими доверия, то наиболее достоверными будут значения, попадающие в интервал перекрывания. Однако с целью повышения надежности расчетов мы завысим вероятную ошибку, расширив доверительные пределы этого интервала до значений самих оценок и допуская тем самым, что величина свободной энергии образования анальцима при 25° и 1 атм может принимать значения от $-736,35$ до $-734,4$ ккал. Погрешность в определении свободной энергии реакций с участием анальцима будет в этих случаях определяться по существу колебаниями значения ΔG_{f298}^0 анальцима в указанных пределах. Однако использование менее отрицательного «справочного» значения явно теряет смысл в тех случаях, когда рассчитываемые реакции включают в качестве дополнительной реакцию (1). Более высокое значение приводит к заключению о неустойчивости анальцима во всем интервале низких температур. В этих случаях мы будем основываться только на оценке ΔG_{298}^0 реакции (1), что равносильно использованию более отрицательного значения ΔG_{f298}^0 анальцима (см. табл. 1). В качестве значений энтропии и теплоемкости анальцима использованы справочные значения.

Л о м о н т и т. Хотя прямые термохимические измерения ломонтиита отсутствуют, свободная энергия его образования может быть косвенно оценена на основе соображений, высказанных Кроффордом и Файфом (Crawford, Fyfe, 1965), из данных по свободной энергии образования леонгардита и жидкой воды.

Дегидратация ломонтиита по реакции



происходит при комнатной температуре на воздухе, а леонгардит при смачивании снова переходит в ломонтиит. Поэтому значение ΔG_{298}^0 этой реакции не должно по абсолютной величине превышать $RT \ln p/p^*$, где p/p^* — относительная влажность воздуха, и составит не более нескольких сот калорий. Пренебрегая этой малой, по сравнению с ошибкой в определении ΔG_{f298}^0 леонгардита (± 3 ккал), величиной, можно вслед за Кроффордом и Файфом, считать, что свободная энергия образования Гиббса для двух молей ломонтиита равна свободной энергии образования леонгардита и жидкой воды. При этом погрешность в оценке свободной энергии образования Гиббса двух молей ломонтиита в наихудшем случае будет складываться из ошибок в значениях ΔG_{f298}^0 леонгардита, жидкой воды и ошибки при приравнивании нулю свободной энергии реакции (2), которой мы можем приписать заведомо завышенное значение 1 ккал. Суммарная погрешность в расчете на 1 моль ломонтиита $\pm 2,0$ ккал (см. табл. 1).

Энтропия ломонтиита может быть оценена, если принять, что вклад в нее 1 моль воды примерно такой же, как вклад 1 моль воды в энтропию леонгардита: он составляет около 12 ккал/град·моль (Сендеров, 1965). Путем аналогичных рассуждений, оценив мольный вклад воды в величину теплоемкости леонгардита, получаем значение теплоемкости ломонтиита. Максимальная погрешность в величине S_{298}^0 ломонтиита оценена как половина суммы ошибки в значении энтропии леонгардита и погрешности в значении вклада 1 моль воды в энтропию леонгардита и ломонтиита, которая принимается равной ± 2 э. е.

В табл. 1 приведены также результаты подсчетов Е-ан Зеном (Zen, 1972) ΔG_{f298}^0 и S_{298}^0 ломонтита. Его подсчеты исходят из положения экспериментальных линий на $P - T$ диаграммах моновариантных равновесий дегидратации ломонтита в лавсонит, вайрацит и анортит. Эти результаты по сравнению с оценками термодинамических констант ломонтита, основанными на реакции (2), получены при относительно большем количестве допущений, касающихся неизменности величин разницы объемов и разницы энтропий образования твердых фаз при изменении температуры и давления. По-видимому, поэтому погрешности этих оценок выше.

Однако с учетом указанных погрешностей оценки, основанные на данных для леонгардита, и оценки Зена перекрывают друг друга. Интервал перекрытия, отвечающий, вероятно, наиболее достоверным значениям составляет для ΔG_{f298}^0 $-1602,0 - -1600,1$ ккал. Однако, как и в случае анальцима, мы при расчетах расширим доверительные пределы до значений самих оценок $-1602,1 = -1598$ ккал.

Наша оценка энтропии ломонтита практически целиком перекрывается доверительными пределами оценки Зена. Поэтому при подсчетах, если специально не указывается, использовано наше значение, тем более, что величина ошибок при определении констант реакций, связанных с погрешностями в оценках энтропии мала по сравнению с ошибками, вызванными неточностью оценки свободной энергии реакции при стандартных условиях, которая в свою очередь обусловлена по существу лишь ошибкой в величине ΔG_{f298}^0 ломонтита.

Гейландит. Свободная энергия образования Гиббса для гейландита, третьего из основных минералов цеолитовой фации, неизвестна и не может быть пока получена косвенно из-за отсутствия необходимых данных по равновесиям с его участием. Предварительные оценки температуры дегидратации гейландита с образованием ломонтита могут быть, правда, сделаны на основании геологических наблюдений $-100-160^\circ\text{C}$ (Сендеров, Хитаров, 1970), однако они не дадут сколь-либо надежных результатов не только из-за своего приблизительного характера, но и вследствие того, что состав гейландита, участвующего в этих равновесиях, заметно изменчив. Ниже мы воспользуемся лишь весьма грубыми оценками энтропии гейландита, основанными на предположении об аддитивности вкладов компонентов в общее значение энтропии минерала. Если распространить оценку мольной энтропии воды в леонгардите (12 ± 2 э. е.) на гейландит и считать, что мольная энтропия кремнезема в последнем близка энтропии кристобалита (Сендеров, 1965), то энтропия идеализированного гейландита, $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, должна быть приблизительно на 55 э. е. выше энтропии ломонтита.

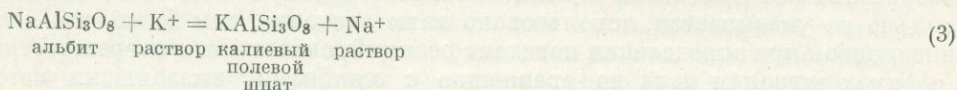
Преобразование микроклин — санидин. Равновесные границы полей устойчивости цеолитов и полевых шпатов сместятся, если в соответствующих границах реакций вместо стабильных при невысоких температурах цеолитовой фации упорядоченных форм будут принимать участие образующиеся метастабильно неупорядоченные разности полевых шпатов. Здесь в первую очередь следует принять во внимание возможность участия неупорядоченного калиевого полевого шпата, так как образование адуляра часто наблюдается вместе с образованием цеолитов. Чтобы перейти от равновесий с микроклином к равновесиям с адуляром, необходимо учесть вклад дополнительного превращения этих разностей одной в другую. Этот вклад может быть пока оценен лишь приближенно. Во-первых, нам придется для этого отождествить адуляр с полностью неупорядоченным санидином. Во-вторых, мы вынуждены пересмотреть данные по изменению энтропии при переходе микроклин \rightarrow санидин (Наумов и др., 1971). Справочные данные основаны на расчете изменения конфигурационной энтропии при этом переходе, и использование их для расчета в сочетании с данными по изменению энтальпии $\Delta H_{298}^0 = 1,89$ ккал (когда $\Delta C_p \approx 0$) приводит к заключению, что микроклин может быть стабилен лишь ниже примерно 160°C . Однако

реальный температурный предел для устойчивости микроклина, по-видимому, находится, как позволяют судить, в частности, геологические факты, где-то около 400° С. Отсюда изменение энтропии при упорядочении составит ~ 3 э. е., а ΔG_{298}^0 перехода ~ 1 ккал.

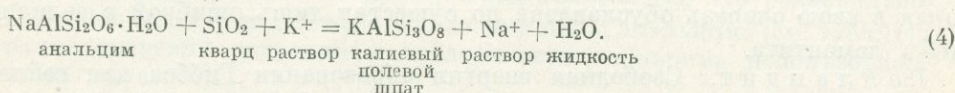
Остальные использованные для расчетов термодинамические величины взяты из литературы, в основном из справочника (Наумов, и др., 1971). Эти величины приведены в табл. 1.

СОТНОШЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В РАСТВОРЕ ПРИ РАВНОВЕСИЯХ АНАЛЬЦИМА, ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И ЛЕЙЦИТА

В части системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, составы которой допускают образование кварца, поле анальцима, как уже отмечалось, ограничено реакцией (1). Однако в реальной обстановке присутствие калия в системе может привести к замещению анальцима калиевым полевым шпатом в пределах границ этого поля. Уравнение реакции замещения будет суммарным уравнением реакции (1) и реакции



и запишется в виде



Чтобы определить необходимые для протекания реакции (4), неисследованной экспериментально, соотношения натрия и калия в растворе, оказывается удобным рассчитать отдельно сначала обе дополнительные реакции (1) и (3). Равновесие (3) также не изучалось экспериментально при низких температурах, но в настоящее время имеются необходимые термохимические данные (см. табл. 1), которые позволяют подсчитать ΔG_{298}^0 ($-3,96$ ккал), ΔS_{298}^0 ($-7,8$ э. е.) и $\Delta C_p = f(T)$ этой реакции. Очевидно, можно принять, что при низких температурах полевые шпаты представлены стабильными в этих условиях упорядоченными разностями: низким альбитом и микроклином, а их взаимная растворимость пренебрежимо мала.

Определение выражения зависимости энтропии реакции от температуры и интегрирование этого выражения от 298° К до T при $P = \text{const}$ позволяет найти $G\Delta_T^0$ — значение изменения свободной энергии реакции (3) при более высокой температуре. Это значение относится к давлению $P = 1$ атм, при котором выше 100° С водный раствор не может существовать. Однако подсчитанное таким образом $G\Delta_T^0$ не может сколь-либо существенно отличаться от величины $\Delta G_{T,P_{\text{насыщ.пар}}}$ при минимальном давлении, при котором будет идти эта реакция в водном растворе, — давлении насыщенных паров. Константа реакции (3) при различных температурах определится из $\ln K = -\Delta G_{T,P} / RT$. Поскольку мы пренебрегаем взаимной растворимостью микроклина и альбита, их активности остаются равными единице, а константа равновесия равна отношению активностей ионов натрия и калия в равновесном с полевыми шпатами растворе (табл. 2).

Следующим этапом является определение свободной энергии реакции (1). Значение $\Delta G_{298}^0 = 0,39$ ккал реакции (1) было подсчитано в предыдущем разделе. Используя те же допущения относительно теплоемкости и энтропии реакции, которые были приняты при этом подсчете, определяем $\Delta G_{T,P_{\text{насыщ.пар}}}$ при разных температурах. По результатам этих оценок построена кривая 1 на рис. 1.

При расчете константы равновесия (4) путем суммирования значений $\Delta G_{T,P_{\text{насыщ.пар}}}$ для (1) и (3) мы пренебрегаем некоторой растворимостью

Таблица 2

Соотношение $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$ в растворе при равновесиях (3), (4) и (5)

T °C	lg $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$						(5) *	(5) **	
	(3)	(4)				(5) *			(5) **
		разбавленный раствор		минерализованный раствор					
		$P = P_{\text{насыщ. пар}}$	2000 ат.м	3,5%	20%				
25	2,90	2,62	2,85	2,64	2,76	-0,61	-2,04		
50	2,56	2,31	—	2,33	2,46	-0,67	-1,99		
100	2,02	1,86	—	1,88	2,00	-0,68	-1,83		
150	1,64	1,56	—	—	—	—	—		
200	1,35	—	—	—	—	-0,59	-1,49		
300	1,00	—	—	—	—	-0,42	-1,16		

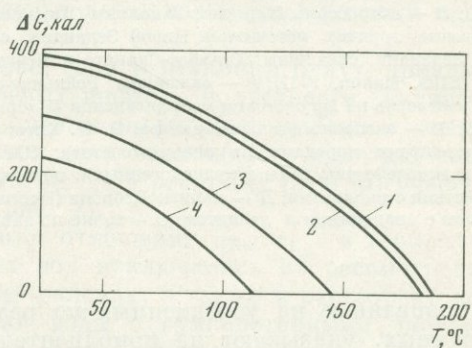
* $\Delta G_f^0_{298}$ аналцита = -734,4 ккал.** $\Delta G_f^0_{298}$ аналцита = -736,35 ккал.

калиевого компонента в решетке аналцита. В разбавленном растворе активность воды $a_w \approx 1$, и константа равновесия (4) $K = a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$. Результаты подсчета равновесного значения $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$ для реакции замещения аналцита калиевым полевым шпатом приведены в табл. 2.

Однако равновесие (4) зависит не только от соотношения $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$ и температуры. Рост концентрации раствора приведет к понижению активности воды и смещению вправо реакций (1) и (4) вследствие уменьшения свободной энергии реакции, равного величине $RT \ln a_w$. Учитывая, что в растворах,

Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса в реакции аналцит + кварц = альбит + H_2O при давлении насыщенных паров различных растворов

1 — чистая вода; 2 — 3,5%-ный раствор NaCl; 3 — 20%-ный раствор NaCl; 4 — насыщенный раствор NaCl



участвующих в рассматриваемых равновесиях, хлорид натрия является преобладающим компонентом, а также то, что эквимольные растворы NaCl и KCl примерно одинаково влияют на активность воды (Робинсон, Стокс, 1963), можно использовать данные по понижению давления паров над растворами NaCl разной концентрации (Intern. Crit. Tables, 1928) для оценки понижения свободной энергии как реакции (1), так и реакции (4).

На рис. 1 показаны эти оценки $\Delta G_{T, P_{\text{насыщ. пар}}}$ для реакции (1) в разбавленном растворе, в растворе, отвечающем примерно по концентрации морской воде, в концентрированном 20%-ном растворе и в насыщенном растворе NaCl. С увеличением минерализации раствора температура дегидратации аналцита, как видно из рис. 1, заметно падает. Такое смещение экспериментально было показано Хемли (Hemley, 1966). Он нашел, что в 4 M растворе NaCl (~20%) равновесие (1) устанавливается при температуре примерно на 50° более низкой, чем в чистой H_2O . Произведенные здесь под-

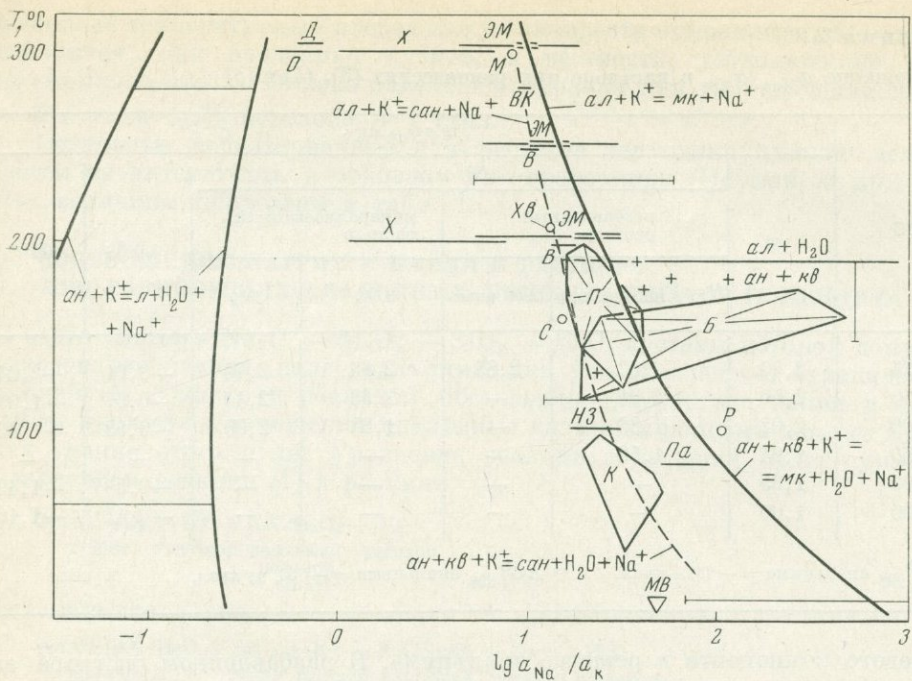


Рис. 2. Кривые равновесий (3), (4) и (5) в зависимости от величины Na/K в растворе и температуры

ан — анальцит; ал — альбит; кв — кварц; л — лейцит; мк — микроклин, сан — санидин. Штриховыми линиями показаны равновесия с участием санидина вместо микроклина. Отрезки отмечают возможное смещение линий в пределах погрешности определения равновесий. Нанесены также составы природных и экспериментальных растворов. П — термальные воды, вскрытые скважинами на Паужетском месторождении (Сугробов, 1965); Б — термальные воды Больше-Банного месторождения (Трухин, 1969); Па — воды Паратунской гидротермальной системы (Манухин и др., 1971); К — гидротермы Киреунской долины (Кирсанова, 1971); НЗ, В, ВК, С, Хв, М — воды, соответственно, горячих источников Новой Зеландии, скважин Вайракей и Вайотапу и Каверау в Новой Зеландии, скважины Стимбот-Сирингс в Неваде, Хверагерди в Исландии, Мексикали в Мексике (Ellis, Mahon, 1967); P — скважины Рейкьявик в Исландии (Эллис, 1970); + — составы поровых растворов на Паужетском месторождении (Набоко и др., 1965; Набоко, 1968); MB — морская вода; X — экспериментальные данные П. И. Хитарова и др. (1970) по взаимодействию воды с вулканогенными породами различного состава; ЭМ — данные Эллиса и Махона (Ellis, Mahon, 1964) по взаимодействию воды с вулканогенными породами, двойной чертой отмечены составы при взаимодействии с риолитами; Д — данные Деброна (Debron, 1965) по соотношению Na/K в растворе, равновесном с анальцитом и лейцитом; O — то же по данным Остергаарда (Ostergaard, 1967)

счеты, основанные на усредненных по результатам нескольких исследователей данных, указывают на приблизительно ту же величину понижения температуры дегидратации, но равновесные значения температуры реакции (1) сдвинуты как для разбавленных, так и для концентрированных растворов в область более высоких T.

В концентрированных растворах равновесное значение отношения активностей ионов натрия и калия не будет равно константе, а определится из $a_{Na^+}/a_{K^+} = K/a_w$. Эти величины приведены в табл. 2.

На рис. 2 показаны поля анальцита, альбита и калиевого полевого шпата, границы между которыми отвечают моновариантным равновесиям (1), (3) и (4). Диаграмма построена для давления насыщенных паров равновесного с этими минералами раствора. Повышение давления должно приводить к расширению поля калиевого полевого шпата за счет полей анальцита + кварца и альбита и расширению поля альбита за счет поля анальцита + кварца, поскольку все три реакции характеризуются отрицательным изменением объема, который определен из данных по мольным и парциальным мольным объемам участвующих в этих реакциях веществ (см. табл. 1). Пред-

ставление о масштабе этого эффекта дает величина равновесного для реакции (4) значения $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$ при 2000 атм и 25° С (см. табл. 2).

Из результатов расчета констант равновесий (3) и (4) следует, что замещение альбита и анальцима калиевым полевым шпатом происходит при существенном преобладании натрия над калием в растворе. Это заключение в отношении полевых шпатов находится в согласии с экспериментальными результатами Орвиля (Orville, 1963) по исследованию равновесия калиевого полевого шпата и альбита при температурах выше 400° С. Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст (1968, стр. 305) на основании экстраполяции данных Орвиля указывают для 300° С значение логарифма отношения 0,8, в то время как согласно расчету он равен 1,0 при этой температуре. Ниже 100° концентрация натрия должна примерно на 2 порядка превышать таковую калия в растворе, чтобы анальцим, находящийся с ним в контакте, оставался устойчивым.

Результаты расчета могут изменяться в определенных пределах из-за погрешностей в исходных термодинамических величинах. Можно принять, что среднеквадратичная ошибка в определении ΔG_{298}^0 , равная для реакции (3) и реакции (4), если для этой последней подсчет ведется суммированием (3) + (1), $\pm 1,2$ ккал, остается примерно той же и для других значений $\Delta G_{T,P}$ в рассматриваемом интервале температур, так как допущения, принятые относительно изменения энтропии и теплоемкостей этих реакций, внесут в величину свободной энергии погрешность не больше чем несколько процентов. Связанные с ошибкой в значениях $\Delta G_{T,P}$ пределы изменения равновесного отношения $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$ в растворе показаны на рис. 2 отрезками. Использование для оценки возможных колебаний равновесной границы 4 значения ΔG_{298}^0 анальцима $-734,4$ ккал в данном случае лишено смысла, так как приведет к сдвигу линии 4 вправо, в область концентраций Na и K, где устойчив альбит. Возможное смещение линии равновесия 1 определено, исходя из разброса экспериментальных данных. Поскольку маловероятно, чтобы реальная температура этого равновесия была выше, чем 190° С (Сендеров, Хитаров, 1970), на рис. 2 показан лишь возможный нижний предел положения линии реакции (1).

Равновесные линии сместятся также, если в реакциях будут принимать участие формы неупорядоченных полевых шпатов, в частности калиевого. Приведенные в предыдущем разделе оценки энтропии и свободной энергии превращения калиевых полевых шпатов дают возможность наметить сокращение поля калиевого полевого шпата, когда в реакциях (3) и (4) участвует его неупорядоченная разновидность (см. рис. 2).

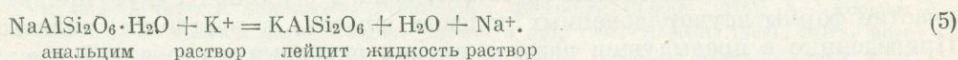
На рис. 2 нанесены также величины отношения $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$ в термальных водах на Камчатке (анализы кислых вод исключались из рассмотрения), в Новой Зеландии и некоторых других районах, а также в растворах, которые возникают после взаимодействия воды с вулканогенными породами в условиях эксперимента. Показаны также анализы поровых растворов (Набоко и др., 1965; Набоко, 1968), отжатых из кернов Паужетского месторождения по методу П. А. Крюкова (Крюков и др., 1968). Методика отбора этих растворов из холодной породы в момент, оторванный по времени от существования этой породы на глубине, оставляет значительную долю сомнения в соответствии состава раствора и температурных условий тех уровней, где были взяты керны и которые мы восстановили по разрезу месторождения из работы С. И. Набоко и др. (1965). В целях сравнения мы, однако, привели здесь и дальше точки этих анализов. Отношения $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$ получены путем подсчета отношений концентраций, так как последние для однозарядных ионов не должны сколь-либо значительно отличаться от отношений активностей.

Еще Эллис и Махон (Ellis, Mahon, 1967) заметили, что значения отношения натрия к калию в термальных водах закономерно изменяются с температурой. Экстраполяция этой зависимости к температурам выше 500°

приводит к значениям, которые совпадают с определенными экспериментально Орвилем (Orville, 1963) значениями равновесного отношения Na/K в растворе, сосуществующем с альбитом и калиевым полевым шпатом. Теперь сравнение на рис. 2 расчетных кривых и данных по составу растворов показывает, что при более низких температурах эта зависимость с учетом погрешностей расчета и возможности участия в реакциях метастабильных фаз также определяется равновесием калиевого полевого шпата и альбита. При более низких температурах наблюдается тенденция к отклонению состава растворов в область калиевого полевого шпата. В достаточно длительных экспериментах по взаимодействию вулканогенных пород с водой также возникают растворы, отвечающие по содержанию натрия и калия равновесию альбит — калиевый полевой шпат (Ellis, Mahon, 1964), в то время как в коротких опытах это равновесие не достигается (Хитаров и др., 1970).

С понижением температуры калиевый полевой шпат замещает альбит, а затем анальцит под действием все более и более богатых натрием вод. Таким образом, при неизменном составе раствора одно лишь понижение температуры способно было бы привести к замещению альбита калиевым полевым шпатом. Вероятно, в том, что при понижении температуры для образования альбита требуются более богатые натрием растворы, можно найти объяснение наблюдающейся в областях гидротермальной цеолитизации и фельдшпатизации в Вайракей, на Паужетке (Steiner, 1955; Набоко, 1963), смены на менее глубоких уровнях зоны альбитизации зоной калишпатизации. В тех случаях, когда состав раствора значительно отклоняется от равновесного, как, например, на Больше-Банном месторождении на Камчатке, зональность не наблюдается.

При близкповерхностных температурах калиевый полевой шпат устойчивее анальцита в контакте с раствором, отвечающим по составу морской воде. В условиях недосыщенности систем кремнеземом поле анальцита существенно расширяется. В таких системах область анальцита ограничена со стороны высоких температур реакцией дегидратации его с образованием альбита и нефелина, а со стороны высоких давлений — реакцией дегидратации с образованием жадеита. Повышение относительного содержания калия в растворе должно привести к замещению анальцита лейцитом:



Расчет констант этого равновесия при допущении, что $\Delta C_{p(5)} = \text{const}$ и что взаимной растворимостью анальцита и лейцита можно пренебречь, приводит к результатам, показанным в табл. 2 и на рис. 2. Расчет был произведен с использованием обоих значений $\Delta C_{f/298}^0$ анальцита из табл. 1. На рис. 2 показаны также результаты экспериментального определения равновесного соотношения Na/K для реакции (5) при 300° С (Debron, 1965; Ostergaard, 1967). Хотя при использовании более отрицательной оценки свободной энергии образования анальцита имеет место некоторое расхождение расчетных и экспериментальных данных, из рисунка однозначно следует, что в недосыщенных кремнеземом системах анальцит устойчив в гораздо более широком интервале соотношений Na/K в растворе, чем в системах, насыщенных SiO₂. Здесь для замещения его лейцитом требуются такие относительные содержания калия, которые трудно ожидать в природных водах. Поэтому, вероятно, лейцит и отсутствует среди поствулканических минералов, хотя, судя по экспериментальным данным (Сендеров и др., 1971), при наличии в системе достаточного количества калия он мог бы образоваться вплоть до очень низких температур.

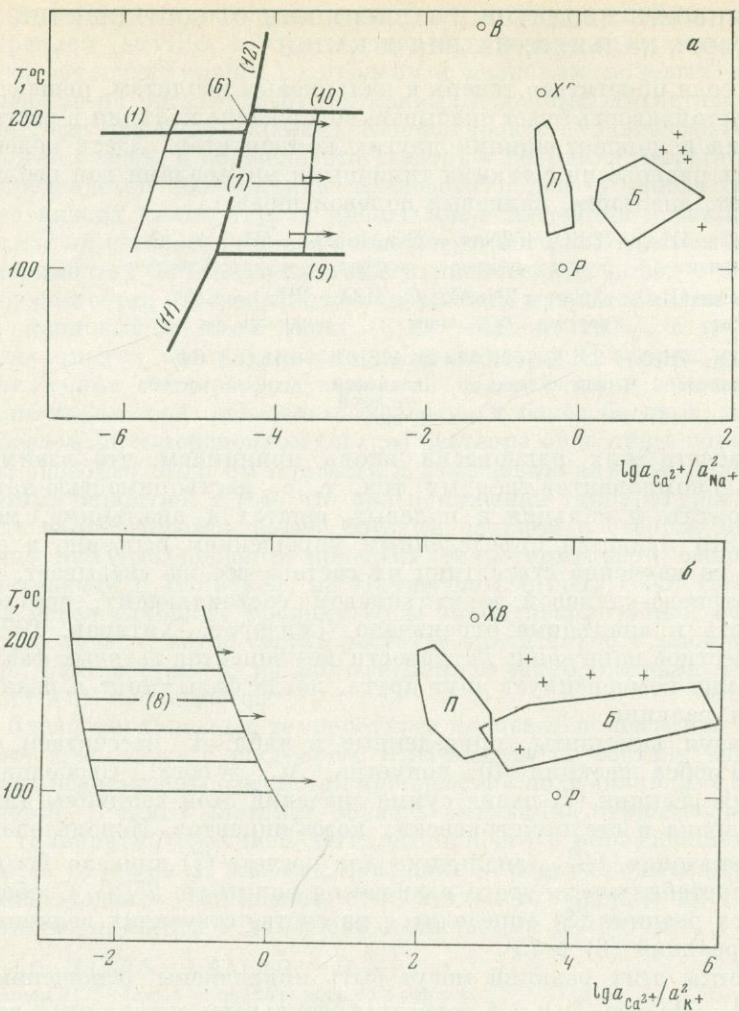


Рис. 3. Соотношение в растворе активностей ионов кальция и щелочных катионов (a — Na; b — K) при равновесиях ломонтита. Горизонтальные отрезки показывают смещение равновесий ломонтита в зависимости от разных оценок свободной энергии образования Гиббса для ломонтита (табл. 1). Стрелки показывают возможное смещение равновесий (6) и (8) в пересыщенных SiO_2 -растворах

Соотношение активностей ионов в водах месторождений: Паужетка (П), Больше-Банного (Б), Вайракей (В), Хверрагерди (Хв), Рейкьявик (Р), поровых растворов на Паужетке (+) — подсчитаны по данным о составе этих вод из работ В. М. Сугрובה (1965), Ю. П. Трухина (1969), А. Дж. Эллиса (1970), С. И. Набоко и др. (1965), С. И. Набоко (1968)

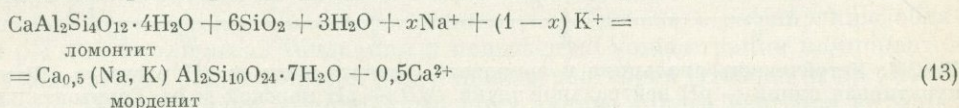
Сами уравнения (11) и (12) записаны также схематически, так как участвующие в реакциях цеолиты обладают заметно переменным составом (Seki, Oki, 1969; Сендеров, Хитаров, 1970).

Оцененные таким образом равновесные соотношения кальция и щелочных ионов на рис. 3 вновь сопоставляются с отношениями активностей этих ионов в природных термальных водах, под воздействием которых в измененных породах возникает, в частности, ломонтит. Для этого с учетом ионной силы растворов (Паужетка 0,05, Больше-Банное месторождение 0,02, Хверрагерди 0,01, Рейкьявик 0,003, Вайракей 0,07) и коэффициентов уравнения Дебая — Хюккеля (Наумов и др., 1971) были определены коэффициенты активности одно- и двухзарядных ионов. Учитывая низкую общую минерализацию термальных вод, не превышающую десятых долей процента, концентрации, выраженные в весовых единицах, отнесенных к 1 л раствора при обычной

температуре, приравнивались к концентрациям на 1 кг H₂O и пересчитывались в единицы моляльности. Тем же путем были подсчитаны и соотношения активностей в поровых растворах.

По-видимому, мы можем утверждать, что ломонтит стабилен в равновесии с природными термальными растворами и даже должен замещать полевые шпаты и анальцит. Эти минералы, однако, обычно присутствуют вместе с ломонтитом в боковых измененных породах. Это свидетельствует, что реакции замещения не проходят до конца, и в этом смысле не достигают равновесия.

Более горячие по сравнению с водами Паужетского месторождения воды Вайракей в Новой Зеландии относительно обеднены кальцием, вероятно, потому, что теряют его в зонах, где температура выше, при образовании вайракита или кальцита. На менее глубоких уровнях, при температурах, отвечающих интервалу ломонтита, здесь образуется морденит. Причина заключается возможно, как в пересыщенности растворов кремнеземом, так и в обеднении растворов кальцием, вследствие чего реакция

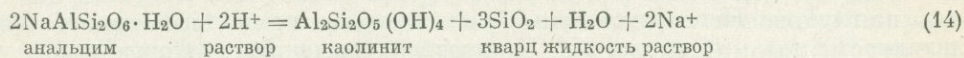


сдвинута вправо. Метастабильное поле морденита перекрывает равновесия (6) и (8), которые при участии пересыщенных кремнеземом растворов также становясь метастабильными, сдвигаются в область ломонтита.

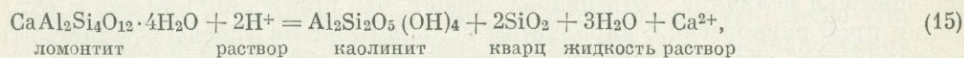
рН РАСТВОРОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ЦЕОЛИТОВ

Наблюдения в районах современного цеолитообразования, эксперименты по синтезу цеолитов, наконец общие химические представления, из которых вытекает, что для вхождения алюминия в состав анионной группировки требуется высокий рН, убеждают нас в том, что повышенная щелочность растворов — один из определяющих возможность цеолитизации факторов. Внутри семейства цеолитов понижение рН среды минералообразования должно приводить к образованию обогащенных кремнеземом минералов или их разностей (Сендеров, 1965). При дальнейшем понижении рН условия устойчивости цеолитов должны смениться условиями, где устойчивы минералы со слоистой структурой — глины и слюды. В частности, монтмориллонит, состав которого изменяется в очень широких пределах, — обычный спутник цеолитов на месторождениях различного генезиса. Поскольку термодинамические константы монтмориллонита неизвестны, невозможно рассчитать равновесия с его участием. Но некоторые принципиальные заключения относительно предельных значений рН, при которых устойчивы цеолиты, могут быть сделаны, если рассмотреть реакции с каолинитом в качестве представителя глинистых минералов. Кривые равновесий с каолинитом в природных системах будут метастабильными и перекрыты полем монтмориллонита. Это означает, что в реальных условиях поля цеолитов должны стать уже, чем поля, ограниченные кривыми равновесий с каолинитом.

С учетом этих оговорок рассчитаем константы равновесия реакций:



и



снова приняв для них $\Delta C_p = \text{const}$. После этого, задавшись приемлемыми значениями активностей ионов, можно определить рН, при которых устанавливаются равновесия (14) и (16). В термальных водах Камчатки (Сугробов, 1965; Трухин, 1969), Новой Зеландии и Исландии (Эллис, 1970) активности

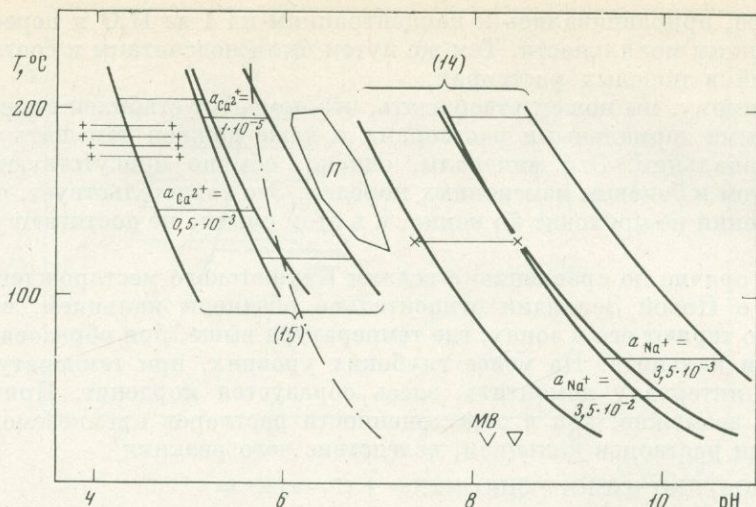


Рис. 4. Устойчивость анальцима и ломонтита в зависимости от pH раствора. Штрихпунктирная линия — pH нейтральной точки, MB — pH морской воды. Горизонтальные отрезки показывают смещение равновесий (14) и (15) при разных оценках свободной энергии образования Гиббса для анальцима и ломонтита (табл. 1). Косые крестики — pH равновесия (14) при участии порового раствора из зоны развития монтмориллонита и анальцима на Паужетском месторождении; прямые крестики — pH равновесия (15) при участии поровых растворов в зонах образования ломонтита. Составы поровых растворов по С. И. Набоко и др. (1965), С. И. Набоко (1968). Треугольник — pH равновесия (14) при участии морской воды. П — pH вод свободной циркуляции на Паужетском месторождении, рассчитанный из анализов, приводимых В. М. Сугроровым (1965)

ионов, подсчитанные с учетом коэффициентов активностей при соответствующих температурах, меняются в следующих пределах: $a_{Ca^{2+}} = 0,0005—0,00001$ г·ион/кг H_2O ; $a_{Na^+} = 0,035—0,0035$ г·ион/кг H_2O . К максимальным величинам активностей кальция и натрия в водах свободного циркулирования близки величины активностей этих ионов в поровых растворах.

На рис. 4 изображены кривые равновесных значений pH в реакциях (14) и (15) для крайних оценок свободной энергии образования анальцима и ломонтита (см. табл. 1) и крайних значений активностей ионов. Были подсчитаны и значения pH для поровых растворов из туфов, где среди вторичных минералов преобладает ломонтит и где развиты монтмориллонит + анальцим. На рис. 4 показана также линия pH нейтральной точки при повышенных температурах и область значений pH Паужетских термальных вод.

Оценки значений pH термальных вод произведены при использовании некоторых допущений. Есть основания полагать, что термальные воды могут находиться в равновесии с кальцием, повсеместно распространенным в боковых измененных породах. Эллис (1970), в частности, высказывал мнение, что содержание Ca в термальных водах обычно контролируется растворимостью кальцита. Если считать, что при отборе проб вод в скважинах на Паужетке не происходит потеря кальция вследствие выпадения кальцита при вскипании вод, данные анализов (Сугроров, 1965) позволяют определить $a_{Ca^{2+}}$ на глубине. Непосредственный расчет по данным анализов произведения активностей $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$ при $25^\circ C$ приводит к значениям, которые выше, чем

равновесная величина. Это подразумевает, что при вскипании вод и охлаждении проб равновесие с карбонатом кальция уже не успевает установиться и становится правдоподобным предположение об отсутствии потерь кальция. Зная активность ионов Ca^{2+} в пластовых условиях и температуру вод, можно из данных по произведению активностей кальцита (Наумов и др., 1971) найти равновесную активность карбонат-иона. Сумма концентраций $[HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}]$ в рассматриваемой ситуации также должна быть неиз-

менной и дается в результатах анализов. Остается теперь только подсчитать $a_{\text{НСО}_3^-}$ и по значениям второй константы диссоциации угольной кислоты (Рыженко, 1963) определить рН.

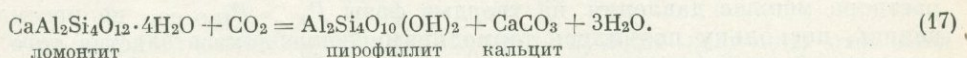
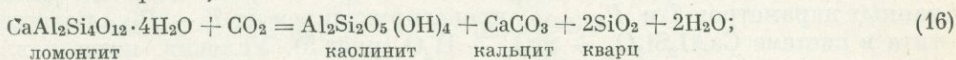
Подсчитанные таким образом значения рН составляют от 6,1 до 7,1. Эти значения позволяют оценить по первой константе диссоциации H_2CO_3 концентрацию CO_2 в водах до вскипания. Результаты в общем совпадают с полученными В. М. Сугрбовым (1965) другим путем, исходя из состава паровой фазы, оценками содержания CO_2 в водах в пластовых условиях, что подкрепляет надежность проведенных подсчетов. Естественно, что совпадают с нашими оценками и намеченные В. М. Сугрбовым по соотношению CO_2 и НСО_3^- значения рН в пластовых условиях.

Из рис. 4 следует, что ломонтит устойчив в более широком интервале рН, чем анальцит, и, возможно, образуется в слабокислых растворах. Для анальцита же необходимы лишь щелочные растворы, и, вероятно, он даже неустойчив в контакте с термальными водами свободного циркулирования в зонах цеолитизации на Паужетском месторождении. Локальное повышение концентрации натрия в растворе должно способствовать расширению области рН для анальцита. Тенденция к повышению концентрации компонентов и к повышению рН отмечается для поровых растворов (Набоко и др., 1965; Набоко, 1968). Однако единственный пока анализ такого раствора из зоны, где развиваются монтмориллонит и анальцит, не отвечает сколько-либо заметному расширению интервала рН для анальцита. Но здесь следует вспомнить и сомнения относительно соответствия анализов поровых растворов условиям на глубине, отмеченные во втором разделе. В контакте с морской водой анальцит также, по-видимому, неустойчив.

Реакция между ломонтитом и каолинитом, которая зависит от рН и активности ионов Ca^{2+} , может быть рассмотрена в частном случае и как реакция, в которой участвуют кальцит и флюидная фаза $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, поскольку кристаллический CaCO_3 и растворенная углекислота будут определять соотношение активностей ионов водорода и кальция в растворе. К рассмотрению равновесия ломонтит — каолинит в зависимости от содержания CO_2 во флюидной фазе мы переходим в следующем разделе.

ЭФФЕКТ НАСЫЩЕННОСТИ РАСТВОРОВ УГЛЕКИСЛОТОЙ

То, что изменение содержания CO_2 в растворе должно оказывать воздействие на устойчивость минералов цеолитовой фации, впервые отметил Е-ан Зен (Zen, 1961). Замещению при относительном росте химического потенциала CO_2 подвергнутся кальциевые минералы цеолитовой фации. В частности, предполагается, что образование ломонтита будет зависеть от возможности протекания реакций:



Вслед за качественным топологическим рассмотрением полей цеолитов на диаграммах в координатах $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$ (Олби, Зен, 1969; Coombs et al., 1970; Coombs, 1971) были предприняты попытки оценить концентрации углекислоты в равновесной флюидной фазе. В частности, Томпсон (Thompson, 1972₂) на основе экстраполяции к низким температурам результатов расчета моновариантных равновесий при участии надкритического водно-углекислого флюида, когда $P_{\text{общ}} = 2000 \text{ бар}$, считает, что N_{CO_2} в равновесном для реакции (16) флюиде при 2000 бар составляет около 0,007 и мало зависит от температуры. Однако при этом подсчете, основанном на экспериментальных данных по равновесию кальцит + кварц = волластонит + CO_2 при разном соотношении воды и углекислоты во флюидной фазе и экстраполяции этих

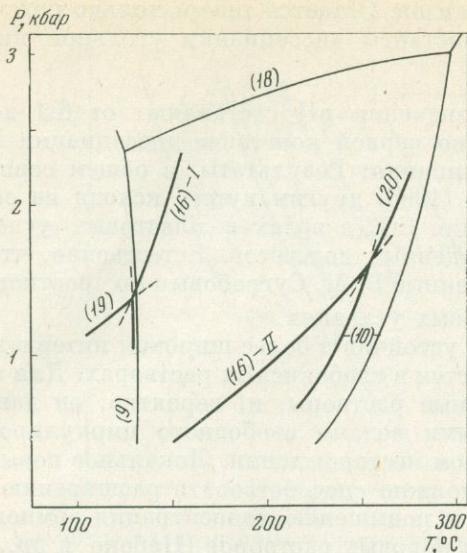


Рис. 5. Границы поля ломонитита в системе $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (тонкие линии) и в системе $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, когда в равновесиих участвует насыщенный углекислотой водный раствор (жирные линии). Кривые (16) рассчитаны при разных и сходных значениях свободной энергии образования Гиббса для ломонитита

I — 1602,1 ккал; *II* — 1600,1 ккал. Положение линии (тонкой) равновесия (10) показано по данным Лю (Liu, 1971a); линия (18) намечена как промежуточная между данными той же работы Лю и данными Нитша (Nitsch, 1968) и Томпсона (Thompson, 1970); линия (9) приблизительно показана на основании геологических наблюдений (Сендеров, 1973)

данных через ряд промежуточных более низкотемпературных равновесий к равновесию (16), ошибка могла накапливаться при последовательных экстраполяциях. Это обстоятельство, естественно, снижает точность подсчета.

И. П. Иванов и Л. П. Гуревич (1973) изучили равновесие с участием Са-монтмориллонита: ломонитит + 0,44 CO_2 = кварц + 0,44 кальцит + + 0,87 монтмориллонит + 3,13 H_2O . Они нашли равновесное значение мольной доли CO_2 при общем давлении 1000 атм, равное 0,1 для температуры 385° С, т. е. для температуры, когда ломонитит должен быть метастабилен. С понижением температуры равновесная мольная доля CO_2 падает до исчезающе малых значений, не определенных точно, при 220° С и 1000 атм.

Нами была предпринята попытка расчета равновесных концентраций CO_2 в реакциях (16) и (17) путем определения свободной энергии и константы этих реакций (Сендеров, 1973). Однако в указанной работе расчеты основывались лишь на оценке свободной энергии образования ломонитита, произведенной по реакции (3), и на неточных данных по парциальным мольным объемам углекислоты в водном растворе (Такеноучи, Кеннеди, 1968). Здесь мы учитываем возможность колебания значения $\Delta G_{f, 298}^0$ ломонитита в более широких пределах (см. табл. 1) и новые данные по парциальным мольным объемам CO_2 (Малинин, 1974).

Расчет констант равновесия реакции (16) был произведен для фиксированных параметров T и $P_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2}$, проектирующихся на $T - P_{\text{H}_2\text{O}}$ поле ломонитита в системе $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5). Условия, когда давление раствора меньше давления на твердые фазы $P_s > P_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2}$, не рассматривались, поскольку появились термодинамические доказательства того, что химический потенциал компонентов твердых фаз на их поверхности, участвующей в реакции с флюидной фазой, определяется давлением флюида, а не давлением нагрузки в местах соприкосновения минеральных зерен, которое может быть и более высоким (Остапенко, 1970). Если это так, то условия $P_s > P_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2}$ физически нереализуемы.

Сначала, используя разные оценки свободной энергии образования и энтропии ломонитита (см. табл. 1), определим изменение свободной энергии и энтропии реакции (16) при 298° К, когда все участвующие вещества находятся в стандартных состояниях, причем для H_2O в качестве такового выбираем состояние пара. Затем подсчитаем свободную энергию реакции, когда реагенты находятся в стандартных состояниях при более высоких температурах. При этом допускаем, что разница теплоемкостей твердых фаз остается

постоянной при возрастании температуры, и изменяются только теплоемкости парообразной воды и углекислого газа.

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 - \int_{298}^T (\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p d \ln T) dT.$$

Переход к значениям $\Delta G_{T,P}$ при более высоком давлении, когда углекислота находится в растворенном состоянии и для этого раствора в качестве стандартного при каждом значении P принято состояние бесконечно разбавленного раствора, осуществляется по уравнению

$$\Delta G_{T,P}^{\text{жк}} = \Delta G_T^0 + \Delta V_s(P - P^0) + 2RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2\text{O}}^0 - RT \ln K_H - \bar{V}_{\text{CO}_2}(P - P^{0*}).$$

Индекс ж отмечает, что расчет ведется для раствора углекислоты в воде.

Здесь ΔV_s — изменение объема твердых фаз в реакции, которое принимается постоянным. $P^0 = 1 \text{ атм}$ — стандартное давление для твердых фаз. Отношения $f_{\text{H}_2\text{O}}$ — летучести воды при давлении P и температуре T , к $f_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1 \text{ атм}$ — летучести воды при стандартных для данной температуры условиях, берутся по таблицам Бёрнема и др. (Burnham et al., 1968). Величину константы Генри K_H для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ можно вычислить по уравнению, предложенному С. Д. Малининым (1965). Величины \bar{V}_{CO_2} — парциальные мольные объемы углекислоты в водном растворе — оценены в работе С. Д. Малинина (1974). Они равны $32 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 110°C , $35 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 150°C , $40 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 200°C , $55 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 250°C . P^{0*} — давление насыщенного пара чистой воды при температуре T .

Принимая, что закон Генри соблюдается во всем интервале растворимости CO_2 в жидкой фазе, в выражении для константы равновесия можно заменить активности концентрациями (выраженными в мольных долях, поскольку эти единицы использовались для выражения состава раствора при выборе константы Генри):

$$K = \frac{(1 - N_{\text{CO}_2})^2}{N_{\text{CO}_2}},$$

и определить равновесные концентрации CO_2 .

Может оказаться, что эти равновесные концентрации выше растворимости CO_2 в воде (Такеноучи, Кеннеди, 1968). Тогда для определения константы и оценки равновесного содержания углекислоты в паровой фазе потребовался бы подсчет свободной энергии реакции (16) с учетом стандартных условий для паровой фазы. Переход к этим стандартным условиям возможен по уравнению:

$$\Delta G_{T,P}^{\text{г}} = \Delta G_{T,P}^{\text{жк}} + 2RT \ln \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{жк}*}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}*}} - RT \ln \frac{N_{\text{CO}_2}^{\text{жк}*}}{N_{\text{CO}_2}^{\text{г}*}}.$$

Здесь индекс г обозначает, что соответствующие величины относятся к паровой обогащенной CO_2 фазе, а звездочка обозначает концентрации насыщения.

Однако эти результаты представили бы лишь теоретический интерес, так как кажется маловероятным из-за кинетических ограничений, чтобы существенно углекислый флюид с растворенным в нем подчиненным количеством водяного пара производил достаточно заметные метаморфические изменения при температурах, отвечающих области устойчивости ломонтита. Геохимическое значение должны иметь, по-видимому, лишь условия замещения под воздействием водного раствора углекислоты. Поэтому в табл. 3 приводятся результаты расчета лишь равновесных содержаний CO_2 в водном растворе.

Аналогичным путем была рассчитана и реакция (17). Но равновесные содержания CO_2 для этой реакции оказались во всех случаях выше равновес-

Таблица 3

Мольные доли CO₂ в водном растворе, необходимые для установления равновесия (16)

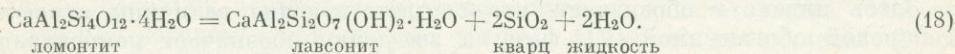
P, бар		T, °C							
		110		150		200		250	
		d	e	d	e	d	e	d	e
500	a	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	—	—
	b	0,004	0,006	0,020	0,030	п. ф.	п. ф.	—	—
	c	0,0003	0,0004	0,002	0,003	0,009	0,016	—	—
1000	a	0,035	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.
	b	0,003	0,004	0,013	0,020	0,055	п. ф.	п. ф.	п. ф.
	c	0,0002	0,0002	0,001	0,002	0,006	0,011	0,027	0,053
1500	a	0,021	0,030	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.
	b	0,002	0,002	0,010	0,015	0,042	0,070	0,107	п. ф.
	c	0,0001	0,0002	0,001	0,001	0,005	0,009	0,017	0,033
2000	a	0,020	0,028	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.	п. ф.
	b	0,001	0,002	0,007	0,011	0,031	0,052	0,075	0,129
	c	0,0001	0,0001	0,001	0,001	0,004	0,006	0,011	0,022

Примечание. а — для расчетов использована величина $\Delta G_{f, 298}^0$ ломонтита = -1602,1 ккал; б — $G_{f, 298}^0$ ломонтита = -1600,1 ккал; с — $\Delta G_{f, 298}^0$ ломонтита = -1598 ккал; д — S_{298}^0 ломонтита = 116,2 э.е.; е — S_{298}^0 ломонтита = 119,3 э.е., п. ф. — равновесные концентрации CO₂ достигаются в паровой фазе.

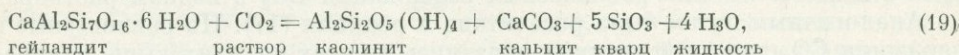
ных значений для (16). Следовательно, равновесие (17) может быть только метастабильным и не имеет геохимического значения.

Из табл. 3 видно, что результаты подсчета существенно зависят от оценок свободной энергии образования ломонтита. Если исходить из значений, попадающих в интервал перекрытия оценки, основанной на данных для леонгардита, и оценки Зена (см. табл. 1), т. е. в интервал от -1602 до -1600,1 ккал, следует заключить тогда, что условия замещения ломонтита каолинитом по реакции (16) создаются лишь в части P — T поля ломонтита, но для менее отрицательного значения поле каолинита может быть существенно шире (рис. 5). Оценка же Зена приводит к выводу о возможности замещения ломонтита под действием водных растворов углекислоты во всей P — T области устойчивости этого цеолита.

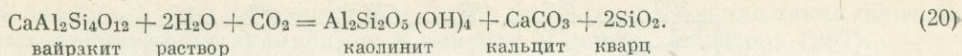
Эти варианты расположения кривых равновесия (16), когда в нем участвует насыщенный углекислотой водный раствор, схематически показаны на рис. 5 на фоне P — T поля ломонтита, ограниченного равновесными кривыми реакций (9), (10) и реакции:



Повышение концентрации углекислоты в водном растворе должно сказаться также на смещении равновесия реакций гидратации (9) и дегидратации (10) ломонтита в сторону более низких температур, так как приводит к падению химического потенциала H₂O. Подсчеты (Сендеров, 1973) показывают, что в насыщенном углекислотой водном растворе равновесие (10) сдвинется примерно на 20° (рис. 5). Но расширение поля ломонтита при смещении равновесия (9) составит всего несколько градусов. Если кривая (16) пересечется с (9), это определит положение равновесия



а если с (10), то равновесия



Из табл. 3 и из рис. 5 вытекает, что наиболее благоприятные условия замещения ломонтита под влиянием роста химического потенциала CO_2 создаются при низких температурах и повышенных давлениях. Но даже минимальные расчетные концентрации CO_2 (0,01 мол. %, т. е. ~ 250 мг $\text{CO}_2/\text{кг}$ H_2O), необходимые для образования каолинита в общем выше, чем, например, содержания углекислоты в Паужетских водах в пластовых условиях, по оценкам В. М. Сугрובה и нашим подсчетам, на основании оценок рН. В районах с высоким геотермическим градиентом, который господствует в областях действия термальных вод, когда относительно повышенные температуры сочетаются с невысокими давлениями, вероятность замещения ломонтита ниже.

В контакте с углекислой паровой фазой ни минерализация, ни изменение рН водного раствора не повлияют на химический потенциал CO_2 в нем, так как он остается равным химическому потенциалу CO_2 в паре. Существенное концентрирование раствора может при этом привести к падению химического потенциала H_2O и как следствие к некоторому расширению поля каолинита.

Следует вновь указать, что в реальных системах линии равновесия (16) должны перекрываться областью монтмориллонита, что приводит к дополнительному сокращению поля ломонтита.

Наконец, отметим, что поле ломонтита примыкает к моновариантным кривым реакции (16) со стороны высоких температур, в частности, в условиях насыщения водного раствора углекислотой, которым отвечают жирные линии на рис. 5. Таким образом, возникает парадоксальная ситуация, когда с понижением температуры при метаморфических реакциях может происходить дегидратация, если эти реакции сопряжены с реакциями карбонатизации.

РОЛЬ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ РАСТВОРОВ КРЕМНЕЗЕМОМ

На рис. 6 нанесены данные по содержанию кремнезема в термальных водах в сопоставлении с растворимостью кварца и аморфного кремнезема. Хотя в общем содержания SiO_2 близки величинам растворимости кварца, наблюдается тенденция к пересыщению растворов при понижении температуры. Для термальных вод Новой Зеландии отмечалось, в частности, что содержание в них SiO_2 отвечает растворимости кварца, но ниже $150\text{--}200^\circ\text{C}$ равновесие кварц — раствор устанавливается медленнее, чем необходимо для постоянного поддержания истинно равновесной концентрации SiO_2 (Ellis, Mahon, 1964).

Данные по анализам поровых растворов и в отношении кремнезема обнаруживают больший разброс, чем свободные воды, но в общем также указывают на возможность пересыщения. Повышение растворимости SiO_2 в природных водах не может быть объяснено их минерализацией, которая пренебрежимо низка, и рН которой остается в пределах, где ионизацию кремнекислоты можно не учитывать (Волосов и др., 1972). Давление насыщенных паров, которому отвечают линии равновесных концентраций SiO_2 на рис. 6, также практически не отличается от давления термальных растворов.

Пересыщение растворов кремнеземом возникает при их охлаждении и при взаимодействии с вулканогенными породами, содержащими стекловатый материал. Этот второй путь доказывают экспериментальные результаты, показанные на рис. 6. Только в единичных и, по-видимому, случайных опытах возникают недосыщенные относительно кварца растворы. Как правило, наблюдается пересыщение, причем содержание SiO_2 может достигать растворимости аморфного кремнезема. Оказывается, что вулканические стекла основного состава образуют даже более пересыщенные растворы. Это обстоятельство может предопределять, в частности, генетическую связь обогащенных кремнеземом цеолитов: клиноптилолита, морденита и других, как с кислыми, так и с основными вулканогенными породами.

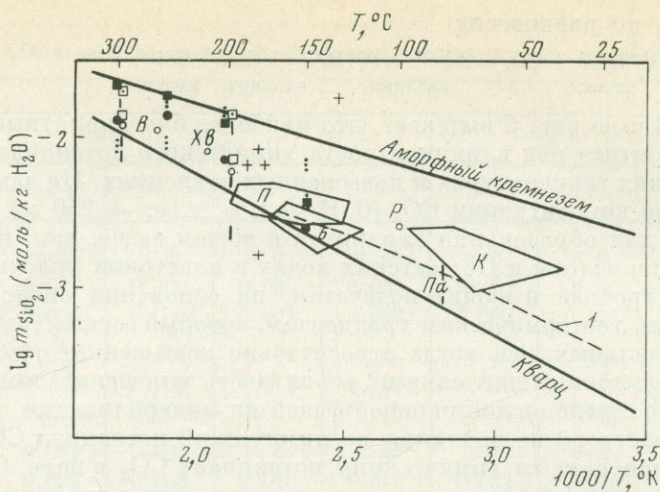


Рис. 6. Содержание кремнезема в природных и экспериментальных растворах

Обозначения для природных растворов те же, что на рис. 2 и 3. Белые кружки — растворы, возникающие в экспериментальных условиях при взаимодействии H_2O с обсидианами, белые квадраты — с базальтами, квадраты с точкой — со стеклом базальтового состава, вертикальные штрихи — с другими вулканогенными породами промежуточного состава по данным Н. И. Хитарова и др. (1970). Черные кружки, черные квадраты, точки — растворы, возникающие при взаимодействии H_2O , соответственно, с обсидианами, базальтами и вулканогенными породами промежуточного состава по данным Эллиса и Махона (Ellis, Mahon, 1964). Линии растворимости кварца и аморфного кремнезема нанесены в соответствии с обобщениями А. Г. Волосова, И. Л. Ходаковского, Б. Н. Рыженко (Волосов и др., 1972)

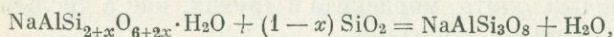
1 — линия концентраций SiO_2 в растворе, необходимых для поддержания реакций (1) в равновесии при разных температурах и давлении насыщенных паров

С понижением температуры вероятность сохранения метастабильной пересыщенности возрастает. Поэтому можно ожидать возникновения пересыщенных SiO_2 растворов в водах, пропитывающих осадки в зонах диагенеза, в особенности, если они содержат аморфный вулканогенный или осадочный алюмосиликатный материал. Многие исследователи отмечали наличие таких растворов в придонных и грунтовых водах морского дна (Бруевич, 1953; Siever, 1957, 1962).

Когда повышается химический потенциал SiO_2 в растворе, равновесия с участием цеолитов сдвигаются в сторону образования обогащенных этим компонентом фаз. Поля последних расширяются. Реакция (1), например, сместится в сторону образования альбита. Требуются относительно невысокие и вполне достижимые, судя по рис. 6, пересыщения, чтобы это теперь уже метастабильное равновесие оставалось смещенным при всех температурах вплоть до поверхностной.

Следовательно, хотя в стабильных системах образование альбита при температурах, приближающихся к температуре земной поверхности, запрещено так как должно происходить замещение его по реакции (1), альбит может возникать как аутигенный минерал, когда растворы достигают относительно невысокой степени пересыщения кремнеземом и создаются другие условия для образования альбита: определенные значения pH, активности Na в растворе. Необходимое пересыщение будет еще меньше, если растворы окажутся сильно минерализованными. В таких системах поле анальцима сокращается и за счет падения химического потенциала H_2O (см. рис. 1).

Если в реакции с альбитом участвует анальцим нестехиометрического состава, обогащенный кремнеземом по сравнению с идеальной формулой и приближающийся по составу к альбиту:



соответствующее равновесие будет менее чувствительно к пересыщению SiO_2 . Возможно, в этом заключается причина присутствия именно таких обогащенных кремнеземом анальцимов в осадках (Coombs, Whetten, 1967).

Из рис. 6 можно выявить, что пересыщение природных растворов кремнеземом, выраженное как $\lg m_{\text{SiO}_2}/m_{\text{SiO}_2}^*$ где $m_{\text{SiO}_2}^*$ — растворимость кварца в единицах моляльности, может достигать при 100°C , по крайней мере $\sim 0,4$, при 150° — $\sim 0,2$, около 200°C $\sim 0,1$. Обратившись теперь к реакции (9), попытаемся приблизительно оценить, каков будет масштаб смещения равновесия по сравнению с истинным положением, если в нем участвуют подобные растворы. По геологическим наблюдениям переход ломонтит — гейландит имеет место около 100 — 160°C . Учитывая возможную степень пересыщения, в метастабильных системах свободная энергия реакции (9) должна быть ниже на величину, достигающую 2 (при 100°) — 1,2 (при 160°) ккал. На основании оценок разницы энтропий ломонтита и гейландита (см. первый раздел) в первом приближении можно считать, что изменение энтропии в реакции (9) составляет около -10 э. е. Следовательно, разница температур истинного и метастабильного равновесия может достигать 120 — 200° . Не исключено, что наши геологические наблюдения фиксируют превращение ломонтита в гейландит, происходящее при участии в какой-то мере пересыщенных кремнеземом растворов. Очевидно, что понижение степени пересыщения приведет к заметному понижению температуры образования ломонтита. Повышение активности кремнезема расширит область гейландита. Если вместо гейландита будет образовываться его обогащенная SiO_2 разновидность — клинофтилолит — эффект должен стать еще более значительным, так как возрастет число молей SiO_2 , участвующих в уравнении реакции.

Воспользовавшись указанными выше оценками допустимой степени пересыщения, рассмотрим так же, как такое пересыщение может повлиять на реакции (6) и (8). Равновесие (7) потеряет в этих условиях значение, поскольку для замещения анальцима албитом достаточно, как показывает рис. 6, меньшие пересыщения. Величина смещения равновесий (6) и (8) при участии в них пересыщенных растворов показана на рис. 3, а, б.

Однако в метастабильных системах линии этих равновесий могут перекрываться полями обогащенных SiO_2 цеолитов, таких как, например, морденит, который, по-видимому, не имеет поля истинной стабильности в присутствии кварца (Сендеров, 1965), но который типичен для Вайракей. Вероятная роль пересыщенных SiO_2 растворов в метастабильном возникновении многих обогащенных кремнеземом цеолитов обсуждалась нами ранее (Сендеров, Хитаров, 1970).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соотношения активностей компонентов в растворе, находящемся в равновесии с цеолитовыми минералами, определяются при расчете констант равновесия реакций. Некоторые из необходимых для этого термодинамических характеристик веществ не измерены пока при непосредственном эксперименте. Их оценку приходится проводить косвенным путем, исходя из равновесных параметров реакций с участием этих веществ, свободная энергия образования которых неизвестна, или исходя из оценок мольных вкладов различных компонентов в рассчитываемые величины. Мы вынуждены также делать допущения о постоянстве теплоемкости реакции при изменении температуры, о постоянстве состава фаз и др. Очевидно, накопление недостающих данных, получение более точных значений использованных величин должно повысить надежность выводов. Тем не менее уже в настоящий момент возможны некоторые заключения.

Анальцим устойчив лишь в контакте с раствором, в котором натрий на полтора-два порядка преобладает над калием. Это требование существенно ограничивает поле анальцима в насыщенных кремнеземом системах. При пересыщении кремнеземом и при концентрировании растворов поле анальцима

еще более сокращается. Условия щелочности также ограничивают возможность образования анальцима: он должен быть устойчив лишь при рН, превышающих нейтральное значение. Требуются невысокие относительные содержания кальция в растворе для замещения анальцима кальциевыми цеолитами. Значительно расширяется область устойчивости анальцима лишь в недосыщенной SiO_2 системе.

По сравнению с анальцимом ломонтит устойчив в более широком интервале рН. Он остается стабильным при значительных содержаниях CO_2 в растворе. Не требуется высокая активность кальция в растворе, чтобы ломонтит оставался устойчивым и не замещался бы полевыми шпатами.

Любопытные заключения можно сделать при сравнении вычисленных равновесных соотношений компонентов и содержаний их в термальных растворах. При температурах выше $150\text{--}200^\circ\text{C}$ устанавливается равновесие между растворами и породой. В частности, соотношение Na/K контролируется буфером альбит — калиевый полевой шпат. Аналогичным образом, как показал А. Дж. Эллис (1970), содержания SiO_2 , кальция и некоторых других компонентов в растворах контролируются растворимостью кварца, кальцита и т. д. Но ниже 200° замедление скоростей реакций затрудняет достижение истинного равновесия. Создаются условия для пересыщения кремнеземом. Возможно, растворы оказываются пересыщенными также кальцием в отношении устойчивости ломонтита. Здесь широкое развитие должно приобрести метастабильное образование цеолитов.

Широкое развитие в низкотемпературных зонах цеолитообразования метастабильных равновесий и даже сохранность неравновесных ассоциаций заставляет лишь с оговорками рассматривать условия возникновения цеолитизированных пород, как условия «минеральной фации», которую принято сейчас называть цеолитовой. Требование достижения породой истинного равновесия при данных P и T , по-видимому, может не выполняться на низкотемпературных этапах «цеолитовой фации», но сходные кинетические условия могут приводить к повсеместному возникновению сходных, хотя, возможно, и метастабильных, минеральных ассоциаций.

При обычной температуре в равновесии с раствором состава морской воды анальцим нестабилен. Он должен замещаться каолинитом (монтмориллонитом) и микроклином. Согласно расчетам, основанным на термодинамических данных (Наумов и др., 1974), микроклин в этих условиях стабильнее и мусковита, и каолинита вопреки оценке Орвиля (Orville, 1964), основанной на экстраполяции данных Хемли (Hemley, 1959). Орвиль считал, что для образования калиевого полевого шпата необходимо некоторое пересыщение морской воды кремнеземом. Но независимо от того, стабильнее ли микроклин мусковита, при диагенезе под воздействием растворов состава морской воды калиевый полевой шпат более устойчив как аутигенный минерал, чем анальцим. Образование при диагенезе таких цеолитов, как клиноптилолит, морденит, филлипсит, эрионит, шабазит, по-видимому, связано с возникновением пересыщенных SiO_2 растворов в контакте с вулканогенным материалом и с высокими активностями щелочных катионов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В. К геохимии кремния в море. — Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 4.
Волосов А. Г., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н. Равновесия в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой). — Геохимия, 1972, № 5.
Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия (перевод с англ.). Изд-во «Мир», 1968.
Иванов И. П., Гуревич Л. П. Новые экспериментальные данные для уточнения границ цеолитовой фации метаморфизма. — Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 3.
Иодер Х. С., м.л., Вайр К. Е. Форма анальцима, существующая при высоком давлении, и изменения свободной энергии реакций с анальцимом при увеличении давления (перевод с англ.). — В сб. «Вопросы теоретич. и эксперим. петрологии». ИЛ, 1963.

- Карпов И. К., Кашук С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во «Наука», 1968.
- Кирсанова Т. П. Гидротермы Киреунской долины в Срединном хребте Камчатки. — В сб. «Вулканизм и глубины Земли». Изд-во «Наука», 1971.
- Крюков П. А., Номикос Л. И., Семенов Д. И. Методы исследования горных растворов. — В сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968.
- Кусков О. Л. Термодинамические константы пирофиллита и аномальные теплоемкости метапирофиллита и метакаолина. — Геохимия, 1973, № 5.
- Малинин С. Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. — В сб. «Геохимические исслед. в обл. повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Малинин С. Д. Вопросы термодинамики системы $H_2O - CO_2$. — Геохимия, 1974, № 10.
- Манушкин Ю. Ф., Воробьев В. П., Ворозжейкина Л. А., Мальцева К. И., Федоренко С. И. Паратунская гидротермальная система на Камчатке. — В сб. «Вулканизм и глубины Земли». Изд-во «Наука», 1971.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Набоко С. И. Роль поровых растворов в гидротермальном минералообразовании и метаморфизме пород. — В сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968.
- Набоко С. И., Карпов Г. А., Родникова А. П. Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование. — В сб. «Паужетские горячие воды на Камчатке». Изд-во «Наука», 1965.
- Наумов Г. В., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.
- Олби А. Л., Зен Е-ан. Зависимость фаций цеолитов от химических потенциалов CO_2 и H_2O . — В сб. «Очерки физ.-хим. петрологии», т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Остапенко Г. Т. Химический потенциал твердого тела в условиях негидростатического напряжения и фазовые равновесия. — Геохимия, 1970, № 5.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов (перевод с англ.). ИЛ, 1963.
- Рыженко Б. Н. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. — Геохимия, 1963, № 2.
- Сендеров Э. Э. Особенности условий образования цеолитов. — В сб. «Геохимические исслед. в обл. повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Сендеров Э. Э. Влияние CO_2 на устойчивость ломонтита. — Геохимия, 1973, № 2.
- Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. Изд-во «Наука», 1970.
- Сендеров Э. Э., Хундадзе А. Г., Попова Л. А. Изучение гидротермальной кристаллизации в части системы $Ca(Na_2, K_2)O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. — Записки Всес. мин. об-ва, 1971, 100, № 6.
- Сугробов В. М. Химический состав термальных вод, вскрываемых скважинами. — В сб. «Паужетские горячие воды на Камчатке». Изд-во «Наука», 1965.
- Такеноучи С., Кеннеди Дж. К. Бинарная система $H_2O - CO_2$ при высоких температурах и давлениях (перевод с англ.). — В сб. «Термодинамика постмагматических процессов». — Изд-во «Мир», 1968.
- Тружин Ю. П. Некоторые особенности гидротермального метаморфизма на Большем Банном геотермальном месторождении. — В сб. «Молодые гидротермально измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов». Изд-во «Наука», 1969.
- Хитаров Н. И., Хундадзе А. Г., Сендеров Э. Э., Шибалева Н. П. Влияние вулканогенных пород на состав гидротермальных растворов. — Геохимия, 1970, № 6.
- Эллис А. Дж. Химия некоторых исследованных геотермальных систем. — В сб. «Геохимия рудных месторождений» (перевод с англ.). Изд-во «Мир», 1970.
- Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. Thermodynamic properties of water to 1000° C and 10 000 bars. — Penn. State Univ., Dept. Geochem. Miner., 1968.
- Campbell A. S., Fyfe W. S. Analcime — albite equilibria. — Amer. J. Sci., 1965, 263, N 9.
- Coombs D. S. Present Status of the zeolite facies. In R. F. Jould (Editor). Molecular sieves zeolites — I, Advances in Chemistry Series, 101, Washington, 1971.
- Coombs D. S., Ellis A. J., Fyfe W. S., Taylor A. M. The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1959, 17, N 1—2.
- Coombs D. S., Horodysky B. J., Naylor R. S. Occurrence of prehnite-pumpellyite facies metamorphism in Northern Main. — Amer. J. Sci., 1970, 268, N 2.
- Coombs D. S., Whetten J. T. Composition of analcime from sedimentary and burial metamorphic rocks. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1967, 78, N 2.
- Crawford W. A., Fyfe W. S. Lawsonite equilibria. — Amer. J. Sci., 1965, 263, N 3.
- Debron G. Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspathoïdes. — Bull. Soc. franc. Minér. Crist., 1965, 88, N 1.
- Ellis A. J., Mahon W. A. J. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, 28, N 8.
- Ellis A. J., Mahon W. A. J. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions (pt. II). — Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, 31, N 4.

- Hemley J. J.* Some mineralogical equilibria in the system $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Amer. J. Sci., 1959, **257**, N 4.
- Hemley J. J.* Stability limit of analcite — quartz at 1000 bars total pressure. — Geol. Soc. Amer., Special Papers, 1966, N 87.
- International Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology, 1928, III.
- Liou J. G.* 1. $P - T$ stabilities of laumontite, wairakite and lawsonite in the system $CaAl_2Si_2O_8 - SiO_2 - H_2O$ — J. Petrol., 1971, **12**, N 2.
- Liou J. G.* 2. Analcime equilibria. — Lithos, 1971, **4**, N 4.
- Nitsch K. H.* Die Stabilität von Lawsonit. — Naturwissenschaften, 1968, **55**, N. 8.
- Orville P. M.* Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. — Amer. J. Sci., 1963, **261**, N 3.
- Orville P. M.* Is K feldspar stable in a near-surface sedimentary environment? — Geol. Soc. Amer. Special Papers, 1964, N 76.
- Ostergaard T. V.* The system: analcite-leucite. — $NaCl - KCl - H_2O$ at 300° C and 300 bars. — Medd. Dansk. Geol. foren., 1967, **17**, N 2 (Реш. ж. Геол. 1968, № 10-B755).
- Seki Y., Oki Y.* Wairakite-analcime solid solutions from lowgrade metamorphic rocks of the Tanzawa Mountains, Central Japan. — Min. J., 1969, **6**, N 1/2.
- Siever R.* The silica budget in the sedimentary cycle. — Amer. Min., 1957, **42**, N 11/12.
- Siever R.* Silica solubility, 0—200 °C, and the diagenesis of siliceous sediments. — J. Geol., 1962, **70**, N 2.
- Steiner A.* Hydrothermal rock alteration. — In: Geothermal steam for power in New Zealand. NZ dept. sci. industr. research, 1955, **117**.
- Thompson A. B.* Laumontite equilibria and the zeolite facies. — Amer. J. Sci., 1970, **269**, N 3.
- Thompson A. B.* 1. Analcite-albite equilibria at low temperatures. — Amer. J. Sci., 1971, **271**, N 1.
- Thompson A. B.* 2. P_{CO_2} in low-grade metamorphism; zeolite, carbonate, clay mineral, prehnite relations in the system $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - CO_2 - H_2O$. — Contr. Min. Petrol., 1971, **33**, N 2.
- Zen E.-an.* The zeolite facies: an interpretation. — Amer. J. Sci., 1961, **259**, N 6.
- Zen E.-an.* Gibbs free energy, enthalpy, and entropy of ten rock-forming minerals: calculations, discrepancies, implications. — Amer. Min., 1972, **57**, N 3/4.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМ С НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННЫМИ ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ И НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Г. Т. ОСТАПЕНКО

ВВЕДЕНИЕ

Деформация горных пород свидетельствует о существовании направленных сил (напряжений) в земной коре и о возможности реализации состояний с негидростатически напряженными твердыми фазами. Ф. Берч (1967) указывал: «Считать, что все напряжения сводятся к простому давлению, как если бы кора была просто тяжелой жидкостью, было бы слишком грубым упрощением». Известны геотектонические исследования, выявляющие для определенных структур ориентировку главных напряжений (эллипсоид напряжений), а в последнее время непосредственные замеры в горных выработках показали существование горизонтальных напряжений, часто во много раз превышающих величину литостатического давления (Hast, 1967; Турчанинов и др., 1969; Булин, 1969).

Наряду с негидростатически напряженными состояниями, охватывающими достаточно большие объемы пород, условия негидростатики могут проявляться и в микромасштабе — в пределах отдельных зерен минералов. Так, давление в местах непосредственного контакта зерен может существенно отличаться от давления, где действует поровый флюид.

Поскольку в условиях негидростатического напряжения могут протекать различные фазовые превращения, то отсюда понятен интерес многих исследователей к термодинамическим особенностям негидростатических систем. При этом следует отметить, что в настоящее время в этой области даже такие фундаментальные положения, как понятие химического потенциала и равновесия еще остаются дискуссионными. Недостаточность наших знаний о термодинамике вещества в условиях негидростатического напряжения отмечал У. С. Файф (1969).

В настоящей работе анализируются термодинамические особенности негидростатических систем с позиций теории «локального» химического потенциала (и, следовательно, «локального» равновесия) и рассматривается приложение теоретических представлений к таким геохимическим процессам, как растворение минералов поровыми флюидами и реакции с выделением летучего компонента, полиморфные переходы, твердофазовые реакции между минералами и ориентировка анизотропных минералов в условиях негидростатического напряжения.

ТЕОРИЯ ГИББСА О РАВНОВЕСИИ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА С ФЛЮИДОМ И ВВЕДЕНИЕ ПОНЯТИЯ «ЛОКАЛЬНОГО» ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Дж. В. Гиббсом (1950) была разработана термодинамическая теория равновесия негидростатически напряженного (за счет упругой деформации) твердого тела с жидкостью (флюидом). Согласно этой теории условие равновесия однокомпонентного твердого тела вдоль поверхности, по которой оно соприкасается с флюидом, задается уравнением:

$$u - t\eta + P_f v = \mu_f, \quad (1)$$

где u , η , v — зависящие от деформации мольные энергия, энтропия и объем

твёрдого тела; t — температура; P_f — давление флюида, граничащего с твёрдым телом; μ_f — химический потенциал вещества твёрдого тела во флюиде.

Важнейшей особенностью теории Гиббса является то, что уравнение (1) относится не ко всему негидростатически напряжённому твёрдому телу, а только к тому участку его поверхности, который граничит с жидкостью под давлением P_f . Поэтому теория Гиббса может быть названа теорией локального равновесия (Kamb, 1961_{1,2}; Ida, 1969). Специфика такой локальности равновесия особенно ясно видна на примере сжатия кубика твёрдого тела тремя жидкостями с давлением $P_f^I, P_f^{II}, P_f^{III}$ (рис. 1; Гиббс, 1950).

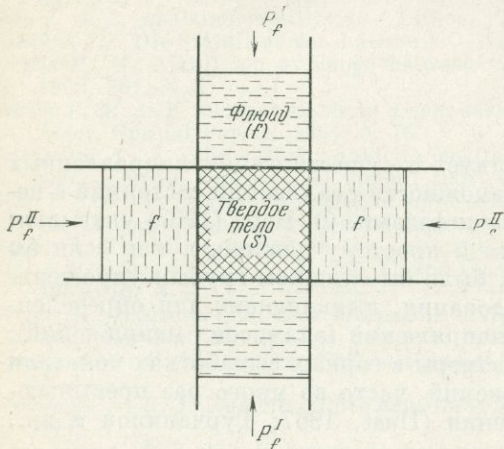


Рис. 1. Кубик твёрдого тела (s), сжимаемый по трём парам граней жидкостями (f) с разными давлениями $P_f^I, P_f^{II}, P_f^{III}$ (модель Гиббса)

Жидкости, естественно, должны быть при этом отгорожены друг от друга жесткими перегородками. Для равновесия трех пар граней с жидкостями с давлениями $P_f^I, P_f^{II}, P_f^{III}$ будем иметь, согласно Гиббсу, три уравнения равновесия:

$$\begin{aligned} u - t\eta + P_f^I v &= \mu_f^I, \\ u - t\eta + P_f^{II} v &= \mu_f^{II}, \\ u - t\eta + P_f^{III} v &= \mu_f^{III}, \end{aligned} \quad (2)$$

хотя в данном случае твёрдое тело деформировано однородно и свойства его везде одинаковы. Этот принцип теории локального равновесия Гиббса лежит в основе ряда последующих работ (Riecke, 1895; Bridgman, 1915; Williamson, 1917; Goranson, 1940; McDonald, 1957; Kamb, 1959; 1961₁, 1961₃; Ito, 1966; McLellan, 1966; Ida, 1969; Хаимов-Мальков, 1959₁; Остапенко, 1970₁, 1970₂).

В рассматриваемой теории Гиббса не используется понятие «химический потенциал твёрдого тела», как при гидростатическом давлении. Однако такое понятие, очевидно, рационально ввести, так как оно упрощает термодинамический анализ систем в условиях негидростатики¹.

Для твёрдого тела, сжатого тремя жидкостями (см. рис. 1 и уравнения (2)), введение потенциалов твёрдого тела $\mu_s^I, \mu_s^{II}, \mu_s^{III}$ на границе с флюидами $P_f^I, P_f^{II}, P_f^{III}$, соответственно, позволяет написать выражение для внутренней энергии кубика в следующем виде (Остапенко, 1970₁):

$$\begin{aligned} dU_s &= td\Theta_s - X^2(P_f^I dX_1 + P_f^{II} dX_2 + P_f^{III} dX_3) + \\ &+ \mu_s^I dm_s^I + \mu_s^{II} dm_s^{II} + \mu_s^{III} dm_s^{III}, \end{aligned} \quad (3)$$

где U_s, Θ_s — внутренняя энергия и энтропия кубика твёрдого тела; X — длина ребра; dX_1, dX_2, dX_3 — бесконечно малые смещения граней кубика; $dm_s^I, dm_s^{II}, dm_s^{III}$ — бесконечно малые количества вещества твёрдого тела, которыми оно обменивается на поверхностях, находящихся под давлениями жидкостей $P_f^I, P_f^{II}, P_f^{III}$ соответственно.

¹ Уравнением (1), например, неудобно пользоваться при анализе равновесия твёрдых фаз вдоль границы их соприкосновения. Для их использования в этом случае необходимо вводить предположение (Kamb, 1959) о растворении данного твёрдого тела в окружающих его других твёрдых телах.

Интегрируя (3) и полагая при этом, что изменения масс $m_s^I, m_s^{II}, m_s^{III}$ невелики (при таком допущении условия деформации кубика в процессе массообмена практически не изменяются), получим (Остапенко, 1970₁), что левые части (2) можно считать химическими потенциалами твердого тела, соотношенными с поверхностями (границами), находящимися под давлениями флюида $P_f^I, P_f^{II}, P_f^{III}$:

$$\begin{aligned}\mu_s^I &= u - t\eta + P_f^I v, \\ \mu_s^{II} &= u - t\eta + P_f^{II} v, \\ \mu_s^{III} &= u - t\eta + P_f^{III} v.\end{aligned}\quad (4)$$

Более общий вывод химического потенциала твердого тела, обменивающегося массой по поверхности с некоторым фиксированным положением в поле напряжений, дается в другой работе автора (Остапенко, 1970₂). В этой работе показано, что если масса твердого тела изменяется вдоль поверхности, к которой приложено нормальное напряжение σ_{ii} , то химический потенциал, соотношенный с этой поверхностью, определяется как производная внутренней энергии по массе и равен:

$$\mu_s^{\sigma_{ii}} = u - t\eta - \sigma_{ii} v, \quad (5)$$

Если напряжение является сжимающим (давлением), то $\sigma_{ii} = -P_{ii}$ и

$$\mu_s^{P_{ii}} = u - t\eta + P_{ii} v. \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) являются достаточно общими. Они не зависят ни от вида фазы, граничащей с твердым телом на данной поверхности, ни от того, находится ли (или нет) твердое тело в равновесии с этой фазой¹.

Из (5) и выражения для второго начала (Ландау, Лифшиц, 1965)

$$du = t d\eta + v \sum_i^3 \sum_j^3 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (7)$$

получим значение вариации химического потенциала $\mu_s^{\sigma_{ii}}$ (Остапенко, 1970₂). Так,

$$\begin{aligned}d\mu_s^{\sigma_{ii}} &= -\eta dt - v d\sigma_{11} + v \left[(\sigma_{22} - \sigma_{11}) d\varepsilon_{22} + (\sigma_{33} - \sigma_{11}) d\varepsilon_{33} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_i^3 \sum_j^3 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} (i \neq j) \right],\end{aligned}\quad (8)$$

где σ_{ij} и ε_{ij} — компоненты тензоров напряжения и деформации.

Химические потенциалы для твердого тела в условиях негидростатического напряжения, даваемые уравнениями (5), (6), можно назвать «локальными» потенциалами, так как величина их различна для поверхностей, поразному ориентированных в поле напряжений. Как видно, введение этих потенциалов в термодинамику приводит к результатам, полностью согласующимся с теорией Гиббса — теорией локального равновесия негидростатически напряженного твердого тела с жидкостью.

¹ В работах Маклеллена (McLellan, 1966) и Иды (Ida, 1969) определение величины ($u - t\eta + P_{ii}v$) как химического потенциала для данной поверхности дается на том основании, что с ее помощью описывается равновесие фаз и направленность фазового перехода на выбранной поверхности. В. Я. Хаимов-Мальков (1959₁) называет эту же величину условно η -потенциалом, соответствующим грани ii .

ОБЩАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Представим моль однородно деформированного твердого тела в виде параллелепипеда с ребрами X_1 , X_2 , X_3 , причем на грани действуют нормальные сжимающие напряжения P^I (параллельно ребру X_1), P^{II} (параллельно ребру X_2) и P^{III} (параллельно ребру X_3). Если масса m твердого тела может меняться только на поверхности, перпендикулярной к ребру X_1 , то аналогом свободной энергии Гиббса для всего тела будет следующее выражение (Остапенко, 1970₂):

$$G_s^I = U_s - t\Theta_s + P^I m X_1 X_2 X_3. \quad (9)$$

Если же изменение массы возможно на гранях, перпендикулярных X_2 или X_3 , то, соответственно, будем иметь:

$$G_s^{II} = U_s - t\Theta_s + P^{II} m X_1 X_2 X_3, \quad (10)$$

$$G_s^{III} = U_s - t\Theta_s + P^{III} m X_1 X_2 X_3. \quad (11)$$

Из (9), (10) и (11) получаем путем дифференцирования соответственно $d\mu_s^I$, $d\mu_s^{II}$, $d\mu_s^{III}$ в виде, аналогичном выражению (8).

ТЕОРИЯ «АБСОЛЮТНОГО» ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА, ЕЕ НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ. ИНКОГЕРЕНТНЫЕ И КОГЕРЕНТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Согласно теории «абсолютного» химического потенциала однородно и негидростатически напряженное твердое тело характеризуется единой общей свободной энергией Гиббса (Goranson, 1930; Verhoogen, 1951; McDonald, 1960; Тернер, Ферхуген, 1961; Соболев, 1957; Хлестов, 1969) и, соответственно, единым химическим потенциалом, одинаковым для всех участков твердого тела, в том числе и для поверхностей, испытывающих разные напряжения. По Ферхугену (Verhoogen, 1951; Тернер, Ферхуген, 1961), величина химического потенциала кубика (или прямоугольного параллелепипеда), сжимаемого в трех направлениях главными напряжениями (давлениями) P_j^I , P_j^{II} , P_j^{III} , определяется с хорошим приближением как

$$\mu_s = u - t\eta + \frac{1}{3} v (P^I + P^{II} + P^{III}). \quad (12)$$

Этот результат, как видно, полностью противоречит теории локального потенциала (уравнения (4)) и локального равновесия (уравнения (2)).

Подробный разбор теорий абсолютного химического потенциала и их противоречия с теорией Гиббса содержится в работе Камба (Kamb, 1961), который считает, что вышеуказанные теории не могут быть приложены к фазовому равновесию и единственно правильной является теория Гиббса.

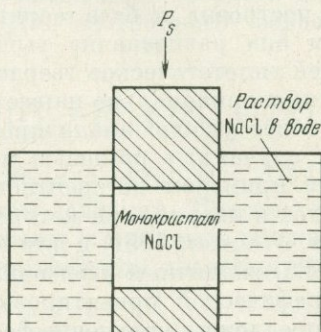
Противоречие теории Ферхугена (1951) с теорией Гиббса отмечалось также Макдональдом (1957). Ида (1969) указывал, что для негидростатически напряженного твердого тела работа, связанная с изменениями массы на гранях с разным нормальным напряжением, зависит от того, в каком порядке смещаются грани, т. е. зависит не только от изменения состояния системы, но и от пути процесса. Поэтому невозможно ввести функцию, описывающую «абсолютное равновесие».

Кумазавай (Kumazawa, 1963) была сделана попытка увязать обе теории, однако его метод вызвал серьезные выражения (McLellan, 1966; Ito, 1966; Ida, 1969). В статье автора (Остапенко, 1970₂) было показано, что теория Ферхугена может выполняться, если предположить такое гипотетическое твердое тело, масса которого изменяется только одновременно и пропорционально на всех ограничивающих его поверхностях.

В другой работе (Остапенко и др., 1972) была предпринята экспериментальная проверка теории абсолютного химического потенциала. С помощью

прецизионной оптической аппаратуры, фиксирующей весьма малые отклонения от равновесия, изучалось воздействие одноосного сжатия давлением P_s монокристалла галита на равновесие «боковых» граней, соприкасающихся с раствором при $41,7^\circ \text{C}$ и атмосферном давлении (рис. 2). Согласно теории абсолютного потенциала (Verhoogen, 1951; Тернер, Ферхуген, 1961) при одноосном сжатии химический потенциал всего твердого тела увеличивается на $1/3 v_{\text{NaCl}} P_s$, что в данном опыте должно было бы вызвать заметное растворение при P_s порядка уже нескольких килограммов на квадратный сантиметр (с учетом кинетических особенностей эксперимента). Однако даже при $P_s = 100\text{--}150 \text{ кг/см}^2$ и $P_s = 200 \text{ кг/см}^2$, когда монокристалл начал разрушаться,

Рис. 2. Схема эксперимента. Верхняя и нижняя грани кубика (монокристалл галита) сжимаются поршнем (P_s) и определяется изменение растворимости боковых граней, соприкасающихся с раствором, давление которого равно 1 атм



растворения боковых граней не наблюдалось, что однозначно свидетельствует о нереальности теории абсолютного химического потенциала. В то же время проведенный эксперимент подтверждает справедливость теории локального потенциала и локального равновесия, в соответствии с которой изменение химического потенциала вдоль боковых граней, равное $v_{\text{NaCl}} P_s^2 / 2 E$ (где E — модуль Юнга), столь мало, что оно лежало за пределами чувствительности опыта. Таким образом, и теоретические и экспериментальные исследования свидетельствуют в пользу теории локального химического потенциала и локального равновесия, которая поэтому должна широко использоваться при термодинамическом анализе негидростатических систем.

Однако системы, к которым приложима теория локального химического потенциала, должны удовлетворять одному важному требованию: они должны описывать так называемые инкогерентные фазовые превращения (переходы). Инкогерентные переходы (McLellan, 1968; Сое, Paterson, 1969) — это переходы, при которых фазы разделены резкими границами и само превращение происходит за счет переноса частиц через границы путем диффузии. При этом частицы покидают свои места и перемещаются на расстояния, заметно превышающие те, которые существуют в кристаллической решетке. Зародыши устойчивой фазы в пределах неустойчивой также имеют резкие границы. Важнейшей особенностью инкогерентных превращений является то, что изменение массы на различных поверхностях, ограничивающих твердое тело, совершается автономно. Но существуют переходы, при которых исходная фаза превращается в конечную таким образом, что последняя имеет строго определенную и одинаковую во всем объеме кристаллографическую ориентировку, определяемую кристаллографической ориентировкой исходной фазы. Можно сказать, что атомная структура новой фазы согласована (когерентна) со структурой старой фазы. При этом переходе фазы, если они могут сосуществовать, не отделены друг от друга резкими границами, и суть превращения состоит в коллективном смещении атомов, что приводит сразу к формированию новой структуры в пределах некоторого объема старой фазы. Переходы такого типа могут быть названы когерентными (McLellan, 1968; Сое, Paterson, 1969).

Инкогерентные фазовые переходы образуют, несомненно, основную и широко распространенную группу превращений. Они включают переходы как

первого, так и второго рода. К инкогерентной группе относятся также превращения на границе кристалл — жидкость, кристалл — пар, жидкость — пар.

Когерентные превращения встречаются, по-видимому, сравнительно редко. В своем большинстве это должны быть либо полиморфные переходы второго рода, либо близкие к ним переходы, когда они легко осуществляются небольшим смещением кристаллической решетки. Пользуясь терминологией М. Дж. Бюргера (1971), когерентные переходы можно назвать переходами типа смещения, а инкогерентные — реконструктивными переходами.

Термодинамика когерентных переходов, в отличие от инкогерентных, может быть построена на базе теории «абсолютного» химического потенциала. В сущности она равнозначна вышеуказанной теории (Остапенко, 1970₂), описывающей гипотетическое твердое тело, масса которого изменяется одновременно и пропорционально на всех ограничивающих его поверхностях. По-видимому, более удобно анализировать когерентные переходы (особенно в конкретных случаях) с помощью метода термодинамических циклов.

Хорошим примером когерентного обратимого перехода может служить $\alpha - \beta$ -переход в кварце, при котором сохраняется ориентировка оптической оси (Thomas, Wooster, 1951) и для которого экспериментально доказан (Сое, Paterson, 1969) различный угол наклона равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в зависимости от кристаллографической ориентировки кристалла в поле напряжений. Коу (Сое, 1970) предложил уравнение фазового равновесия в зависимости от сдвигового напряжения для перехода ортоэнстатит — клиноэнстатит, рассматривая его как когерентный. Однако несмотря на многочисленные данные, указывающие, что клиноэнстатит сравнительно часто образуется при действии сдвиговых деформаций на ортоэнстатит (Griggs, Turner, Heard, 1960; Raleigh, 1965₂, 1967; Riecker, Rooney, 1967), экспериментально не доказан когерентный и обратимый характер этого превращения. Согласно Смигу (Smith, 1969), наблюдаемое в опытах образование клиноэнстатита и ортоэнстатита при сдвиговых напряжениях является неравновесным процессом.

По мнению Маклеллена (McLellan, 1968), в геологических условиях, когда напряжения действуют весьма длительное время и эффект медленных диффузионных процессов может быть значительным, роль когерентных переходов должна сводиться к нулю. Действительно, при продолжительном времени возрастает вероятность возникновения зародышей с резкими (инкогерентными) границами.

В настоящей статье фазовые переходы первого и второго рода, а также процесс рекристаллизации рассматривается (как и равновесие твердое тело — жидкость) только, как инкогерентные превращения, и поэтому их анализ строится на основе последовательного применения теории локального химического потенциала.

РАВНОВЕСИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА С ЖИДКОСТЬЮ (ФЛЮИДОМ)

Это равновесие (инкогерентное по своему характеру) при меняющихся температуре, давлении флюида и упругой деформации негидростатически напряженного твердого тела определяется уравнением (Остапенко, 1970₂):

$$(v_f - v_s) dP_f = (\eta_f - \eta_s) dt + v_s [(P_f - P_s^{\text{II}}) d\varepsilon_{22} + (P_f - P_s^{\text{III}}) d\varepsilon_{33}] + \delta W_{\text{сдвиг}}, \quad (13)$$

где v_f, v_s, η_f, η_s — мольные объемы и энтропии жидкости и твердого тела; P_f — давление флюида, равное одному из сжимающих напряжений в твердом теле на границе с флюидом; $P_s^{\text{II}}, P_s^{\text{III}}$ — два других сжимающих напряжения; $\delta W_{\text{сдвиг}}$ — работа упругой деформации сдвига, отнесенная к мольному объему

$$(\delta W_{\text{сдвиг}} = v_s \sum_i^3 \sum_j^3 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} (i \neq j)).$$

Уравнение (13) — то же, что и у Гиббса (1950, стр. 265, ур. 406). Разница только в обозначениях. Это уравнение описывает равновесие твердого тела с его паром, раствором (жидким или газообразным) или расплавом в зависимости от температуры, давления флюидной фазы и деформации твердого тела. Из уравнения Гиббса (13) легко получаются частные, но важные соотношения при фиксировании отдельных переменных.

Следует подчеркнуть (Гиббс, 1950; Kamb, 1959), что равновесие негидростатически напряженного твердого тела с флюидом является в общем метастабильным, так как химический потенциал твердого тела на границе с флюидом с давлением P_f всегда выше химического потенциала твердого тела, испытывающего гидростатическое давление P_f . Для изотропного твердого тела эта разница равна (Kamb, 1959):

$$\Delta\mu = v_0 \left[\frac{(P_f - \bar{P})^2}{2K} + \frac{1}{4G} \{ (P_f - \bar{P})^2 + (P_s^{\text{II}} - \bar{P})^2 + (P_s^{\text{III}} - \bar{P})^2 \} \right], \quad (14)$$

где K, G — модули всестороннего сжатия и сдвига; $P = 1/3 (P_f + P_3^{\text{II}} + P_3^{\text{III}})$; v_0 — мольный объем при нулевом давлении. Поэтому система «негидростатически напряженное тело — флюид» в принципе должна перейти в устойчивое состояние при общем гидростатическом давлении P_f .

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

В соответствии с принципом локального равновесия и локального химического потенциала инкогерентное равновесие двух твердых фаз α и β на поверхности, где действует нормальное сжимающее напряжение P_{ii} , определяется равенством

$$d\mu_\alpha^{P_{ii}} = d\mu_\beta^{P_{ii}}. \quad (15)$$

Используя (8) и пренебрегая разностью приращений упругой энергии, так как она мала при фазовых переходах первого рода в сравнении с членом $\Delta v P_{ii}$, получим (с точностью до малых величин второго порядка) уравнение Клаузиуса — Клапейрона (McDonald, 1957; Kumazawa, 1963; Ito, 1966; Остапенко, 1970₂).

$$dt/dP_{ii} = \Delta v/\Delta\eta, \quad (16)$$

где Δv и $\Delta\eta$ — изменения объема и энтропии при фазовом превращении¹.

Если на граничной поверхности действует нормальное растягивающее напряжение σ_{ii} , то

$$dt/d\sigma_{ii} = -\Delta v/\Delta\eta. \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) в интегральной форме следует, что на соприкасающихся плоскостях разной ориентации в поле напряжений равновесная температура будет также различной. Поэтому общего равновесия фаз в изотермических условиях получить невозможно (Ito, 1966; Ida, 1969; Остапенко, 1970₂). Этот важнейший вывод неизбежно следует из принципа локального равновесия. Он имеет большое значение для анализа фазовых превращений в условиях негидростатики, так как в общем случае нельзя, очевидно, ограничиваться лишь одной поверхностью соприкосновения фаз и допускать, что обмен частиц между фазами идет только на этой поверхности. Необходимо учесть возможность одновременного межфазного массообмена, т. е. фазовое превращение на поверхностях различной ориентировки, по которым твердые фазы соприкасаются друг с другом. Даже если в некоторых сечениях нет соприкоснове-

¹ К такому же выводу ранее пришел Бриджмен (Bridgman, 1915), рассматривая равновесие твердых фаз на граничной поверхности методом термодинамического цикла.

ния фаз, то необходимо учитывать возможность возникновения одной фазы в пределах другой.

Детальный анализ фазовых переходов на основе указанных соображений содержится в работе автора (Остапенко, 1971). Основные результаты ее сводятся к следующему.

1. Общая направленность процесса ($\alpha \rightarrow \beta$ или $\beta \rightarrow \alpha$) может быть определена на основе определения знака и сравнения между собой изменения величины свободной энергии (химического потенциала) в сечении с минимальным и максимальным главными напряжениями ($\Delta\mu^{P_{\min}}$ и $\Delta\mu^{P_{\max}}$). Сечение со средним главным напряжением можно не учитывать при анализе. Модель для анализа фазовых соотношений может быть представлена в виде кубиков или параллелепипедов, грани которых перпендикулярны главным напряжениям (рис. 3).

2. Возможны состояния с абсолютной устойчивостью одной из фаз. Фаза считается абсолютно устойчивой, если в плоскостях с P_{\min} и P_{\max} переход направлен в сторону данной фазы. Так, если абсолютно устойчивой является фаза β , то

$$\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}} < 0 \quad \text{и} \quad \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\max}} < 0. \quad (18)$$

3. При рассмотрении состояний, когда в сечениях с минимальным и максимальным напряжениями фазовые превращения могут идти в противоположных направлениях, можно говорить об относительно большей устойчивости одной из фаз. Если фаза β является более высокотемпературной и менее плотной в сравнении с фазой α , то разнонаправленность процесса в разных сечениях означает, что

$$\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}} < 0 \quad \text{и} \quad \Delta\mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\max}} < 0. \quad (19)$$

Хочется еще раз подчеркнуть, что хотя состояния, при которых на плоскостях с разной ориентировкой направленность процесса фазового перехода может быть противоположной, и кажутся необычными, тем не менее их реальность неизбежно следует из принципа локального химического потенциала и локального равновесия, согласно которому невозможно осуществить при

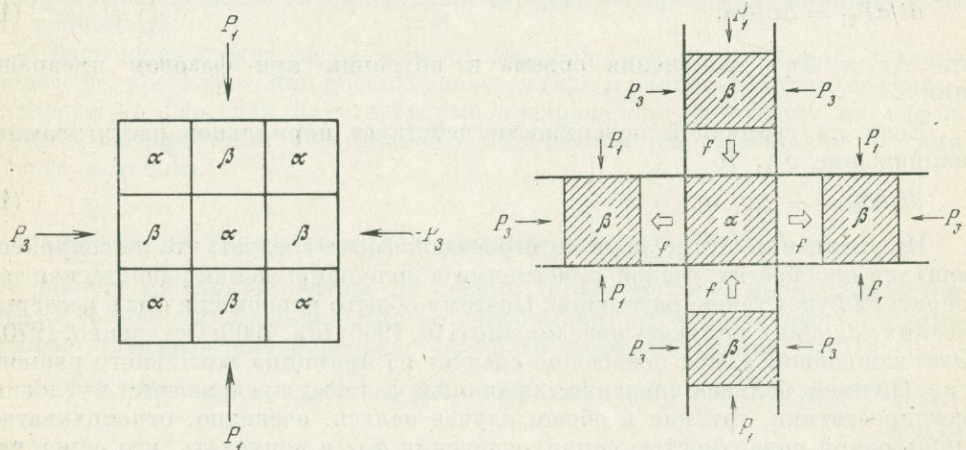


Рис. 3. Соприкасающиеся между собой кубики фаз α и β . Грани кубиков нормальны к главным напряжениям P_1 , P_2 , P_3 .

Рис. 4. Кубик фазы α сжимается по трем парам граней тремя флюидами (с давлениями P_f^I , P_f^{II} , P_f^{III}), которые граничат с аналогично деформированными фазами β ($P_1 = P_f^I$; $P_2 = P_f^{II}$; $P_3 = P_f^{III}$). Широкими стрелками показано направление переноса частиц твердых тел через флюид: в жидкостях с P_f^I процесс идет в направлении $\beta \rightarrow \alpha$, а в жидкостях с P_f^{III} — в обратном направлении.

некоторой температуре равновесие одновременно в сечениях с разной ориентировкой в поле напряжений. Реальность такого рода «сложных» состояний (по терминологии Иды) (1969), которые точнее назвать состояниями разнонаправленного фазового превращения, наглядно можно представить с помощью модели, показанной на рис. 4.

Условием относительно большей устойчивости, например, фазы α будет неравенство:

$$|\Delta\mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\max}}| > |\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}}| \quad (20)$$

либо

$$\Delta\mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\max}} < \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}}.$$

При относительно же большей устойчивости фазы β , наоборот,

$$|\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}}| > |\Delta\mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\max}}| \quad (21)$$

либо

$$\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}} < \Delta\mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\max}}.$$

В развернутом виде условия (20) и (21) имеют, соответственно, вид:

$$\Delta u - t\Delta\eta + \frac{P_{\min} + P_{\max}}{2} \Delta v > 0; \quad (22)$$

$$\Delta u - t\Delta\eta + \frac{P_{\min} + P_{\max}}{2} \Delta v < 0. \quad (23)$$

4. Возможно состояние, когда разнонаправленные процессы в сечениях с P_{\min} и P_{\max} сопровождаются одинаковым выигрышем свободной энергии:

$$\Delta\mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\max}} = \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}}. \quad (24)$$

Такое состояние названо состоянием непрерывного превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ Поскольку ему отвечают две фазы, хотя и непрерывно превращающиеся, т. е. не находящиеся между собой в равновесии, они чисто формально соответствуют состоянию двухфазного равновесия при гидростатическом давлении. В развернутом виде (24) будет иметь вид:

$$\Delta u - t\Delta\eta + \frac{P_{\min} + P_{\max}}{2} \Delta v = 0, \quad (25)$$

из которого следует, что величина $(P_{\min} + P_{\max})/2$ практически попадает на линию полиморфного перехода, отвечающего уравнению Клаузиуса — Клапейрона (рис. 5). На рис. 5 показаны также состояния, отвечающие относительно большей устойчивости фаз α (ниже кривой) и β (выше кривой).

Подразделяя состояние с разнонаправленным фазовым превращением на состояния с равной устойчивостью двух фаз и с относительно большей устойчивостью одной из фаз, следует, по-видимому, расценивать эти состояния как вероятностные по своему характеру. Так, например, состояние с относительно большей устойчивостью фазы α следует понимать как состояние, в котором наиболее вероятно присутствие только одной фазы α .

5. Равновесие между модификациями возможно лишь в частном случае упругого сжатия с неподвижными боковыми стенками. Равновесие осуществляется в плоскости, перпендикулярной осевому максимальному напряжению, и температура равновесия определяется величиной осевого напряжения.

Надо отметить, что приведенные выше соображения справедливы с точностью до малых величин второго порядка, определяемых упругими деформациями. Такой подход вполне допустим при анализе фазовых переходов первого рода.

Обозначим через $G^{P_{\max}}$ и $G^{P_{\min}}$ общую свободную энергию Гиббса для системы, состоящей из двух фаз α и β , когда межфазный массообмен возможен либо только на гранях, нормальных к P_{\max} , либо только на гранях, нормальных к P_{\min} . В случае состояния с разнонаправленным переходом

$$\Delta G^{P_{\max}} = \Delta \mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\max}} \cdot \Delta m < 0 \quad \text{и} \quad \Delta G^{P_{\min}} = \Delta \mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}} \cdot \Delta m < 0. \quad (26)$$

Если при этом фаза α относительно более устойчива в сравнении с β , то $G^{P_{\max}} < G^{P_{\min}}$.

Так что наиболее устойчивое состояние характеризуется общим потенциалом $G^{P_{\max}}$. Если фаза α абсолютно устойчива, то

$$\Delta G^{P_{\max}} = \Delta \mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\max}} \cdot \Delta m < 0 \quad \text{и} \quad \Delta G^{P_{\min}} = \Delta \mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\min}} \cdot \Delta m < 0, \quad (27)$$

но так как при этом

$$|\Delta G^{P_{\max}}| > |\Delta G^{P_{\min}}|,$$

то снова наиболее устойчивое состояние характеризуется общим потенциалом $G^{P_{\max}}$. При большей устойчивости фазы β наиболее устойчивое состояние определяется, наоборот, потенциалом $G^{P_{\min}}$.

В связи с проблемой равновесия полезно, по-видимому, отметить и такую чисто искусственную модель, когда соприкасающиеся между собой фазы α и β имеют форму октаэдров, грани которых одинаково наклонены к главным напряжениям (рис. 6). На таких октаэдрических плоскостях, как известно, нормальные напряжения одинаковы и равны среднему давлению $P = +1/3(P_1 + P_2 + P_3)$. В соответствии с (5) и (6) в этом случае на всех границах фаз химические потенциалы одинаковы и, следовательно, может быть осуществлено равновесие сразу на всех поверхностях. Однако это состояние равновесия не устойчиво по сравнению с тем, которое определяется минимальным значением $G^{P_{\min}}$ или $G^{P_{\max}}$. Поэтому возникновение (за счет флуктуации) элемента поверхности, нормальной к P_{\min} и P_{\max} , вызовет переход системы в более устойчивое состояние, что должно привести к исчезновению одной из фаз.

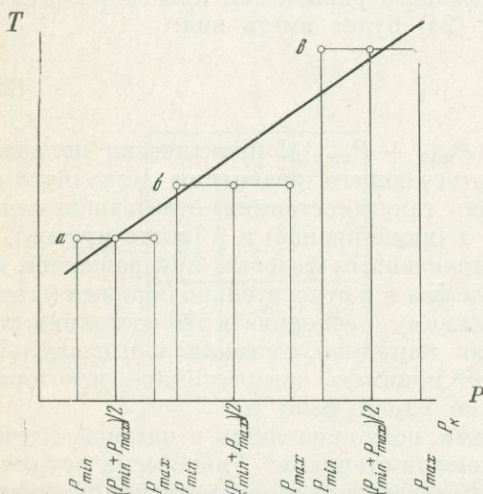
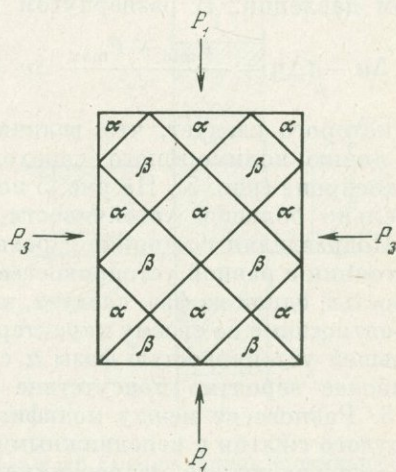


Рис. 5. $P - T$ кривая равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$ и соотношение твердых фаз в условиях негидростатики

a — состояние непрерывного превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \dots$; b — фаза α относительно более устойчива; v — фаза β относительно более устойчива

Рис. 6. Равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta$ на октаэдрических плоскостях соприкасающихся твердых тел



ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Фазовые переходы второго рода будем рассматривать, как это часто делается в термодинамике, как предельный случай фазовых инкогерентных переходов первого рода, при условии, что $\Delta\eta \rightarrow 0$ и $\Delta v \rightarrow 0$. Тогда анализ фазовых соотношений может быть произведен также на основе принципов локального соотношения химических потенциалов на границе соприкосновения фаз. Впервые на фазовые переходы второго рода в условиях негидростатики обратил внимание Макдональд (McDonald, 1957), рассмотрев равновесие двух фаз на поверхности их соприкосновения с давлением P_k . В принципе такие же выводы следуют и из рассмотренного Кумазавой (Kumazawa, 1963) соотношения фаз второго рода на граничной поверхности.

Однако изучение фазового соотношения только вдоль некоторой граничной поверхности является, конечно, недостаточным, так как межфазный массопереход возможен одновременно на всех поверхностях, ограничивающих соприкасающиеся фазы и имеющих разную ориентировку в поле напряжений. Следовательно, принцип локального соотношения химических потенциалов должен быть приложен одновременно к плоскостям с различной ориентировкой в поле напряжений. Общий ход термодинамического анализа будет, очевидно, таким, как и для фазовых переходов первого рода, с выделением состояний с абсолютной и относительно большей устойчивостью отдельных фаз, а также состояний непрерывного превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \dots$.

Представим две фазы второго рода α и β в виде соприкасающихся между собой кубиков, как на рис. 3. Пусть в исходном состоянии эти фазы находились в равновесии при некоторой температуре и гидростатическом давлении P_0 :

$$\mu_\beta^{P_0} - \mu_\alpha^{P_0} = \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_0} = 0. \quad (28)$$

Рассмотрим, как однородное негидростатическое напряжение, сменяющее всестороннее сжатие, будет влиять на фазовые превращения в сечениях с различными нормальными напряжениями. Последние будем считать сжимающими и главными, ориентированными нормально к трем граням кубиков, как на рис. 3. Обозначим эти напряжения через P_1, P_2, P_3 . Целесообразность такой модели заключается в том, что, как и при фазовых переходах первого рода, фазовые превращения следует рассматривать именно в сечениях, нормальных к главным напряжениям, где химические потенциалы принимают минимальное и максимальное значения.

Наложение негидростатических напряжений P_1, P_2, P_3 приведет к изменению химических потенциалов фаз на поверхностях, перпендикулярных к этим давлениям:

$$\Delta\mu_s^{P_k} = \Delta u - t\Delta\eta + (P_k v - P_0 v_0) = \Delta F_t + (P_k v - P_0 v_0), \quad (29)$$

где $\Delta F_t = \Delta u - t\Delta\eta$ — изотермическое изменение свободной энергии, равное работе упругих сил, вызывающих деформацию; v_0 и v — молярные объемы в условиях всестороннего и негидростатического сжатия. Поэтому вместо (28) будем иметь неравенство

$$\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_k} \neq 0. \quad (30)$$

Определение знаков неравенств, в общем различных для поверхностей с разным значением P_k , а также их абсолютной величины, и позволяет установить направленность процесса ($\alpha \rightarrow \beta$ или $\beta \rightarrow \alpha$) на той или иной поверхности, а также абсолютную и относительную устойчивость одной из фаз. При фазовых переходах первого рода, используя (29), можно было пренебречь упругой свободной энергией ΔF_t , а также изменением объема Δv за счет упругой деформации. Однако при фазовых переходах второго рода сравнительно малые величины ΔF_t и Δv как раз и определяют значение $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_k}$.

Точный расчет ΔF_t и Δv для реальных кристаллов требует знания определенного количества (в зависимости от симметрии) упругих констант (Най, 1967). С помощью главных напряжений P_1, P_2, P_3 изотермическое изменение объема от v'_0 (при $P = 0$) может быть записано (Камб, 1959) в виде

$$\Delta v = v - v'_0 = -v'_0 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_j;$$

а соответствующая этому упругая энергия равна $\frac{1}{2} v'_0 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_i P_j$, где s_{ij} — упругие константы податливости. Изменение же объема от v'_0 до v_0 при гидростатическом давлении P_0 составит

$$v_0 - v'_0 = v_0 P_0 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij},$$

а соответствующая этому упругая энергия равна $\frac{1}{2} v'_0 P_0^2 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij}$. Используя эти выражения, представим (29) в развернутом виде:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_s^{P_k} = & v_0 (P_k - P_0) + \frac{v'_0}{2} \left(\sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_i P_j - P_0^2 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} \right) - \\ & - v'_0 P_k \left(\sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_j - P_0 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} \right). \end{aligned} \quad (31)$$

Написав уравнение (31) для каждой фазы и помня, что в исходном состоянии гидростатического сжатия $\mu_\alpha^{P_0} = \mu_\beta^{P_0}$ и, кроме того, $v_\alpha^0 = v_\beta^0$, получим общее выражение изменения свободной энергии при превращении $\alpha \rightarrow \beta$ на поверхности с нормальным сжимающим напряжением P_k ($k = 1, 2, 3$):

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_k} = & \frac{v'_0}{2} \left[\sum_i^3 \sum_j^3 (s_{ij}^\beta - s_{ij}^\alpha) P_i P_j - P_0^2 \sum_i^3 \sum_j^3 (s_{ij}^\beta - s_{ij}^\alpha) \right] - \\ & - v'_0 P_k \left[\sum_i^3 \sum_j^3 (s_{ij}^\beta - s_{ij}^\alpha) P_j - P_0 \sum_i^3 \sum_j^3 (s_{ij}^\beta - s_{ij}^\alpha) \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Оба члена в правой части (32) — малые величины одного порядка (причем первый член одинаков для поверхностей с разными P_k). Поэтому в каждом конкретном случае требуется специальный расчет, чтобы установить знак и абсолютное значение $\Delta \mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_k}$, зависящих от $P_1, P_2, P_3, P_k, P_0, s_{ij}$. При выводе (31) и (32) предполагалось, что кристаллографическая ориентировка всех кристаллов α и β одинакова. Расчет усложнится, если анизотропные кристаллы α и β имеют различную ориентировку в поле напряжений, так как в этом случае для каждой пары смежных фаз в одном и том же главном сечении величины податливостей s_{ij} будут в общем различны.

Рассмотрим особенности фазовых переходов второго рода на примере изотропных тел. Для них при изотермическом переходе от состояния всестороннего сжатия (P_0) к состоянию негидростатического сжатия (P_1, P_2, P_3) изменение химического потенциала на поверхности с давлением P_k составит:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_s^{P_k} = & v_0 (P_k - P_0) + \frac{v_0}{1 - P_0/K} \left(\frac{(\bar{P})^2 - P_0^2}{2K} + \right. \\ & \left. + \frac{2(P_1 - P_3)^2 + (P_2 - P_3)^2}{12G} - \frac{P_k (\bar{P} - P_0)}{K_s} \right), \end{aligned} \quad (33)$$

где $\bar{P} = 1/3 (P_1 + P_2 + P_3)$ — среднее давление; $K = E/3 (1 - 2\sigma)$ и $G = E/2 (1 + \sigma)$ — модули объемного расширения и сдвига; E — модуль Юнга; σ — коэффициент Пуассона; $v_0/(1 - P_0/K)$ — мольный объем при нулевом давлении. Стоящие в скобках первые два члена представляют собой упругую энергию сжатия и сдвига (Качанов, 1969), а третий обусловлен уменьшением объема¹. В соответствии с (33) будем иметь:

$$\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_k} = v_0 \left[\frac{1}{2} (\bar{P} - P_0) (\bar{P} + P_0 - 2P_k) \left(\frac{1}{K_\beta - P_0} - \frac{1}{K_\alpha - P_0} \right) + \frac{2(P_1 - P_3)^2 + (P_2 - P_3)^2}{12} \left(\frac{1}{G_\beta (1 - P_0/K_\beta)} - \frac{1}{G_\alpha (1 - P_0/K_\alpha)} \right) \right]. \quad (34)$$

В уравнении (34) всегда $2(P_1 - P_3)^2 + (P_2 - P_3)^2 > 0$, тогда как величина $(\bar{P} - P_0) (\bar{P} + P_0 - 2P_k)$ может быть и положительной и отрицательной. Предположим, что $K_\beta > K_\alpha$ и $G_\beta > G_\alpha$, т. е. фаза β является более жесткой в сравнении с α . В этом случае

$$\left(\frac{1}{K_\beta - P_0} - \frac{1}{K_\alpha - P_0} \right) < 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{1}{G_\beta (1 - P_0/K_\beta)} - \frac{1}{G_\alpha (1 - P_0/K_\alpha)} \right) < 0$$

и, следовательно, деформация сдвига всегда приводит к смещению равновесия в сторону более жесткой фазы. Однако первое слагаемое в (34) приводит к такому смещению лишь, тогда, когда

$$(\bar{P} - P_0) (\bar{P} + P_0 - 2P_k) > 0.$$

В ином случае сжатие кристалла способствует образованию менее жесткой фазы. Этот на первый взгляд неожиданный результат обусловлен тем, что увеличение химического потенциала за счет накопления упругой энергии сжатия $v_0' (\bar{P}^2 - P_0^2)/2K$ оказывается меньшим при $P_k > P_0$ и $P_k > \bar{P}$, чем его понижение за счет уменьшения объема при сжатии ($v_0' P_k (\bar{P} - P_0/K)$).

В связи с этим интересно отметить, что повышение гидростатического давления при постоянной температуре смещает равновесие при фазовом переходе второго рода в сторону менее жесткой фазы. Действительно, если гидростатическое давление увеличивается от P_0 до P_1 , то при $K_\beta > K_\alpha$

$$\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_1} = -\frac{1}{2} v_0 (P_1 - P_0)^2 \left(\frac{1}{K_\beta - P_0} - \frac{1}{K_\alpha - P_0} \right) > 0, \quad \text{т. е.} \quad \Delta\mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_1} < 0. \quad (35)$$

По-видимому, этот результат останется справедливым и для неанизотропных твердых тел. Заметим, что всестороннее растяжение, если оно не приводит к разрыву, должно сместить равновесие в сторону более жесткой фазы.

Рассмотрим теперь случай неравностороннего сжатия давлениями $P_1 > P_2 > P_3$. Примем, что $P_1 > P_0$, $P_3 < P_0$ и $\bar{P} > P_0$. Сравним $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_1}$ и $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_3}$. Как уже отмечалось, чистый сдвиг приводит к смещению равновесия в сторону более жесткой фазы. Поэтому сдвиговые члены в $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_1}$ и $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_3}$ одинаковы и отрицательны. Различие между $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_1}$ и $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_3}$ определяется, таким образом, знаком и абсолютным значением величины $(\bar{P} - P_0) (\bar{P} + P_0 - 2P_k)$, которая положительна, если $\bar{P} > P_0$ и $1/2 (\bar{P} + P_0) > P_k$ (т. е. $P_k < P$), либо $\bar{P} < P_0$ и $1/2 (\bar{P} + P_0) < P_k$ (т. е. $P_k > \bar{P}$). С учетом принятых выше условий имеем:

$$(\bar{P} - P_0) (\bar{P} + P_0 - 2P_1) < 0 \quad \text{и} \quad (P - P_0) (\bar{P} + P_0 - 2P_3) > 0.$$

Следовательно, в сечении, нормальном к P_3 , равновесие четко смещено в сторону более жесткой фазы ($\alpha \rightarrow \beta$), тогда как в плоскостях, нормальных к P_1 , знак $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_1}$ должен быть исследован. Несомненно только, что превращение $\alpha \rightarrow \beta$ в этих сечениях энергетически менее выгодно, чем в сечениях, нормальных в P_3 , так как $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_1} > \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_3}$.

¹ При $P_0 = 0$ (33) совпадает с уравнением (2) в работе Камба (1959).

Чтобы определить знак $\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_1}$ надо сравнить первый (положительный) и второй (отрицательный) члены в (34). Примем, что для обеих фаз $\sigma \simeq 0,3$. Тогда $G \simeq 0,5K$. Величина $(\bar{P} - P_0)(\bar{P} + P_0 - 2P_1)$ будет иметь максимальное абсолютное значение при минимальном P_0 , т. е. в соответствии с выбранными выше условиями при $P_0 = P_3$. Сравнивая положительный член

$$\frac{v_0}{2} (\bar{P} - P_3)(\bar{P} + P_3 - 2P_1) \left(\frac{1}{K_\beta - P_0} - \frac{1}{K_\alpha - P_0} \right)$$

с отрицательным

$$\frac{v_0}{6} [2(P_1 - P_3)^2 + (P_2 - P_3)^2] \left(\frac{1}{K_\beta - P_0} - \frac{1}{K_\alpha - P_0} \right)$$

нетрудно заметить, что они равны по абсолютной величине, если $P_2 = 1/2(P_1 + P_3)$. А при $P_2 \neq 1/2(P_1 + P_3)$ всегда

$$\left| \frac{1}{6} [2(P_1 - P_3)^2 + (P_2 - P_3)^2] \right| > \left| \frac{1}{2} (P - P_3)(P + P_3 - 2P_1) \right|$$

и, следовательно, всегда

$$\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_1} \leq 0, \quad \text{а точнее} \quad \Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_1} < 0,$$

но может, оставаясь отрицательным, приблизиться к нулевому значению. Таким образом, в рассмотренном случае превращение $\alpha \rightarrow \beta$ будет совершаться как в сечениях, нормальных к P_3 , так и в сечениях, нормальных к P_1 , а также к P_2 , т. е. фаза β абсолютно устойчива в сравнении с α . Энергетически наиболее выгодно превращение в сечениях, нормальных к P_3 .

Однако если $P_3 > P_0$, то могут быть осуществлены различные варианты. Так, если $P_3 \gg P_0$, то для всех P_k возможно $(\bar{P} - P_0)(\bar{P} + P_0 - 2P_k) < 0$ и первый (положительный) член в (34) может заметно превзойти второй (отрицательный), в результате чего будет иметь место переход $\beta \rightarrow \alpha$ ($\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_k} < 0$). Если же P_3 не намного превышает P_0 , то возможен вариант, когда

$$\Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_1} < 0 \quad \text{и} \quad \Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_2} < 0, \quad \text{но} \quad \Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_3} < 0.$$

Так как при этом

$$|\Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_1}| > |\Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_2}|,$$

то следует сравнивать абсолютные значения отрицательных величин $\Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_1}$ и $\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_3}$. При

$$|\Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_1}| > |\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_3}|$$

относительно более устойчивой будет фаза α , а при $|\Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_1}| < |\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_3}|$ — фаза β . При равенстве

$$|\Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_1}| = |\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_3}|$$

в системе возможны, очевидно, непрерывные превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \dots$.

В заключение отметим, что наложение одностороннего избыточного давления P_1 ($P_1 > P_2 = P_3 = P_0$) приведет к смещению равновесия в сторону более жесткой модификации β . В этом случае всегда

$$\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_0} < 0, \quad \text{а} \quad \Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_1} < 0$$

при $\sigma \geq 0,3$. С уменьшением σ значение $\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_0}$ увеличивается и при $\sigma \simeq 0,2$

$$\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_1} > 0, \quad \text{т. е.} \quad \Delta\mu_{\beta\rightarrow\alpha}^{P_1} < 0$$

(сказывается эффект сжатия). Однако отрицательная величина $\Delta\mu_{\alpha\rightarrow\beta}^{P_0}$ по своему абсолютному значению достаточно велика, и поэтому фаза β остается относительно более устойчивой.

Рассмотрим равновесную систему с входящей в нее подсистемой из двух фаз, равновесие между которыми осуществляется на разграничивающей их инкогерентной поверхности (плоскости) с фиксированной ориентировкой в поле напряжений¹. Используя обычные условия равновесия, а также применяя уравнения (8) к локальному равновесию двух фаз на разграничивающей поверхности, получим для таких систем правило фаз в форме:

$$f = K - \Phi + 7, \quad (36)$$

где f — число степеней свободы (температура, напряжения, концентрации); K — число компонентов; Φ — число фаз. Правило фаз (36) было предложено Кумазавой (Kumazawa, 1963). Очевидно, что цифра 7 вместо 2 появляется в (36) потому, что вместо одной переменной — давления — имеем в условиях негидростатики шесть переменных — компонентов тензора напряжения σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} , так как $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}(\sigma_{ij}, t)$, и вариацию $d\mu_s^{\sigma_{ij}}$ в уравнении (8) следует рассматривать как определяемую 7 переменными dt , $d\sigma_{11}$, $d\sigma_{22}$, $d\sigma_{33}$, $d\sigma_{12}$, $d\sigma_{13}$, $d\sigma_{23}$.

Для рассматриваемого типа равновесия правило фаз (36) точно определяет число независимых переменных, которым можно варьировать, не изменяя числа фаз. Но именно такими системами, когда локальные равновесия в негидростатических условиях выполняются только на поверхностях с одинаковой ориентировкой в поле напряжений, и ограничивается сфера приложения правила фаз (36).

В реальных условиях к такого рода системам могут быть при определенных условиях отнесены равновесные системы, включающие локальные равновесия напряженного твердого тела с флюидом на поверхности их соприкосновения. Нормальное напряжение в твердом теле на этой поверхности равно гидростатическому давлению. Как выше указывалось, эти системы, строго говоря, не являются равновесными, так как в них возможно образование твердой фазы в гидростатической части за счет вещества фазы, испытывающей негидростатические напряжения. И только в том случае, когда этот процесс перекристаллизации полностью заторможен, состояние с негидростатически напряженным твердым телом может существовать как угодно долго, являясь, по сути метастабильным равновесием. Применение к этим метастабильным равновесиям правила фаз (36) указывает на существенное возрастание вариантности системы по сравнению с гидростатическими условиями. Так, обычное невариантное равновесие в условиях гидростатики становится пятивариантным, если твердая фаза подвергается негидростатическим напряжениям. Если принять, что $\sigma_{11} = -P_f$, то новыми переменными будут σ_{22} , σ_{33} , σ_{13} , σ_{12} , σ_{23} . Температура (t) и гидростатическое давление (P_f) будут уже изменяться при том же числе фаз от этих переменных σ_{ij} . Определим, например, изменение t и P_f в простейшей однокомпонентной системе пар (g) — жидкость (f) — изотропное твердое тело (s), подвергнутое воздействию трех главных напряжений σ_1 , σ_2 , σ_3 , причем $\sigma_1 = -P_f$, т. е. поверхность, нормальная к σ_1 , граничит с флюидом. Используя равенства $d\mu_f = d\mu_s$, $d\mu_g = d\mu_s$, с помощью (8) и закона Гука (Остапенко, 1970₂) получим:

$$dt = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \Delta v_1 \\ 1 & \Delta v_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -\Delta\eta_1 & \Delta v_1 \\ -\Delta\eta_2 & \Delta v_2 \end{vmatrix}} \cdot \delta W; \quad dP_f = -\frac{\begin{vmatrix} -\Delta\eta_1 & 1 \\ -\Delta\eta_2 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -\Delta\eta_1 & \Delta v_1 \\ -\Delta\eta_2 & \Delta v_2 \end{vmatrix}} \cdot \delta W, \quad (37)$$

¹ Таких подсистем, по крайней мере теоретически, может быть сколько угодно. Важно только, что все разграничивающие поверхности у них были одинаково ориентированы относительно поля напряжений.

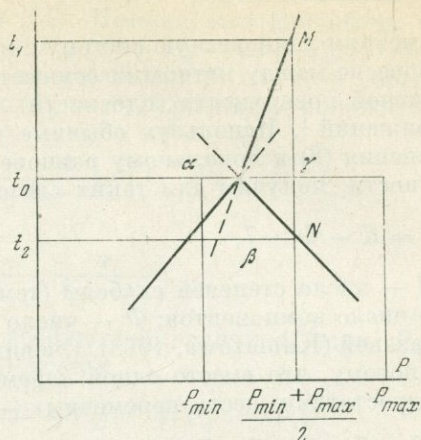
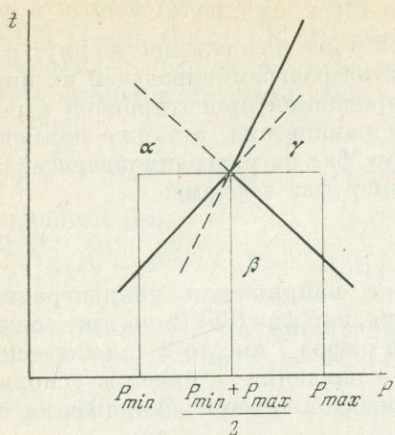


Рис. 7. Состояние трехфазного непрерывного превращения: $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta \dots$

Рис. 8. Переход из состояния трехфазного непрерывного превращения к состояниям двухфазного непрерывного превращения (точки M и N)

где

$$\begin{aligned} \Delta\eta_1 &= \eta_f - \eta_s + v_s \alpha (\sigma_2 + \sigma_3 + 2P_f); & \Delta\eta_2 &= \eta_g - \eta_s + v_s d (\sigma_2 + \sigma_3 + 2P_f); \\ \Delta v_1 &= v_f - v_s - \frac{v_s v}{E} (\sigma_2 + \sigma_3 + 2P_f); & \Delta v_2 &= v_g - v_s - \frac{v_s v}{E} (\sigma_2 + \sigma_3 + 2P_f); \\ \delta W &= v_s \left[(\sigma_2 + P_f) \left(\frac{d\sigma_2 - v d\sigma_3}{E} \right) + (\sigma_3 + P_f) \left(\frac{d\sigma_3 - v d\sigma_2}{E} \right) \right]. \end{aligned}$$

В этих уравнениях η_j , η_s , η_g , v_f , v_s , v_g — молярные энтропии и объемы жидкости, твердого тела и пара; α — линейный термический коэффициент расширения; v — коэффициент Пуассона.

Спецификой¹ рассмотренных систем, к которым приложимо правило фаз (36), является то, что поверхности, на которых имеет место массообмен с негидростатически напряженными фазами, должны быть строго одинаково ориентированы в поле напряжений. Если же негидростатическая система представляет собой совокупность двух или более твердых фаз, взаимодействующих между собой (полиморфные переходы или твердофазовые реакции), то, как выше указывалось, межфазовый обмен может совершаться одновременно и автономно на поверхностях с разной ориентировкой в поле напряжений. В этом случае нельзя осуществить в системе общего термодинамического равновесия. Возможны лишь состояния с абсолютной или относительной устойчивостью одной из фаз (α или β), а также состояния с возможным непрерывным превращением $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \dots$. Их условием является одинаковое отстояние P_{\min} и P_{\max} от линии моновариантного PT -равновесия. Расширяя этот вывод, естественно предположить, что если P_{\min} и P_{\max} отстоят на одинаковом расстоянии от тройной точки на PT -диаграмме (рис. 7), то может быть реализовано состояние с непрерывным превращением $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta \dots$, так как отрицательные величины

$$\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \beta}^{P_{\max}}, \quad \Delta\mu_{\alpha \rightarrow \gamma}^{P_{\max}}, \quad \Delta\mu_{\beta \rightarrow \gamma}^{P_{\max}}, \quad \Delta\mu_{\gamma \rightarrow \alpha}^{P_{\min}}, \quad \Delta\mu_{\gamma \rightarrow \beta}^{P_{\min}}, \quad \Delta\mu_{\beta \rightarrow \alpha}^{P_{\min}}$$

либо равны, либо очень близки между собой (различия не превышают малых величин более высокого порядка).

Допустим, что состояние с непрерывным тройным фазовым превращением $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha \dots$ осуществимо. Возникает вопрос: можно ли сместить такую «тройную» точку при изменении P_{\min} и P_{\max} , подобно тому, как смещается

¹ Довольно искусственной и в ряде случаев невыполнимой.

тройная точка пар — жидкость — твердое тело при изменении напряжения в последнем?

Пусть P_{\min} и P_{\max} приняли значение относительно неинвариантной тройной точки, как показано на рис. 8. Очевидно, что при температуре неинвариантной точки t_0 состояние с непрерывным превращением $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha \dots$ будет нарушено, так как фаза γ окажется относительно более устойчивой в сравнении с α и β *. Повышение температуры до t_1 или понижение до t_2 , отвечающих точкам M и N , которые получены пересечением PT -кривых линией $P = (P_{\min} + P_{\max})/2$, может привести, как видно из рисунка, лишь к состояниям с двухфазовым непрерывным превращением: $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha \dots$ или $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta \dots$. Следовательно, температура состояния с непрерывным трехфазным превращением, которое чисто формально, по числу присутствующих фаз, можно сопоставить с состоянием трехфазного равновесия при гидростатическом давлении, не может быть изменена при изменении напряжений.

Таким образом, к негидростатически напряженным системам, состоящим из твердых тел, правила фаз (36) неприменимо ни по существу, так как в системах нельзя осуществить истинного равновесия, ни с чисто формальной точки зрения, когда в расчет берется только количество фаз. Из неприменимости правила фаз (36) следует, что в этих системах нельзя ожидать большего числа сосуществующих фаз, чем в системах с гидростатическим давлением, как утверждает Кумазава (1963). В частности, невозможно осуществить равновесия двух и более модификаций, например, силлиманита и кианита либо андалузита, силлиманита и кианита при некоторой температуре в области давлений, заключенных между P_{\min} и P_{\max} (согласно Kumazawa, 1963), линия моновариантного равновесия должна быть замещена в условиях негидростатики полосой, заключенной между P_{\min} и P_{\max} , а взаимное перекрытие полос приводит к дополнительному увеличению числа фаз). Действительно, если бы такие равновесия были возможны, то это противоречило бы, как ранее уже указывалось (Остапенко, 1971), принципу локального химического равновесия, согласно которому равновесная температура в сечениях с разными нормальными напряжениями должна быть различной. В системе твердых тел, испытывающих негидростатические напряжения, максимальное количество сосуществующих, но не находящихся между собой в равновесии фаз не может превысить числа фаз в гидростатических условиях, причем этим сложным состоянием «непрерывного превращения» должна отвечать равноудаленность P_{\min} и P_{\max} от точки равновесия на PT -кривой.

Моновариантное равновесие между двумя твердыми фазами может быть осуществлено при когерентных переходах, а также в том выше упоминавшемся случае некогерентного перехода, когда фазы ограничены октаэдрическими плоскостями. Условие моновариантного равновесия описывается тогда уравнением Клаузиуса — Клайпейрона в форме $dt/dP = \Delta v/\Delta\eta$.

О КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТИРОВКЕ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Проблема ориентировки минералов в условиях негидростатического напряжения является в настоящее время весьма обширной областью структурной, экспериментальной и теоретической петрологии, тесно связанной с теориями механизма пластической деформации и течения, роста кристаллов, образования зародышей, движения границ зерен, процесса изотермической перекристаллизации и др.

Различают несколько причин, приводящих к ориентировке анизотропных кристаллов в негидростатическом поле напряжений (Флинн, 1967). В этой статье обсуждается только термодинамическая сторона вопроса. Термодина-

* В этом случае отрицательные величины $\Delta\mu_{\alpha \rightarrow \gamma}^{P_{\max}}$ и $\Delta\mu_{\beta \rightarrow \gamma}^{P_{\max}}$ по абсолютному значению больше отрицательных величин $\Delta\mu_{\gamma \rightarrow \alpha}^{P_{\min}}$ и $\Delta\mu_{\gamma \rightarrow \beta}^{P_{\min}}$

мическое рассмотрение предполагает образование ориентированных структур как процесс перекристаллизации, при котором определенным образом ориентированные в поле напряжений кристаллы растут за счет кристаллов, имеющих другую ориентировку, либо же в пределах кристалла с менее устойчивой ориентировкой образуется зародыш с более устойчивой ориентировкой, который затем разрастается.

Термодинамическую теорию ориентировки анизотропных кристаллов в условиях негидростатики в целом еще нельзя считать окончательно разработанной. Ряд ее выводов, доказательств, а также основных допущений и моделей является предметом дискуссии (Соболев, 1957; Соболев и др., 1964; McDonald, 1957, 1960; Kamb, 1959, 1961₁, 1961₂; Kumazawa, 1961, 1963; Hoffer, 1961; Ito, 1966; Ida, 1969).

Считая перекристаллизацию инкогерентным процессом, что справедливо, по-видимому, в большинстве случаев, мы имеем полное основание последовательно применять для ее анализа, как и для вышерассмотренных фазовых переходов, теорию локального соотношения химических потенциалов, согласно которой процессы превращения на граничных плоскостях разной ориентировки совершаются автономно. Физическую модель будем представлять в виде системы соприкасающихся между собой зерен с разной кристаллографической ориентировкой (эта модель включает и случай возникновения зародышей). Фазовые переходы будем рассматривать в главных сечениях, где химический потенциал имеет минимальное и максимальное значение, поэтому соприкасающиеся кристаллы представим в виде кубиков, грани которых перпендикулярны главным напряжениям.

Как и при вышерассмотренных инкогерентных фазовых переходах первого и второго рода, для процесса перекристаллизации анизотропных кристаллов в негидростатических условиях необходимо в общем случае допускать существование «сложных» состояний, т. е. состояний, при которых возможно одновременное протекание превращений в разных направлениях ($1 \rightarrow 11$ и $11 \rightarrow 1$) в граничных плоскостях с разной ориентировкой в поле напряжений. На возможность таких состояний при рекристаллизации указал Ида (Ida, 1969), который в отличие от других исследователей наиболее последовательно подошел к проблеме ориентировки с позиций теории локального равновесия.

Дальнейшей задачей является более детальный анализ сложного состояния. Сущность этого анализа состоит, очевидно, в выявлении относительно более устойчивой ориентации кристалла. Кроме сложных состояний возможны, конечно, и «простые» состояния (Ida, 1969), т. е. состояния с абсолютно устойчивой ориентацией кристалла.

Если через $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_i}$ обозначить изменение свободной энергии при переходе из кристалла с ориентировкой I в кристалл с ориентировкой II на плоскости с нормальным напряжением P_i , то условие абсолютной устойчивости ориентировки I из всех возможных ориентировок II, III и т. д. означает, что для всех $P_i \Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_i} < 0$, $\Delta\mu_{III \rightarrow I}^{P_i}$ и т. д.

При сложном же состоянии условие относительно большей устойчивости ориентировки I означает, что при некотором P_i отрицательные величины $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_i}$, $\Delta\mu_{III \rightarrow I}^{P_i}$ и т. д. имеют наименьшее значение в сравнении с отрицательными величинами $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_k}$, $\Delta\mu_{I \rightarrow III}^{P_k}$ и т. д. Этими положениями следует руководствоваться в каждом конкретном случае.

Для кристаллов кубической сингонии изменения свободной энергии одинаковы для сечений разной ориентировки относительно напряжений (Kamb, 1959; Ida, 1969). Поэтому «сложные» состояния для них не реализуются (Ida, 1969). При одноосном сжатии возможны лишь две абсолютно устойчивые ориентировки (Kamb, 1959, Ida, 1969). Для кристаллов более низких симметрий (гексагональной, тригональной, тетрагональной, ромбической, триклинной и моноклинной) возникновение «сложных» состояний является обычным явлением.

Рассмотрим поведение анизотропных минералов в условиях однонаправленного избыточного давления (P_3) при равных боковых давлениях (P_1 и P_2), т. е. когда напряженное состояние характеризуется (в главных напряжениях) условием $P_3 > P_1 = P_2$.

Для нахождения химического потенциала на плоскости, нормальной к главному напряжению P_k ($k = 1, 2, 3$) удобно использовать выражение, приведенное у Камба (Kamb, 1959):

$$\mu^{P_k} = \mu_0 + \frac{v_0}{2} \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_i P_j + v_0 P_k \left(1 - \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_j \right), \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (38)$$

где μ_0 и v_0 — химический потенциал и мольный объем при нулевом давлении s_{ij} — податливости.

Рассмотрим, например, ориентировку гексагональных, тетрагональных и тригональных кристаллов. В связи с резко выраженной у них анизотропией, сравним две ориентировки: а) кристаллы, ориентированные своей оптической осью (ось OZ , или OX_3) параллельно направлению максимального сжатия P_3 (ориентировка I); б) кристаллы, ориентированные своей оптической осью перпендикулярно направлению максимального сжатия (ориентировка II). Изменение свободной энергии (химического потенциала) при превращении II \rightarrow I на гранях, нормальных к P_3 и P_1, P_2 , выражается согласно (38) следующим образом (Kamb, 1959):

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_3} = \mu_I^{P_3} - \mu_{II}^{P_3} = \frac{v_0}{2} (s_{11} - s_{33} + 2s_{12} - 2s_{13}) (P_3 - P_1)^2; \quad (39)$$

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1} = \Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_2} = \mu_I^{P_1} - \mu_{II}^{P_1} = \frac{v_0}{2} (s_{33} - s_{11}) (P_3 - P_1)^2. \quad (40)$$

Последовательное приложение теории локального потенциала требует, чтобы уравнения (39) и (40) учитывались одновременно¹. Возьмем, например, слюды, которые являются псевдогексагональными и для которых упругие коэффициенты рассчитываются как для гексагональных кристаллов (Беликов и др., 1970; Справочник..., 1969). Кристаллографическая ось OZ (OX_3) в слюдах перпендикулярна к плоскостям совершенной спайности (001) и совпадает с направлением наибольшей сжимаемости кристалла, т. е. $s_{33} > s_{11} = s_{22}$. Так как у слюд, кроме того, $|2s_{12} - 2s_{13}|$ обычно существенно меньше, чем $|s_{11} - s_{33}|$, то для них

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_3} < 0, \quad \text{но} \quad \Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1} > 0 \quad (\text{или} \quad \Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_1} < 0),$$

т. е. имеем «сложное» состояние. Используя, например, данные для биотита (Беликов и др., 1970): $s_{11} = 5,60 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$; $s_{12} = -0,91 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$; $s_{13} = -1,01 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$; $s_{33} = 18,95 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$; $s_{44} = 172,41 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$, получим

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_3} = -13,15 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{v_0}{2} (P_3 - P_1)^2 \text{ см}^2/\text{дин}; \quad (41)$$

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1} = -13,35 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{v_0}{2} (P_3 - P_1)^2 \text{ см}^2/\text{дин}. \quad (42)$$

Из сравнения (41) и (42) следует, что ориентировка, при которой направление максимальной податливости кристалла перпендикулярно направлению наибольшего давления (ориентировка I), является даже относительно более устойчивой, т. е. более предпочтительной. Однако различие между $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1}$ столь мало, что состояние системы близко к состоянию «непрерывного превращения» I \rightarrow II \rightarrow I... и вероятность возникновения предпочтительной ориентировки II в сравнении с I в этом случае крайне мала.

¹ Камб (Kamb, 1959) предлагал пользоваться уравнением (39) при $P_3 > P_1 = P_2$, а уравнением (40) — при $P_3 > P_1 = P_2$.

Для более точного представления о величинах изменения свободной энергии в зависимости от ориентировки рассмотрим, как меняются значения $\Delta\mu^{P_3}$ и $\Delta\mu^{P_1}$ в зависимости от угла (Θ) между направлением максимального давления (P_3) и направлением кристаллографической оси (OX_3 , OZ). Воспользуемся уравнениями (Kamb, 1959):

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_3} = -\frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \sin^2 \Theta [(s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}) \sin^2 \theta - (2s_{11} - 4s_{13} + 2s_{12} - s_{44})]; \quad (43)$$

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1} = -\frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \sin^2 \Theta [(s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}) \sin^2 \theta - (2s_{33} - 2s_{13} - s_{44})]. \quad (44)$$

В этих уравнениях ориентировка I отвечает параллельности между направлением P_3 и кристаллографической осью (OX_3 , OZ), т. е. $\Theta = 0$, а ориентировка II соответствует углу $\Theta \neq 0$ между направлением P_3 и кристаллографической осью.

На рис. 9 показаны величины $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1}$ для биотита при различных Θ : от 0 до 90°. Как видно, зерна, в которых кристаллографическая ось параллельна направлению P_3 , будут абсолютно устойчивы в сравнении с зернами, кристаллографическая ось которых наклонена к P_3 под углами: от нуля до 75°; причем менее всего устойчивы ориентировки с углами $\Theta = 30-70^\circ$ (особенно с углами $\Theta = 45^\circ$). Ориентировки с углами $\Theta = 75-85^\circ$ можно считать уже относительно менее устойчивыми в сравнении с ориентировкой I ($\Theta = 0$); зерна, в которых кристаллографическая ось перпендикулярна направлению максимального сжатия (т. е. $\Theta = 90^\circ$) находятся практически в состоянии «непрерывного превращения» с зернами ориентировки I ($\Theta = 0$).

Из кривых рис. 9 легко найти $\Delta\mu^{P_3}$ и $\Delta\mu^{P_1}$ для соприкасающихся зерен с разной ориентировкой кристаллографической оси Θ . Обозначим $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_i}$ через $\mu_{\Theta \rightarrow I}^{P_i}$, где угол Θ может принимать значения от нуля до 90°. Тогда искомого изменение свободной энергии при превращении ориентировки Θ_1 в Θ_2 будет равно:

$$\Delta\mu_{\Theta_1 \rightarrow \Theta_2}^{P_i} = \mu_{\Theta_2}^{P_i} - \mu_{\Theta_1}^{P_i} = \Delta\mu_{\Theta_1 \rightarrow I}^{P_i} - \Delta\mu_{\Theta_2 \rightarrow I}^{P_i}, \quad (45)$$

где соответствующее $\Delta\mu_{\Theta \rightarrow I}^{P_i}$ находится из графиков рис. 9.

Применяя уравнение (45) и графики на рис. 9, можно видеть, что ориентировка $\Theta \cong 90^\circ$ является, как и ориентировка I ($\Theta = 0$), более устойчивой (абсолютно или относительно) в сравнении с ориентировками при $0 < \Theta < 90^\circ$. Этот факт подчеркивает равноправность двух взаимно перпендикулярных ориентировок.

Таким образом, последовательное приложение теории локального потенциала к вопросу ориентировки биотита в условиях избыточного направленного давления показывает, что в процессе перекристаллизации должно увеличиваться число кристаллов, в которых кристаллографическая ось параллельна P_3 , и в то же время должны сохраняться кристаллы, в которых кристаллографическая ось перпендикулярна к P_3 , так как возможно одновременное протекание процессов возникновения и уничтожения кристаллов с этими взаимно перпендикулярными ориентациями.

Сходные соображения имеют место и для ряда других анизотропных минералов, например, роговых обманок. Для моноклинных кристаллов согласно (38) имеем:

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_3} = \frac{v_0}{2}(s_{11} - s_{33} + 2s_{12} - 2s_{23})(P_3 - P_1)^2; \quad (46)$$

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1} = \frac{v_0}{2}(s_{33} - s_{11})(P_3 - P_1)^2. \quad (47)$$

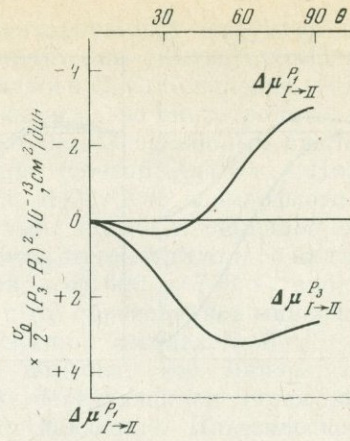
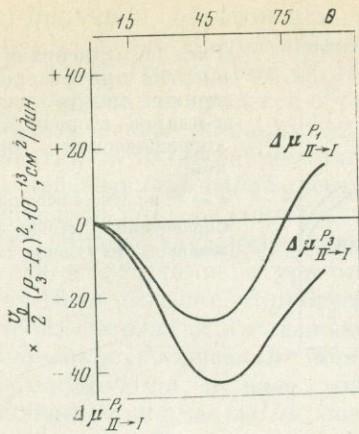


Рис. 9. Изменение свободной энергии при фазовом превращении между различным образом ориентированными кристаллами биотита в сечениях, нормальных к максимальному (P_3) и минимальному главным сжимающим напряжениям

Рис. 10. Изменение свободной энергии при фазовом превращении между кристаллами α -кварца с разной кристаллографической ориентировкой

Как и для биотита, будем считать, что ориентировка I отвечает параллельности кристаллографической оси OX_3 и направлению максимального давления P_3 , а ориентировка II — их взаимной перпендикулярности. Кристаллографическая ось OZ (OZ) параллельна удлинению кристаллов, однако в то же время в отличие от биотита $s_{33} < s_{11}$. Воспользовавшись значениями s_{ij} из (Беликов и др., 1970): $s_{11} = 10,91 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$; $s_{12} = -1,87 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$; $s_{23} = -2,03 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$; $s_{33} = 6,95 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$, получим

$$\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_3} = -4,28 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{v_0}{2} (P_3 - P_1)^2 \text{ см}^2/\text{дин};$$

$$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1} = -3,96 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{v_0}{2} (P_3 - P_1)^2 \text{ см}^2/\text{дин}.$$

Как видно, в этом случае ориентировка, при которой направление удлинения кристалла перпендикулярно к P_3 , лишь несколько относительно более устойчива в сравнении с ориентировкой, когда удлинение параллельно P_3 , так как в сечениях с минимальным давлением ($P_1 = P_2$) возможен рост кристаллов именно с последней ориентировкой. Разница между $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1}$ весьма мала, поэтому кажется маловероятным достижение путем рекристаллизации такого положения, при котором кристаллы роговой обманки были бы почти полностью «вытянуты» нормально к направлению наибольшего сжатия.

Состояние «непрерывного превращения» возможно и для кварца, как видно из кривых $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_1}$ на рис. 10. В кварце направление кристаллографической оси, совпадающее с направлением оптической оси, является, в отличие от слюды, более жестким ($s_{33} < s_{11}$). Ориентировки II с углами $0 < \theta < 45^\circ$ являются абсолютно устойчивыми в сравнении с ориентировкой I ($\theta = 0$), причем степень устойчивости возрастает с увеличением θ .

Зерна с ориентировкой оси $45^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ находятся между собой в «сложном» состоянии, так как

$$\Delta\mu_{45^\circ \rightarrow 60^\circ}^{P_3} = \Delta\mu_{I \rightarrow 60^\circ}^{P_3} - \Delta\mu_{I \rightarrow 45^\circ}^{P_3} < 0$$

$$\Delta\mu_{60^\circ \rightarrow 45^\circ}^{P_1} = \Delta\mu_{I \rightarrow 45^\circ}^{P_1} - \Delta\mu_{I \rightarrow 60^\circ}^{P_1} < 0$$

причем

$$|\Delta\mu_{60^\circ \rightarrow 45^\circ}^{P_1}| > |\Delta\mu_{45^\circ \rightarrow 60^\circ}^{P_3}|$$

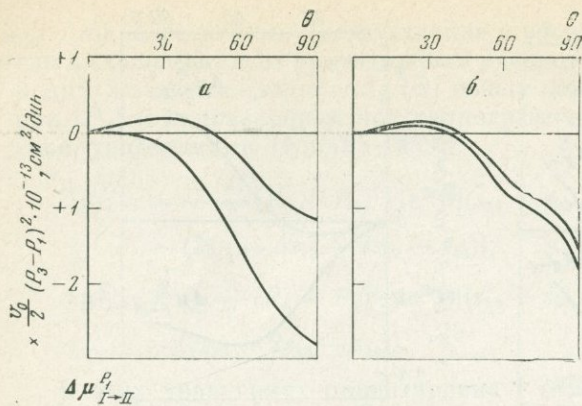


Рис. 11. Изменение свободной энергии при фазовом превращении между кристаллами α -кварца с разной кристаллографической ориентировкой.

a — при расчете использованы s_{ij} из Справочника... (1969); *б* — использованы s_{ij} из (Kamb, 1959)

и, следовательно, ориентировка с $\Theta = 45^\circ$ является относительно более устойчивой. Ориентировка с $\Theta = 60^\circ$ является абсолютно устойчивой в сравнении с ориентировками с углами $60^\circ < \Theta \leq 90^\circ$, а между зернами с почти взаимно перпендикулярной ориентировкой $\Theta = 0$, и $\Theta \simeq 85^\circ$ возможно непрерывное превращение, так как

$$\Delta\mu_{0 \rightarrow 85^\circ}^{P_3} < 0, \quad \Delta\mu_{85^\circ \rightarrow 0}^{P_1} < 0 \quad \text{и} \quad |\Delta\mu_{0 \rightarrow 85^\circ}^{P_3}| = |\Delta\mu_{85^\circ \rightarrow 0}^{P_1}|.$$

В целом наиболее устойчивы зерна, в которых оптическая ось наклонена примерно под углом 45° к направлению максимального давления P_3 .

Закономерности ориентировки будут иметь другой характер для высокотемпературной модификации кварца, β -кварца. Если воспользоваться значениями s_{ij} для 600°C (Справочник, 1969), то получим с помощью (43), (44) зависимости $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{I \rightarrow I'}^{P_1}$ (рис. 11, *a*), показывающие, что наиболее энергетически выгодны ориентировки зерен, в которых оптическая ось перпендикулярна к направлению максимального сжатия. Ориентировка с $\Theta \simeq 20 - 25^\circ$ может находиться в состоянии непрерывного превращения с ориентировкой I ($\Theta = 0$). Если воспользоваться теми же значениями s_{ij} , которые используются и у Камба (Kamb, 1959), то получим (рис. 11, *б*) зависимости от угла Θ для $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{I \rightarrow I'}^{P_1}$, близкие к предыдущим, с той лишь разницей, что ориентировки с $10^\circ \leq \Theta \leq 42^\circ$ менее всего устойчивы (устойчивость их даже меньше, чем ориентировка I ($\Theta = 0$), и, кроме того, здесь не реализуется «сложного» состояния. Однако, как и в первом случае, наиболее устойчивой ориентацией кристалла является та, при которой $\Theta = 90^\circ$, т. е. оптическая ось перпендикулярна к направлению P_3 .

В соответствии с вышесказанным при высокотемпературном метаморфизме ($T \geq 600^\circ \text{C}$) в условиях избыточного однонаправленного давления рекристаллизация зерен кварца должна вести к увеличению количества тех зерен, в которых оптическая ось перпендикулярна к направлению избыточного давления. При охлаждении когерентный переход $\beta \rightarrow \alpha$ -кварц приведет к тому, что зерна низкотемпературного кварца будут иметь, в общем невыгодную для себя ориентировку, и при достаточной продолжительности времени она может приблизиться к более устойчивой, в которой преобладают зерна с $\Theta \simeq 45^\circ$, а при относительно быстром охлаждении прежняя ориентировка может сохраниться.

Движущая сила процесса, ведущего к перекристаллизации зерен в условиях негидростатического стресса, крайне мала (она пропорциональна разности потенциалов $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_3}$). Поэтому многие исследователи (Флинн, 1967) не склонны приписывать ей большого петрологического значения и объясняют возникновение в породах ориентированных структур другими причинами. Экспериментальные исследования, по-видимому, пока еще не дают однозначного доказательства того, что именно процесс рекристаллизации

является причиной образования ориентированных структур (Делицин, 1962; Raleigh, 1965₁). В этом смысле характерны опыты, проведенные нами совместно с Ю. И. Гончаровым, И. П. Хаджи и В. С. Коваленко (1973). В этих опытах моделирование процесса образования резко анизотропных минералов в негидростатических условиях осуществлялось одноосным сжатием поршнями таблетки в тонкостенном цилиндре (способ Адамса — Никольсона). Вещество представляло собой смесь MgO , MgF_2 , NaF и аморфного кремнезема, отвечающую фтор-рихтериту. Осевые давления поршней от 1200 до 3000 $кг/см^2$, боковые давления (оказываемые стенкой цилиндра на таблетку) — от 640 до 950 $кг/см^2$, температуры опытов — от 600 до 750° С, продолжительность — от 16 до 47 часов. В процессе опыта образовались минералы: кварц, фторамфибол, фтортальк и слюдястый силикат состава $NaMg_3[Si_4O_{10}](F, O)_2$. Электронно-микроскопический анализ показал, что минералы большей частью группируются в виде тонких чередующихся полосок и линз, ориентированных нормально к осевому давлению. Пластическое течение (расплющивание) таблетки идет интенсивно в начальной стадии опыта (12 часов), а далее резко замедляется. Призматические кристаллы фторамфибола и в определенной мере пластинки фторталька ориентируются большей частью перпендикулярно к осевому давлению во время второй, заключительной стадии опыта. Этот факт как будто дает основание предполагать, что, возможно, движущей силой процесса ориентировки является именно кристаллизация, однако, конечно, не исключено действие и других механизмов, например, трансляционного скольжения, вращения зерен и других, эффективность которых может быть более значительной. В связи с этим следует указать на экспериментальную работу Кларка (Clark, 1969), в которой предпочтительная ориентировка в каолиновых глинах достигалась в условиях пластического течения при сдвиговой деформации и одноосном сжатии, причем степень ориентировки была тем выше, чем выше была степень деформации.

ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ПОРОВЫЙ ФЛЮИД

Эти превращения лежат в основе таких важных геохимических процессов, инкогерентных по своей сущности, как реакция с выделением летучего компонента (дегидратация, декарбонатизация и т. п.), растворение минералов поровым и жильным растворами, взаимодействие минералов с поровым расплавом и др.

В настоящее время многие исследователи вполне обоснованно допускают, что эти процессы совершаются в условиях неравенства давления на твердые фазы и флюид, а именно: давление на твердые фазы равно, например, литостатическому давлению вышележащих толщ или тектоническому давлению (P_s), а флюид может иметь либо произвольное давление (P_f), либо P_f функционально связано с P_s (McDonald, 1953; Томпсон, 1963), либо же принимают (Маракушев, 1968), что $P_f = \text{const}$. Рассматривается случай, когда $P_s > P_f$.

Термодинамические рассуждения, касающиеся этих процессов, строятся обычно на формальном приложении известных уравнений термодинамики систем с неравным давлением на твердые фазы и флюид, причём P_s считается гидростатическим (McDonald, 1953; Томпсон, 1963; Маракушев, 1968; Николаев, 1960). В соответствии с этими уравнениями при постоянной температуре существенно повышается (при достаточно больших P_s) равновесное давление летучего компонента в реакциях дегидратации и декарбонатизации, увеличивается растворимость, а также понижается температура плавления.

Однако более детально рассмотрены пористой структуры породы (Остапенко, 1968_{1,2}, 1969), когда разграничиваются участки непосредственного соприкосновения минеральных зерен и участки зерен, где последние соприкасаются с поровым флюидом (т. е. стенки пор), позволяет по-другому подойти к термодинамической оценке влияния избыточного давления P_s (являю-

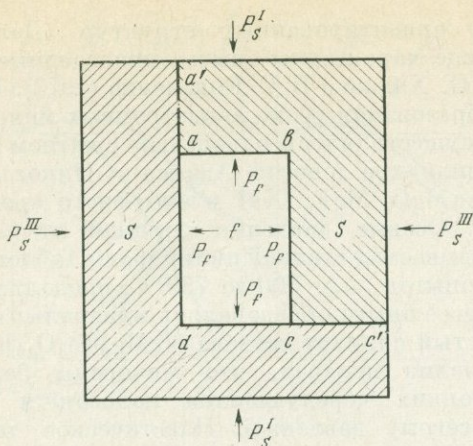


Рис. 12. Модель порового флюида (f) с давлением P_f , соприкасающегося с зернами минерала, к которым приложены избыточные давления P_s ($P_s^I, P_s^{II}, P_s^{III}$); $P_s > P_f$

щегося давлением типа «зерно на зерно») на вышеуказанные процессы. В соответствии с теорией локального химического потенциала и вышерассмотренными экспериментами с кристаллом NaCl, подтверждающими эту теорию, избыточное давление P_s , передаваемое на минеральные зерна в местах их соприкосновения друг с другом, будет сказываться очень мало на процессах, идущих на стенках пор или трещин, т. е. на границе твердое тело — флюид. Схематично участок, прилегающий к поре, показан на рис. 12. Избыточные давления $P_s^I, P_s^{II}, P_s^{III}$, превосходящие P_f , приведут лишь к незначительному изменению химического потенциала твердого тела на границе с флюидом (рис. 12, поверхность $abcd$), давление которого остается неизменным, на величину, практически равную упругой энергии кристалла:

$$\Delta\mu^{P_f} = \mu_2^{P_f} - \mu_1^{P_f} = (u_2 - t\eta_2 + P_f v_2) - (u_1 - t\eta_1 + P_f v_1) = \Delta u - t\Delta\eta + P_f \Delta v,$$

и если твердое тело является, например, карбонатом, то это приведет к весьма малому смещению равновесия (Остапенко, 1968, 1969). Надо отметить, что немногочисленные эксперименты, проведенные с целью установления смещения равновесия дегидратации и декарбонатизации в условиях $P_s > P_f$, не дают однозначного результата (Остапенко, 1968_{1,2}; Douglas, Goodman, 1957; Манихин, 1967; Иванов, 1970).

В участках непосредственного соприкосновения зерен (aa' и cc' на рис. 12) избыточные давления P_s вызовут существенное изменение химического потенциала на величину, практически равную $v_s P_s$ ($v_s P_s^{II}$ для участка aa' и $v_s P_s^I$ для участка cc'), однако здесь совершенно не выполняется условие, при котором летучий компонент или флюид не подвергался бы также этому давлению P_s . Участки непосредственного соприкосновения зерен являются в сущности закрытыми системами, не содержащими флюидной фазы как таковой. Конечно, нельзя отрицать возможность присутствия компонентов флюида на границе непосредственного соприкосновения сдавленных (давлением P_s) зерен. Однако при достаточно высоких температурах и значительных превышениях P_s над P_f , отвечающих геологическим условиям, вряд ли будет реальным предположение, что эти компоненты могут образовать нечто подобное по своим физическим свойствам флюидной (жидкой) пленке. Скорее всего в участках непосредственного контакта сдавленных зерен может находиться только небольшое число частиц флюида, которые прочно связываются с кристаллической решеткой адсорбционными силами.

Как известно, до настоящего времени многие исследователи считают реальным такой механизм уплотнения зерен, при котором в участках максимального давления происходит растворение, а в участках минимального давления — осаждение («принцип Рикке»). При этом обычно подразумевает-

ся существование пленочных флюидов, способных: а) находясь между плоскостями сдавливаемых зерен, передавать их давление друг на друга; б) выполнять роль растворителя и среды, в которой путем диффузии происходит перенос компонентов твердого тела. Однако в свете вышеуказанных соображений о свойствах флюидных компонентов на границе сдавленных зерен такой механизм кажется практически неосуществимым в геологических условиях¹. К такому же выводу можно прийти и на основании известных опытов по изучению кристаллизационного давления (Хаимов-Мальков, 1959₂, 1959₃). Из этих опытов следует, что величины кристаллизационного давления могут достигать не более нескольких десятков килограмм на квадратный сантиметр, после чего рост кристаллов прекращается. Следовательно, при таких давлениях слой раствора между сдавливаемыми твердыми поверхностями становится настолько тонким, что он уже практически не обеспечивает питания «закрытой» грани кристалла. Важно также отметить, что в опытах, демонстрирующих кристаллизационное давление, кристаллизация осуществлялась из водных растворов или расплава, т. е. достаточно плотных жидких сред. В природных же условиях диагенеза и метаморфизма давление на контакте сдавленных зерен составляет от сотен до нескольких тысяч, километров на квадратный сантиметр, а плотность порового флюида может быть существенно ниже единицы. Поэтому в таких условиях в большинстве случаев, по-видимому, невозможно представить существование между сдавливаемыми плоскостями кристаллических зерен тонких флюидных пленок, способных растворять вещество кристаллов и быть средой для его переноса и отложения. Более естественно объяснить уплощение минеральных зерен за счет пластической деформации (Магницкий, 1965; Флинн, 1967). Можно также предполагать действие эффекта зонк микродробления на границах зерен (Остапенко, 1968₂), причем этот эффект может проявиться как при процессах растворения, так и дегидратации и декарбонатизации, а также на самых начальных этапах плавления (Остапенко, Хитаров, 1970).

Явления дробления зерен и микродробления в местах соприкосновения за счет высоких контактных напряжений имеют место при диагенезе и начальных этапах метаморфизма, что подтверждается и экспериментами (Maxwell, 1960; Якушев, Шрейнер, 1968). Именно широким проявлением локальных микродроблений зерен минералов можно, на наш взгляд, объяснить наблюдающиеся в породах рекристаллизационные процессы (каемки регенерации), а также образование межзерновых сиололитовых швов (Остапенко, 1968₂).

В заключение отметим, что эксперименты по кристаллизационному давлению непосредственно указывают, насколько осторожно следует подходить к оценкам величин кристаллизационного давления в геологических условиях. Максимальные значения его, по-видимому, не могут превышать ~ 100 кг/см².

НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ИНКОГЕРЕНТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Наиболее обычным способом создания негидростатических условий в земной коре являются горизонтальные (тангенциальные) движения ее отдельных участков, ведущие к образованию геосинклиналей и складчатых сооружений, например, путем впаивания (Венинг Мейнец, 1959), гравитационного тектогенеза (Рыбин, 1970) и др. С этими движениями связаны горизонтальные напряжения, которые могут заметно превышать литостатическое давление и имеющие планетарный характер (Межвилк, 1969; Иванов, 1969). Как уже указывалось, в последнее время непосредственными замерами установлено

¹ А. И. Чердиченко (1964) указывал на такую трудность осуществления «принципа Рикке» в геологии, как практически полное отсутствие межзерновых пустот, куда могло бы переноситься растворенное вещество минерала.

существование горизонтальных сжимающих напряжений, часто в несколько раз превышающих литостатическое давление в соответствующей точке и имеющих тектоническую природу. При этом максимальное напряжение, будучи почти горизонтальным, ориентировано перпендикулярно складчатым и разрывным структурам. Наряду со сжатием коры имеет место и ее расширение (Бекк, 1961; Кудрявцев, 1969), так что области сжатия и расширения чередуются (Рыбин, 1971).

Существование горизонтальных тектонических напряжений делает вполне реальной предложенную Ф. Берчем (1957) схему расположения трех главных напряжений на некоторой глубине в земной коре: одно из трех напряжений является вертикальным и равно литостатическому давлению $\bar{\rho}gh$ ($\bar{\rho}$ — средняя плотность, h — глубина, g — ускорение силы тяжести), а остальные два находятся в горизонтальной плоскости.

Другим источником возникновения поля негидростатических напряжений и избыточных давлений в земной коре могут служить термоупругие напряжения (Смыслов, 1969). Термоупругие напряжения должны появляться за счет существования вертикальных и горизонтальных градиентов температур и обусловлены неравномерным тепловым расширением отдельных участков земной коры. Однако масштабы этого явления остаются неизвестными и проблематичными.

Помимо глобальных, или планетарных причин, приводящих к формированию поля негидростатических напряжений на значительных участках в земной коре, возможно и локальное проявление резко негидростатических условий, связанное с действием других факторов. Так, при контактовом метаморфизме в близповерхностных условиях избыточное одностороннее давление может возникнуть за счет давления интрузии на вмещающие породы (Питчер, 1967; Ревердатто, Слободский, 1969). Ориентировка максимального напряжения в этом случае может быть, очевидно, самой разнообразной.

В связи с широким проявлением неравносторонних деформаций в земной коре, обычно сопровождающих и процесс метаморфизма (Флинн, 1967; Реутин, 1969; Паталаха, 1970), возникает и весьма важный вопрос о существовании негидростатических напряжений при метаморфизме. Ряд исследователей (Берч, 1957; Флинн, 1967; Соболев, 1961; Семенов, 1963; Беляев, 1969 и др.) считают вполне реальным существование при метаморфизме резко выраженных негидростатических условий, при которых разность между максимальным и минимальным главными напряжениями может составлять несколько килобар, тогда как, по мнению других (Файф и др., 1962; Рутланд, 1967 и др.), разность между главными напряжениями может быть значительной только при начальных ступенях метаморфизма, а для метаморфизма высоких ступеней поле напряжений близко к гидростатическому.

Согласно принципам реологии (Рейнер, 1965) различают упругое, пластичное и вязкое поведение материалов, а также комбинацию этих свойств: вязко-упругое, вязко-пластичное, упруго-вязко-пластичное и др. Состояния с наиболее резко выраженными и постоянными во времени негидростатическими условиями получаются при упругих и пластических деформациях, причем максимальная разница между главными напряжениями равна удвоенному максимальному касательному напряжению, которое способно удерживать тело (Берч, 1957):

$$\sigma_{\max} - \sigma_{\min} = 2\tau_{\max}.$$

При вязко-пластической деформации (как называемая среда Бингама) разница между σ_{\max} и σ_{\min} меньше, чем при пластической деформации, а при упруго-вязкой деформации (среда Максвелла) хотя величина ($\sigma_{\max} - \sigma_{\min}$) и может достигать большого значения, однако при постоянной деформации она уменьшается (релаксирует) до нуля.

В зависимости от условий, в которых находится порода (температура, глубина, давление поровых флюидов, минеральный состав, скорость при-

ложения внешних сил и др.), ее механическое поведение при метаморфизме может быть как упруго-хрупким, так и пластичным, а также, возможно, и вязко-пластичным и упруго-вязким. Сторонники идеи слабой степени негидростатичности (Рутланд, 1967) считают, что силы, вызывающие деформацию пород во время метаморфизма, действуют настолько медленно, что при достаточно высоких температурах ($500-600^{\circ}\text{C}$ и выше) имеет место почти чисто вязкое течение пород и разность напряжений в значительной мере сrelаксирована. Однако другие исследователи (Флинн, 1967) склонны считать, что ползучесть пород при метаморфизме проходила в режиме отчетливо выраженной негидростатики, когда действия внешних сил существенно опережали релаксацию напряжений.

Трудно предполагать, что большинство пород, обладающих резко выраженными хрупкими свойствами при обычных условиях, будут вести себя подобно вязкой жидкости даже если малые силы действуют чрезвычайно медленно. Более реально предположение (Рейнер, 1947; Егер, 1961; Гутенберг, 1963), что поведение пород в земной коре в условиях медленных деформаций и достаточно высоких температур является вязко-пластичным (среда Бингама), когда в состоянии течения разность между σ_{\max} и σ_{\min} не может быть меньше некоторого определенного предела. Несомненно также, что в процессе интенсивного метаморфического преобразования важную роль могут играть и чисто пластические деформации (при достаточно больших величинах $\sigma_{\max} - \sigma_{\min}$), особенно если учесть, что время прогрессивного этапа метаморфизма существенно меньше времени погружения осадков (Файф, 1969) и тем более времени формирования геосинклинали. Основные складчатые движения, вызывающие интенсивные деформации, происходят в период перехода от общего погружения к общему поднятию и во время поднятия (Магницкий, 1965), когда наиболее интенсивно развивается прогрессивный метаморфизм.

Важным доводом в пользу длительного существования резко выраженных негидростатических условий в глубинных частях земной коры можно рассматривать так называемые корни гор. В. А. Магницкий (1965) указывает, что корни гор существуют десятки и даже сотни миллионов лет, при этом глубокие части коры (глубины $30-40$ км), находящиеся под горами, способны выдерживать при температуре $\sim 700^{\circ}\text{C}$ и выше столь длительное время избыточные (по сравнению с окружающими областями) напряжения того же порядка, что и прочности пород на скалывание при комнатной температуре, В. А. Магницкий (1965) вполне обоснованно заключает, что по своей реакции на медленные нагрузки глубинные слои земной коры не являются упруго-вязкой средой Максвелла, а сходны с так называемым стандартным линейным телом. В других работах стандартное тело называют обобщенным линейным телом. Важнейшей его особенностью является то, что в нем релаксация напряжений не идет до нуля, и даже при бесконечно медленном действии сил, когда скорость деформации и скорость роста напряжения исчезающе малы, напряжение пропорционально деформации

$$\sigma = E_{\infty} \cdot \varepsilon,$$

где E_{∞} — так называемый статический модуль (Магницкий, 1965).

Подводя итог сделанному обзору, необходимо отметить, что в целом проблему существования поля негидростатических напряжений при метаморфизме можно считать только поставленной, но еще далеко не решенной. Имеется мало сведений о реологических свойствах пород при условиях, близких к метаморфическим. Такие экспериментальные исследования, как изучение Хердом (Heard, 1963) ползучести джульского мрамора при высоком всестороннем давлении и при температурах до 500°C и различных скоростях деформации, единичны, а только такие исследования (крайне трудоемкие и сложные) могут дать нужную информацию о физико-механических свойствах пород. Другая столь же трудная сторона проблемы — это отсутствие данных о приложении сил, вызывающих негидростатические напряже-

ния, их величине, скорости приложения, длительности действия и др. Тем не менее возможность существования состояний с негидростатически напряженными твердыми фазами представляется вполне реальной даже для высоких ступеней метаморфизма, и поэтому анализ твердофазовых превращений в негидростатических условиях является актуальной задачей.

При оценке влияния избыточного давления на фазовые превращения большинство исследователей придерживается точки зрения, согласно которой превращение контролируется средним давлением (равным одной трети от суммы трех главных сжимающих напряжений), так что роль избыточного негидростатического давления состоит в усилении среднего давления (Рутланд, 1967). Такая точка зрения отвечает теории абсолютного потенциала и абсолютного равновесия, которая, как выше указывалось, применима только к когерентным переходам. В соответствии с выше рассмотренной теорией локального химического потенциала (и локального равновесия) условия абсолютной и относительной устойчивости одной из двух фаз при инкогерентном переходе первого рода определяются соотношением минимального P_{\min} и максимального P_{\max} сжимающего напряжения по отношению к давлению P на обычный PT -кривой равновесия двух фаз. Если P_{\min} и P_{\max} находятся в поле (на PT -диаграмме) какой-либо фазы, то эта фаза абсолютно устойчива, а при условии $P_{\min} < P < P_{\max}$ та или иная фаза относительно более устойчива, если величина $1/2 (P_{\min} + P_{\max})$ находится в поле устойчивости этой фазы. Таким образом, при общей оценке устойчивости той или иной фазы (как абсолютной, так и относительной) следует руководствоваться величиной, средней между минимальным и максимальным напряжением $1/2 (P_{\min} + P_{\max})$. В этом состоит чисто формальное, т. е. количественное, отличие данного подхода от точки зрения, согласно которой используется величина, средняя между минимальным, средним P_2 и максимальным напряжением $1/3 (P_{\min} + P_2 + P_{\max})$.

Обратимся к некоторым примерам. Колеман и Ли (Coleman, Lee, 1962) рассмотрели влияние избыточного негидростатического давления на равновесие кальцит \rightleftharpoons арагонит на больших глубинах (10—20 км) в условиях малого температурного градиента. Полагая, что при этом

$$P_{\max} - P_{\min} = 2\tau_{\max} = 6000 \text{ бар},$$

используя экспериментальные данные Джемисона, Кларка и Макдональда по равновесию кальцит \rightleftharpoons арагонит в гидростатических условиях и руководствуясь средним по трем давлениям, они получили следующие данные (см. таблицу).

Глубина, км	Литостатическое давление, бар	Температура, °C	Среднее давление $\bar{P} = \frac{P_{\min} + P_2 + P_{\max}}{3}$		Интервал давлений (по экспериментальным данным), в пределах которого возможен переход арагонит \rightleftharpoons кальцит, бар
			\bar{P}_1	\bar{P}_2	
10	2700	140	4700	6700	4700—5700
20	5500	290	7500	9500	7000—8000

При составлении этой таблицы принято, что минимальное давление P_{\min} равно литостатическому ($\bar{\rho}gh$), а максимальное P_{\max} равно $P_{\min} + 2\tau_{\max} = P_{\min} + 6000 \text{ бар}$. Далее предполагается, что промежуточное давление P_2 может равняться либо минимальному, либо максимальному давлению и, соответственно, получены величины среднего давления \bar{P}_1 и \bar{P}_2 . Как следует из таблицы, арагонит устойчив лишь при средних давлениях, существенно превышающих \bar{P}_1 .

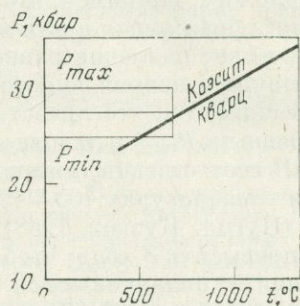
С позиции же теории локального равновесия необходимо руководствоваться величиной $1/2 (P_{\min} + P_{\max})$, которая для глубин 10 и 20 км равна, соответ-

венно, 5700 и 8500 бар, что однозначно свидетельствует об относительно большей устойчивости арагонита по сравнению с кальцитом.

При фазовых превращениях негидростатические напряжения могут быть значительными и при достаточно высоких температурах, если сами минеральные фазы имеют высокую механическую прочность. Так, для системы кварц-коэзит в интервале температур 550—1000° С будет вполне реальным допускать существование разности между максимальным и минимальным напряжением порядка нескольких килобар, например, 5 кбар (Ito, 1966). На рис. 13 приведена P - T -кривая равновесия кварц-коэзит по Бойду и Ингленду (Boyd, England, 1960) и нанесены P_{\min} и P_{\max} , причем $P_{\min} - P_{\max} = 5$ кбар. Поскольку точка, отвечающая $1/2 (P_{\min} + P_{\max})$, находится в поле

Рис. 13. Пример относительно более устойчивого состояния коэзита в сравнении с кварцем

$P_{\min} = 25$ кбар; $P_{\max} = 30$ кбар;
 $P_{\max} - P_{\min} = 5$ кбар; точка $1/2$
 $(P_{\max} + P_{\min}) = 27,5$ кбар нахо-
 дится в поле коэзита



коэзита, то случай, показанный на рис. 13, отвечает относительно более устойчивому состоянию коэзита.

В настоящее время многие исследователи объясняют образование некоторых важных метаморфических минералов высокого давления — кианита, жадеита и других, действием избыточных направленных давлений. Геологические данные неопровержимо свидетельствуют, что и кианит и жадеит часто образуются на небольших глубинах, так что величина литостатического давления оказывается недостаточной для их образования и приходится привлекать концепцию избыточного давления за счет тектонических движений или других причин. По мнению большинства исследователей, как выше уже указывалось, избыточные давления при метаморфизме носят негидростатический, направленный характер, однако некоторые авторы (Рутланд, 1967; Наумов, 1969) склонны считать, что избыточное давление близко к гидростатическому, т. е. разность ($P_{\max} - P_{\min}$) мала. В связи с этим необходимо отметить, что поскольку источником избыточного давления на той или иной глубине в земной коре являются направленные силы, то избыточное давление в своей основе всегда должно быть негидростатическим и только реологические условия деформации могут привести к созданию в отдельных участках гидростатической обстановки. Что же касается таких минералов, как кианит и жадеит, то в условиях регионального метаморфизма они образуются обычно при довольно невысоких температурах, порядка 400—500° С (Рутланд, 1967). При таких температурах силикатные породы проявляют еще достаточно сильные «хрупкие» свойства, и поэтому возникновение длительно существующих состояний с негидростатическими напряжениями, когда разница между P_{\max} и P_{\min} может достигать нескольких килобар, представляется вполне реальным. Даже сравнительно кратковременное¹ существование негидростатических условий может сыграть свою роль при фазовых превращениях, так при температурах $\sim 500^\circ$ С скорости реакций согласно экспериментальным данным достаточно велики. Кроме того, заметное каталитическое действие оказывают сами сдвиговые пластические деформации (Dachille, Roy 1961), что также ускоряет фазовые превращения.

¹ Кратковременные условия негидростатики могут возникнуть и в расплавах. М. А. Гневущев (1969), например, предполагает, что при кристаллизации алмаза и пирропа из расплавов имели место неравносторонние давления.

Колебание режима негидростатических условий при метаморфизме может стать причиной того, что направление фазового перехода может меняться и притом не один раз. Наблюдающееся иногда совместное нахождение андалузита, кианита и силлиманита в сильно деформированных метаморфических породах, возможно, в некоторых случаях и вызвано пульсацией режима негидростатики.

Установленное выше положение, согласно которому устойчивость фазы (как абсолютная, так и относительная) определяется соотношением между P_{\min} и P_{\max} , с одной стороны, и давлением P в условиях гидростатического равновесия (которое находится из экспериментальной PT -кривой), с другой, — может быть иногда использовано для оценки избыточного направленного давления. Предположим, например, что специальными исследованиями установлено, что кианит образовался при температурах $400-450^\circ\text{C}$ на глубине 15 км , т. е. литостатическое давление равно $\sim 4\text{ кбар}$. Будем считать, что до приложения избыточного направленного давления состояние породы было квазигидростатическим, так что литостатическое давление будет, очевидно, минимальным (равным P_{\min}) в условиях возникшего негидростатического поля напряжений. В соответствии, например, с PT -кривой равновесия кианит — андалузит при температурах $400-450^\circ\text{C}$ равновесное давление P составляет около 6 кбар (Пугин, Кусков, 1968). Следовательно, максимальное давление P_{\max} должно превысить 8 кбар , чтобы кианит был относительно более устойчив в сравнении с андалузитом и имело место превращение андалузит \rightarrow кианит. При этом точка $1/2 (P_{\min} + P_{\max})$ должна попасть в поле кианита.

Фазовые превращения в ряде минералов происходят по типу, приближающемуся к инкогерентным фазовым переходам второго рода. Это относится, по-видимому, и к таким минералам как орто- и клиноэнстатит, волластонит и псевдоволластонит, орто- и клиноферросилит и др. Выше было показано на примере изотропных тел, что сдвиговое напряжение всегда смещает равновесие в сторону более жестких фаз. Если допустить, что в перечисленных парах минералов более жесткими являются клиноэнстатит, волластонит, клиноферросилит (мольные объемы их меньше, хотя и на крайне незначительную величину), то тогда эти минералы будут более устойчивы в условиях негидростатического напряжения.

ВЫВОДЫ

1. Геотектонические, геофизические и петрологические данные свидетельствуют о возможности длительного существования в земной коре состояний с негидростатически напряженными твердыми фазами.

2. В основе термодинамического анализа широкой группы инкогерентных фазовых превращений в условиях негидростатики должна лежать теория локального химического потенциала, согласующаяся с теорией Гиббса, о равновесии твердого тела с флюидом. Справедливость этой теории доказывается как теоретически, так и экспериментально.

3. Последовательное приложение теории локального химического потенциала к инкогерентным фазовым переходам первого и второго рода, к процессам рекристаллизации выявляет весьма существенные особенности этих превращений в условиях негидростатики. Использование этой теории позволяет также достаточно строго оценить некоторые важные геохимические процессы (реакции диссоциации с выделением летучих компонентов H_2O , CO , растворение, плавление), протекающие в условиях неравного давления на твердые фазы (минералы) и флюид.

ЛИТЕРАТУРА

- Беликов Б. П., Александров К. С., Рыжова Т. В. Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. Изд-во «Наука», 1970.
- Беляев Г. М. Роль давления и механических напряжений в процессах анатектического и реоморфического гранитообразования. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Берч Ф. Физика земной коры. — В кн. «Земная кора». ИЛ, 1957.
- Булин Н. К. О современном состоянии верхних участков консолидированной земной коры. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Бюржер М. Дж. Фазовые переходы. — Кристаллография, 1971, 6, 16.
- Венинг Мейнец Ф. А. Пластическое впаивание земной коры. — В кн. «Земная кора». ИЛ, 1959.
- Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М. — Л., Техтеориздат, 1950.
- Гневушев И. А. О влиянии ориентированного давления на форму кристаллов алмаза. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы», Л., 1969.
- Гутенберг Б. Физика земных недр. ИЛ, 1963.
- Делицын И. С. Оптическая ориентировка искусственного кварцевого тектонита. — Докл. АН СССР, 1962, 146, № 4.
- Егер Дж. К. Упругость, прочность и текучесть. Машгиз, 1961.
- Иванов Б. А. Ориентировка напряжений и движения блоков земной коры на контакте континентов и северной части Тихого океана. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Иванов И. П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. Изд-во АН СССР, 1970.
- Качанов Л. М. Основы теории пластичности. Изд-во «Наука», 1969.
- Кудрявцев В. Е. Радиальные поднятия как одна из вероятных причин возникновения растагивающих напряжений в земной коре. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. Изд-во «Наука», 1965.
- Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика Земли. Изд-во «Недра», 1965.
- Манихин В. И. Влияние давления на равновесие в системах минералов мирабилит — тенардит и гипс — ангидрит. Ростовский ун-т, 1967.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. Изд-во «Мир», 1967.
- Межевиак А. А. Зависимость дислокаций на Сибирской платформе от планетарных напряжений. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Наумов В. П. Об избыточном давлении при метаморфизме. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Николаев В. А. О петрогенетическом значении процессов при неравном давлении на фазы природных систем. — В кн. «Метаморфизм и связь с ним полезных ископаемых». М., 1960.
- Остапенко Г. Т. 1. О влиянии литостатического давления на метаморфические реакции дегидратации и декарбонатизации. — Геохимия, 1968, № 11.
- Остапенко Г. Т. 2. Рекристаллизация минералов в условиях стресса. — Геохимия, 1968, № 2.
- Остапенко Г. Т. Метаморфические реакции с выделением летучего компонента в условиях давления нагрузки (по поводу критики А. А. Маракушева и В. В. Федькина «К термодинамике процессов карбонатизации»). — Геохимия, 1969, № 12.
- Остапенко Г. Т. 1. О химическом равновесии упругодеформированного твердого тела с флюидом. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. 2. Изд-во «Наука», 1970.
- Остапенко Г. Т. 2. Химический потенциал твердого тела в условиях негидростатического напряжения и фазовые равновесия. — Геохимия, 1970, № 5.
- Остапенко Г. Т. К термодинамике фазовых переходов первого рода в условиях негидростатического напряжения. — Геохимия, 1971, № 10.
- Остапенко Г. Т., Гончаров Ю. И., Хаджи И. П., Коваленко В. С. Экспериментальное моделирование процесса минералообразования в условиях пластического течения при негидростатическом напряжении. — Докл. АН СССР, 1973 210, № 6.
- Остапенко Г. Т., Ковалевский А. Н., Хитаров Н. И. Экспериментальная проверка теории «абсолютного» химического потенциала негидростатически напряженного твердого тела. — Докл. АН СССР, 1972, 203, № 2.
- Остапенко Г. Т., Хитаров Н. И. О механизме возникновения гранитного расплава при процессах гранитизации песчано-сланцевых пород. — В кн. «Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии». Л., изд-во «Наука», 1970.
- Паталаха Е. И. Механизм возникновения структур течения в зонах смятия. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1970.

- Питчер У. С. Полиморфные модификации силиката алюминия. — В кн. «Природа метаморфизма». Изд-во «Мир», 1967.
- Пугин В. А., Кусков О. Л. $P - T$ равновесия в системе $Al_2O_3 - SiO_2$ по термодинамическим данным. — Геохимия, 1968, № 8.
- Реввердатто В. В., Слободский Р. М. Метаморфизм пород в связи с интрузивным магматизмом при повышенных давлениях. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Рейнер М. Десять лекций по теоретической геологии. М.—Л., ОГИЗ, 1947.
- Рейнер М. Геология. Изд-во «Наука», 1965.
- Рейтин Ю. В. Типы деформаций и метаморфизма в ходе развития долгоживущего разлома в Алданском районе. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Рутланд Р. У. Избыточное тектоническое давление. — В кн. «Природа метаморфизма». Изд-во «Мир», 1967.
- Рыбин А. И. Теория глубинного гравитационного тектогенеза. — Докл. АН СССР, 1970, 195, № 4.
- Рыбин А. И. Причины движения земной коры. По поводу статьи П. Н. Кропоткина «Проблема дрейфа» материков (мобилизма). — Изв. АН СССР, Физика Земли, 1971, № 8.
- Семеновко Н. П. Метаморфизм подвижных зон. Киев, «Наукова думка», 1963.
- Смыслов А. А. Термоупругие напряжения, их эволюция и роль в геологическом развитии земной коры. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Соболев В. С. Об условиях минералообразования при ориентированном давлении. — Мпн. сб. Львовск. геол. об-ва, 1957, № 11.
- Соболев В. С. О давлении при процессах метаморфизма. — В кн. «Физико-химические проблемы формирования пород и руд», т. 1, Изд-во АН СССР, 1961.
- Соболев В. С., Хлестов В. В., Кеппежинская К. Б. Об использовании ориентировки кварца для оценки температур минералообразования. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 6.
- Справочник физических констант горных пород. Под редакцией С. Кларка. Изд-во «Мир», 1969.
- Тернер Ф., Ферхуген Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород. ИЛ, 1961.
- Томпсон Дж. Б., мл. Термодинамические основы теории минеральных фаций. — В кн. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». ИЛ, 1963.
- Турчанинов И. А., Марков Г. А., Иванов В. И. Закономерности распределения тектонических напряжений по данным непосредственных измерений в горных выработках. — В кн. «Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы». Л., 1969.
- Файф В. С. Метод петрологии. — В кн. «Проблемы геологии и генетической минералогии», т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Файф В. С., Тернер Ф. Дж., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.
- Флинн Д. Деформация при метаморфизме. — В кн. «Природа метаморфизма». Изд-во «Мир», 1967.
- Хаимов-Мальков В. Я. 1. К термодинамике кристаллизационного давления. — В кн. «Рост кристаллов», т. 2. Изд-во АН СССР, 1959.
- Хаимов-Мальков В. Я. 2. Условия роста кристаллов, сопровождающихся макропрепятствием. — В кн. «Рост кристаллов», т. 2. Изд-во АН СССР, 1959.
- Хаимов-Мальков В. Я. 3. К вопросу экспериментального определения величины кристаллизационного давления. — В кн. «Рост кристаллов», т. 2, Изд-во АН СССР, 1959.
- Хлестов В. В. Значение неравносторонних давлений при метаморфизме. — В кн.: «Проблемы петрологии и генетической минералогии», т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Чередниченко А. И. Тектонофизические условия минеральных преобразований в твердых горных породах. Киев, «Наукова думка», 1964.
- Якушев В. П., Шрейнер Л. А. Прочность каркаса пористых кварцевых песчаных коллекторов нефти и газа в условиях всестороннего сжатия. — В кн. «Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры». Изд-во «Наука», 1968.
- Beck A. E. Energy requirements of an expanding Earth. — J. Geophys. Research, 1961, 66, N 5.
- Boyd F. R., England J. L. The quartz-coesite Transition. — J. Geophys. Research., 1960, 65.
- Bridgman P. W. On the effect of general mechanical stress on the temperature of transition of two phases with a discussion of plasticity. — Phys. Rev., 1915, 7, N 2.
- Clarc B. R. Mechanical development of preferred orientations in clays. — Trans. Amer. Geophys. Union., 1969, 50, N 4.
- Coe R. S. The thermodynamic effect of shear stress on the ortho-clino inversion in enstatite and other coherent phase transition characterized by finite simple shear. — Contr. Min. Petrol., 1970, 26, N 3.
- Coe R. S., Paterson M. S. The $\alpha - \beta$ inversion in Quartz: a coherent phase transition under nonhydrostatic stress. — J. Geophys. Research., 1969, 74, N 20.
- Coleman R. G., Lee D. E. Metamorphic aragonite in the glaucophane schists of Cazadero, California. — Amer. J. Sci., 1962, 260, N 8.

- Dachille F., Roy R.* Influence of displacive shearing stresses on the kinetics of reconstructive transformations affected by pressure in the range 0—100000 bars.— Amsterdam. Proc. Int. Symp. React. Sol., 1961, 4.
- Douglas G. V., Goodman N. R.* The deposition of gypsum and anhydrite.— Econ. Geol., 1957, 52, N 7.
- Goranson R. W.* Thermodynamic relation in multi-component system.— Carnegie Inst. Washington publication, 1930, 408.
- Goranson R. W.* «Flow» in stressed solids: an interpretation.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1940, 51, N 1.
- Griggs D. T., Turner F. J., Heard H. C.* Deformation of rocks at 500 to 880° C.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1960, 79.
- Hast N.* The state of stresses in the upper part of the earth's crust.— Eng. Geol., 1967, 2, N 1.
- Heard H. C.* Effect of large changes in strain rate in the experimental deformation of Yule marble.— J. Geol., 1963, 71.
- Hoffer A.* Discussion of paper by W. B. Kamb «Thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids».— J. Geophys. Res., 1961, 66, N 8.
- Ida Y.* Thermodynamics of nonhydrostatically stressed solids involving finite strain.— J. Geophys. Research., 1969, 74, N 12.
- Ito K.* Thermodynamics of nonhydrostatically stressed solids with geologic applications— J. Faculty Sci., Univ. Tokyo, 1966, 16.
- Kamb W. B.* Theory of preferred crystal orientation developed by crystallization under stress.— J. Geol., 1959, 67, N 2.
- Kamb W. B.* 1. The thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids.— J. Geophys. Research., 1961, 66, N 1.
- Kamb W. B.* 2. Author's reply to discussion of the paper «The thermodynamically stressed solids».— J. Geophys. Res., 1961, 66, N 11.
- Kumazawa M.* A note on the thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids.— J. Geophys. Res., 1961, 66, N 11.
- Kumazawa M. A.* A fundamental thermodynamic theory on nonhydrostatic field and the stability of mineral orientation and phase equilibrium.— J. Earth. Sci., Nagoya Univ., 1963, 11, N 2.
- Maxwell J. C.* Experiments on compaction and cementation of sand. Rock Deformation (a Symposium).— Geol. Soc. Amer. Mem., 1960, 79.
- McDonald G. J. F.* Anhydrite-Gypsum equilibrium relations.— Amer. J. Sci., 1953, 251.
- McDonald G. J. F.* Thermodynamics of solids under non-hydrostatic stress with geologic application.— Amer. J. Sci., 1957, 255.
- McDonald G. J. F.* Orientation of anisotropic minerals in a stressed field.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1960, 79.
- McLellan A. G.* A thermodynamical theory of systems under nonhydrostatic stresses.— J. Geophys. Res., 1966, 71, N 18.
- McLellan A. G.* The chemical potential in thermodynamic system under nonhydrostatic stresses.— Proc. Roy. Soc. Amer., 1968, 307, N 1488.
- Raleigh B. C.* Crystallization and recrystallization of quartz in a simple piston — cylindre device.— J. Geol., 1965, 73, N 2.
- Raleigh B. C.* 1. Glide mechanisms in experimentally deformed minerals.— Science, 1965, 150.
- Raleigh B. C.* 2. Plastic deformation of upper mantle silicate minerals.— Geophys. J., 1967, 14, N 1—4.
- Riecke E.* Über das Gleichgewicht zwischen einem festen homogen deformierten Körper und einer flüssigen Phase insbesondere über die Depression des Schmelzpunktes durch einseitige Spannung.— Annal. Phys. Chem., 1895, 54.
- Riecker R. E., Roone T. P.* Deformation and polymorphism of enstatite under shear stress.— Geol. Soc. Amer. Bull., 1967, 78, N 8.
- Smith J. V.* Crystal structure and stability of the MgSiO₃ polymorphes; physical properties and phase relations of Mg, Fe pyroxenes.— Min. Soc. Amer. Spec. Paper., 1969, 2, N 1.
- Thomas L. A., Wooster W. A.* Piezocrescence — the growth of Dauphine twinning in quartz under stress.— Proc. Roy. Soc. Amer., 1951, 208, N 1092.
- Verhoogen J.* The chemical potential of stressed solid.— Amer. Geophys. Union., Trans, 1951, 32, N 2.
- Williamson E. D.* The effect of strain of solids on heterogeneous equilibrium.— Phys. Rev., 1917, 10, N 3.

РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ КИАНИТОМ, СИЛЛИМАНИТОМ И АНДАЛУЗИТОМ

В. А. ПУГИН

Минералы — кианит, силлиманит и андалузит, являясь полиморфными разновидностями состава Al_2SiO_5 , рассматриваются в геологической практике как геобарометры и геотермометры природных процессов регионального и контактного метаморфизма. С помощью экспериментально установленных или рассчитанных из термодинамических данных $P - T$ диаграмм равновесий между кианитом, силлиманитом и андалузитом, указывающих на условия их образования, петрологами дается оценка условиям формирования тех или иных метаморфических толщ, содержащих эти минералы. Одну из таких оценок можно найти в работе, которая была выполнена нами совместно с Н. И. Хатаровым путем анализа минеральных парагенезисов метаморфической свиты кейв Кольского п-ва (Пугин, Хитаров, 1968₂). Следует, однако, отметить, что большое количество исследований, проведенных с целью установления истинных равновесий между указанными минеральными фазами, не однозначны в своих определениях $P - T$ условий этих равновесий. Поэтому, определение условий формирования тех или иных метаморфических толщ будет находиться в прямой зависимости от надежности установления указанных равновесий в том или ином исследовании. Произвольный выбор и использование петрологом одной из установленных $P - T$ диаграмм системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ связан с риском ошибочного определения $P - T$ условий формирования исследуемых метаморфических образований, содержащих указанные минералы.

Здесь нет необходимости детально перечислять каждую из выполненных работ по установлению равновесий прямым экспериментальным моделированием или термодинамическими расчетами. Суммарное изложение многочисленных исследований этой системы можно найти в работах В. А. Пугина, Н. И. Хитарова (1968₁), E-an Zen (1969), Hariya, Dollase, Kennedy (1969). Следует отметить, что анализ всей суммы работ, проведенных при установлении равновесий в указанной системе устанавливает два прямо противоположных факта. Первый указывает на то, что кианит, минерал с самой высокой плотностью среди минералов группы Al_2SiO_5 является стабильной фазой только при давлениях выше атмосферного. Этот факт установлен изучением равновесий между кианитом, силлиманитом и андалузитом путем твердофазных реакций при синтезе из окислов и прямым превращением самих минералов в условиях высоких давлений и температур без присутствия и участия жидкой или парообразной фазы воды. Результатом же исследования равновесий в присутствии жидкой фазы явилось установление факта стабильного существования кианита в атмосферных условиях.

Вся сумма экспериментальных и термодинамических исследований системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при высоких давлениях и температурах может быть выражена на четырех диаграммах (рис. 1, а, б, в, г). На диаграммах, кроме равновесий между кианитом, силлиманитом и андалузитом, показаны также равновесия этих минералов с муллитом и кварцем, которые образуются при разложении минералов группы Al_2SiO_5 по реакции: $3 \text{Al}_2\text{SiO}_5 = 3 \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$. Кроме того, на рисунках пунктиром показаны метастабильные продолжения равновесий андалузит — силлиманит, силлиманит — кианит и андалузит — кианит. Из приведенных рисунков видно, что равновесие

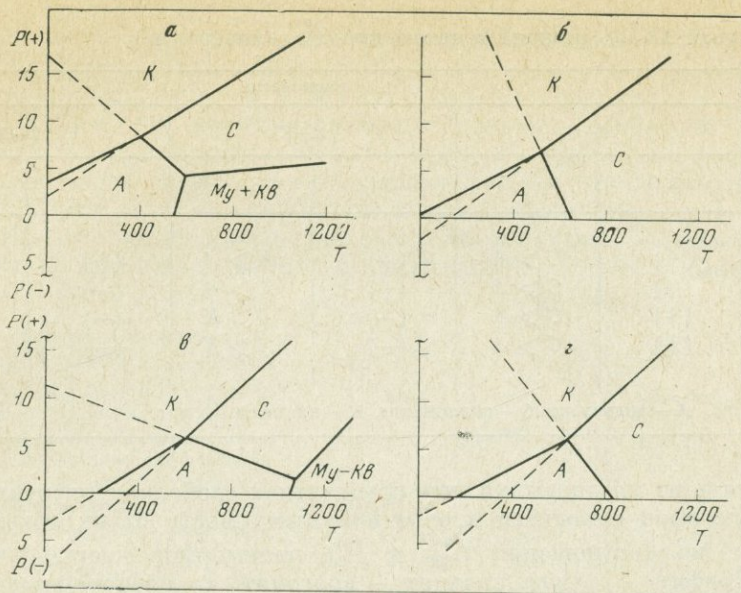


Рис. 1. $P - T$ диаграммы фазовых равновесий между кyanитом, силлиманитом, андалузитом и муллитом + кварц по экспериментальным данным

a — по данным Хитарова и др. (1963); $б$ — по данным Пугина и Хитарова (1968); $в$ — по данным Холма и Клеппа (Holm, Kleppa, 1965); $г$ — по данным Ричардсона и др. (Richardson et al., 1969); A — андалузит, C — силлиманит; K — кyanит, $Mu + Kv$ — муллит + кварц

андалузит — силлиманит, имея отрицательный угол наклона во всех четырех случаях пересекается с осью давлений в положительной области значений давлений. В то же время равновесные границы андалузит — кyanит и силлиманит — кyanит могут пересекаться с осью давлений как в положительной, так и в отрицательной областях их значений. В точках пересечения стабильных и метастабильных равновесий с осью давлений при $25^\circ C$ легко определить знак ΔC_{298}^0 реакций по уравнению:

$$\Delta G_{298}^0 = - \Delta V_{298}^0 \int_1^p dp.$$

Знак ΔV рассчитывается из данных по объемам этих минералов, которые достоверно известны (Skinner et al., 1961), а знак dp принимается из диаграмм (см. рис. 1) в зависимости от пересечения равновесий с осью давлений в положительной или отрицательной областях их значений. Определив знак реакций, не сложно показать отношение G_{298}^0 минералов кyanита, силлиманита и андалузита. В таблице показаны знаки реакций и отношение стандартных энергий образования указанных минералов. Как видно из данных таблицы, знак реакций андалузит — кyanит и силлиманит — кyanит может быть как положительным, так и отрицательным. Знак реакции андалузит — силлиманит всегда положительный. Вероятная свободная энергия образования минералов кyanита, силлиманита и андалузита, исходя из четырех типов строения диаграмм, может быть выражена в следующих трех отношениях:

- I вариант — $G_K > G_C > G_A$ (см. рис. 1, a);
- II вариант — $G_C > G_K > G_A$ (см. рис. 1, $б$);
- III вариант — $G_C > G_A > G_K$ (см. рис. 1, $в, г$).

Таблица 1

Равновесия, знак ΔG_{298}^0 реакций и отношение G_{298}^0 минералов

Диаграмма	Равновесие					
	А—С		А—К		С—К	
	ΔG	$G_A : G_C$	ΔC	$G_A : G_K$	ΔG	$G_K : G_C$
Рис. 1, а	(+)	$C > A$	(+)	$K > A$	(+)	$K > C$
Рис. 1, б	(+)	$C > A$	(+)	$K > A$	(-)	$C > K$
Рис. 1, в	(+)	$C > A$	(-)	$A > K$	(-)	$C > K$
Рис. 1, г	(+)	$C > A$	(-)	$A > K$	(-)	$C > K$

Примечание. А — андалузит, С — силлиманит, К — кианит.

Если исходить из предпосылки, что стандартная свободная энергия образования полиморфов находится в обратной зависимости от их объемов, как это следует из соотношения G_{298}^0 и V_{298}^0 полиморфов кварц — коесит — стишовит, графит — алмаз, кальцит — арагонит, то следует признать, что отношение значений свободной энергии образования минералов группы Al_2SiO_5 должно подчиняться отношению I варианта, так как $G_K > G_C > G_A$, $V_K < V_C < V_A$.

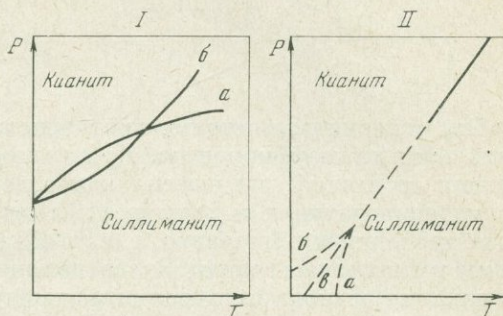
Соотношение G_{298}^0 минералов кианита, силлиманита и андалузита в I варианте указывает на то, что кианит является фазой, метастабильной в атмосферных условиях, отражая строение $P - T$ диаграммы (см. рис. 1, а), установленной исследованием твердофазовых реакций и превращений в этой системе Н. И. Хитаровым и В. А. Пугиным и др. (Хитаров и др., 1963). Однако вероятность единственно возможного варианта соотношений свободных энергий образования полиморфов в зависимости от их объемов должна быть доказана более строго. Это можно сделать только путем тщательного изучения термодинамических свойств этих минералов или путем установления истинных равновесий между ними в значительном, а не узком диапазоне температур и давлений. Определение равновесий в одной точке и их экстраполяции с использованием термодинамически рассчитанных определений вообще не является надежным методом из-за отсутствия корректно определенных некоторых термохимических свойств этих минералов. К наиболее важным и наиболее трудно устанавливаемым термохимическим свойствам относятся энтропия, энтальпия и свободная энергия образования минералов. Теплоемкость кианита, силлиманита и андалузита определялась и рассчитывалась несколько раз разными методами и авторами. В настоящее время можно утверждать значительную достоверность этих определений, так как все они отличаются друг от друга в пределах ошибок методов определений (Pankratz, Kelley, 1964; Леонидов, 1965; Кусков, Хитаров, 1969; Топор и др., 1972). Что же касается значений энтропии кианита, силлиманита и андалузита, то она определялась только однажды Тоддом (Todd, 1950). Используя эти значения энтропии, авторы работы по определению энтальпии кианита и силлиманита Андерсон и Клеппа (Anderson, Kleppa, 1969) пришли к выводу, что энтропия силлиманита определена недостаточно точно. Ошибка в определении, по их мнению, могла возникнуть из-за использования Тоддомом недостаточно чистых препаратов силлиманита, загрязненных окислами железа. Однако главная причина ошибки при определении энтропии силлиманита связывается с возможностью замещения в структуре части атомов кремния на алюминий, которое происходит в условиях перехода от порядка к беспорядку. В связи с этим следует заметить, что подобные замещения, по-видимому, могут иметь место также в структуре кианита и анда-

лузита. На возможную ошибку в определении энтропии кианита указано в работе Вальдбаума (Waldbaum, 1965).

Сама постановка вопроса о точности определения энтропии указанных минералов ставит под сомнение надежность величин свободной энергии образования и энтальпии этих минералов после их приведения расчетным путем с использованием энтропии к стандартным значениям при температуре $298,16^\circ \text{K}$. Кроме того, прямые определения значений энтальпии и свободной энергии образования не однозначны от случая к случаю. Дважды определенные значения энтальпии кианита и силлиманита Холмом и Клеппа (Holm,

Рис. 2. Диаграммы-схемы равновесия силлиманит — кианит

I. a — кривая равновесия с учетом только α ; *b* — кривая равновесия с учетом α и β ; *II*. Сплошная линия — экспериментально определенное равновесие. Пунктир — экстраполяция экспериментальных результатов по данным термодинамических расчетов; *a* — с учетом только α , *b* — с учетом α и β , *в* — без учета α и β



Клеппа, 1966) и Андерсоном и Клеппа (Anderson, Клеппа, 1969) демонстрируют значительные расхождения в этих определениях. Прямые calorиметрические определения свободной энергии образования кианита, силлиманита и андалузита, выполненные Вейлом (Weill, 1966) в значительной степени отличаются от рассчитанных из энтальпии. В связи с необходимостью точного определения термодинамических свойств следует отметить, что разница в значениях ΔG_T только на $0,1 \text{ ккал/моль}$ приводит при расчете к смещению равновесий более чем на $100\text{--}160^\circ \text{C}$, а по давлению до нескольких килобар (Пугин, Кусков, 1968; Richardson et al., 1969). Неплохо согласуются между собой определения свободной энергии образования андалузита и кианита, полученные и рассчитанные по данным растворимости в воде этих минералов при различных P и T (Остапенко, Арапова, 1971; Brown, Fyfe, 1971).

Из других важных свойств минералов группы Al_2SiO_5 являются коэффициенты термического расширения (α) и сжимаемость (β). В расчетных вариантах диаграмм зачастую пренебрегают использованием этих величин, полагая, что они оказывают незначительное влияние на ход расчета. Однако использование коэффициентов сжимаемости и расширения позволило по-новому представить поведение равновесных границ в условиях повышающихся давлений и температур. Брайц и др. (Brace et al., 1969), определив сжимаемость кианита, силлиманита и андалузита, показали, что угол наклона (dP/dT) равновесной границы силлиманит — кианит с учетом сжимаемости и термического расширения изменяется от $21,2 \text{ бар/}^\circ\text{C}$ при 25°C до $22,4 \text{ бар/}^\circ\text{C}$ при температуре $1000\text{--}1500^\circ \text{C}$ и давлении $17\text{--}24 \text{ кбар}$. В то же время наклон линии равновесия с учетом только термического расширения изменяется от $21,2 \text{ бар/}^\circ\text{C}$ при 25°C до $13,8 \text{ бар/}^\circ\text{C}$ при температуре 1000°C (Леонидов, 1965). Таким образом, разница в углах наклона может достигать более $8 \text{ бар/}^\circ\text{C}$. На рис. 2, *I* показаны диаграммы-схемы с двумя равновесиями силлиманит-кианит, одно из которых построено только с учетом термического расширения фаз, а второе — с учетом термического расширения и сжимаемости. Исходя из одной точки на оси давления равновесные кривые сначала расходятся, а затем, сходясь, пересекаются и снова расходятся. В данном случае является очень важным то, что эти кривые в области высоких давлений и температур могут разойтись на значительное расстояние.

Учет сжимаемости и термического расширения фаз показывает, что равновесные границы не только не имеют прямолинейной зависимости, но даже

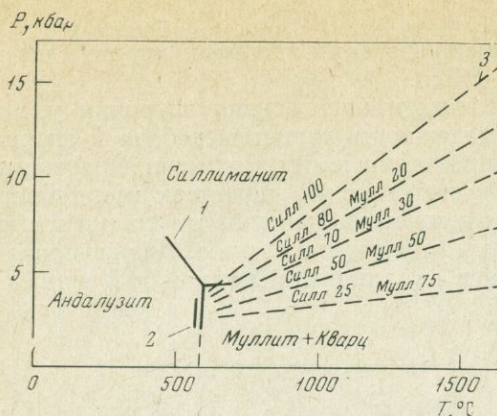


Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий между минералами: силлиманит, андалузит и муллит + кварц

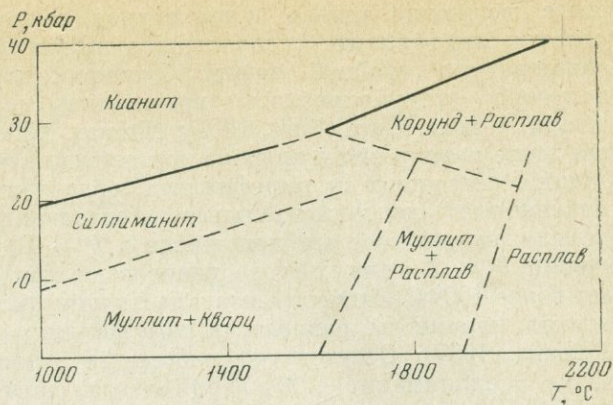
1 — по данным Хитарова и др. (1963), 2 — по данным Карра (Carr, 1960, 1963) 3 — по данным Хария и др. (Hagiya et al., 1969) *силл* — силлиманит; *мулл* — муллит, цифры означают процентное содержание фаз в твердом растворе

способны отклоняться в прямо противоположные направления, если не учитывать один из коэффициентов. При экспериментальных исследованиях равновесных состояний, равновесия наиболее достоверно устанавливаются при высоких температурах и давлениях, а затем экстраполируются в области низких давлений и температур, т. е. в области, где возможно изменение угла наклона равновесных границ. Экстраполяция без учета возможного изменения угла наклона равновесных границ может привести к неправильному построению фазовой диаграммы в целом. На рис 2, II схематически показаны возможные результаты экстраполяции равновесия силлиманит-кианит без учета термического расширения и сжимаемости фаз, с учетом только термического расширения и с учетом как термического расширения, так и сжимаемости. Экстраполяция без учета сжимаемости и коэффициента расширения фаз и с учетом только термического расширения показывает, что кианит является стабильной фазой в атмосферных условиях, а экстраполяция с учетом термического расширения и сжимаемости устанавливает факт метастабильного состояния кианита при атмосферном давлении.

Однако, основная причина расхождения результатов многочисленных экспериментальных исследований по определению полей стабильного существования кианита, силлиманита и андалузита заключается в использовании неравноценных методических подходов при экспериментальном установлении равновесий. Нами обсуждались следствия этой причины (Пугин, Хитаров, 1968₁, 1970). В частности, при гидротермальном методе исследования происходит инконгруэнтное растворение минералов группы Al_2SiO_5 , в результате чего в исследуемой системе появляются метастабильные для определенных условий фазы глинозема, гидроглинозема и гидроалюмосиликатов. Можно полагать, что присутствие этих фаз указывает на метастабильное состояние системы в целом.

Кроме равновесий между полиморфами, в системе экспериментально установлено существование равновесий андалузита и силлиманита с муллитом и кварцем. Надежное определение $P - T$ условий этих равновесий во многом способствовало бы установлению истинных равновесий между кианитом, силлиманитом и андалузитом. Следует отметить, что экспериментальные исследования равновесия андалузит=муллит + кварц, выполненные как в гидротермальных условиях, так и в условиях твердофазовых превращений, устанавливают его в достаточно близких по параметрам условиях. Результаты этих исследований показаны на рис. 3. Но есть и такие экспериментальные работы, которые отрицают существование равновесия андалузит=муллит+кварц (Althaus, 1966₂). Вопрос о существовании равновесия силлиманита с муллитом и кварцем осложняется тем, что по экспериментальным данным Хария и др. (Hagiya et al., 1969), силлиманит и муллит образуют серию твердых растворов, поле существования которых расположено между полями существования силлиманита и муллита + кварц (см. рис. 3). Истинное

Рис. 4. $P - T$ фазовая диаграмма равновесий системы $Al_2O_3 - SiO_2$ в области плавления (De Vries, 1964)



положение равновесных границ между андалузитом и муллитом + кварц, с одной стороны, и между силлиманитом и муллитом + кварц, с другой стороны, требуют дальнейших исследований.

Экспериментальная $P - T$ диаграмма области плавления минералов группы Al_2SiO_5 была выполнена Де Фризом (De Vries, 1964; рис. 4). Из рисунка видно, что при низких давлениях в области ликвидус-солидусных состояний первым плавится кремнезем из минеральной смеси муллит + SiO_2 . При высоких давлениях происходит инконгруентное плавление силлиманита и кианита с образованием расплава, обогащенного кремнеземом, и твердой фазы, корунда. Инконгруентное плавление силлиманита и кианита с повышением давления приводит к значительному (до $300^\circ C$) снижению температуры начала плавления этих минералов. В результате образуются два равновесия: силлиманит = корунд + расплав и кианит = корунд + расплав.

Экспериментальные исследования по плавлению кианита и силлиманита, представленные Де Фризом требуют дальнейшей разработки, так как только равновесие кианит = корунд + расплав, установлено им достаточно определено. Все остальные равновесия только намечены. Надежное установление равновесных границ в области ликвидус-солидусных состояний способствовало бы решению вопроса о положении равновесных границ между кианитом, силлиманитом и андалузитом. В качестве примера, подтверждающего важность этих исследований, рассмотрим следующий. На рис. 4 показана диаграмма плавления кианита и силлиманита, из которой следует, что угол наклона dP/dT равновесия кианит = корунд + расплав должен быть больше угла наклона равновесия силлиманит = кианит. Под расплавом в данном случае понимается расплав кремнезема. Рассчитанные углы наклона для обоих равновесий при $25^\circ C$ следующие: для равновесия силлиманит = кианит $21,2 \text{ бар}/^\circ C$, для равновесия кианит = корунд + расплав $16 \text{ бар}/^\circ C$. Рассчитанные углы наклона указанных равновесий находятся в явном противоречии с тем, что следует из диаграммы рисунка. Рассмотренный пример и его анализ еще раз показывают, что данные по энтропии одной из четырех фаз, участвующих в равновесиях, не отвечают действительности.

Установление истинных равновесий между кианитом, силлиманитом и андалузитом связано с определением $P - T$ параметров тройной точки этих фаз. По данным экспериментального моделирования и термодинамическим расчетам положение тройной точки определяется еще более неуверенно, чем положение самих равновесий: давлениями от 2,5 до 9,2 кбар и температурами от 390 до $620^\circ C$. Миаширо (Miyashiro, 1949) было высказано предположение, что тройная точка кианит — силлиманит — андалузит располагается при температурах более высоких, чем те, которые определяют верхний температурный предел стабильности гидратированных алюмосиликатов (широфиллита). Это предположение основано на том факте, что в природных условиях все три минерала иногда встречаются в одной парагенетической ассоциации,

последнее возможно только в том случае, если область равновесного существования пирофиллита располагается при температурах, более низких, чем температура тройной точки. Экспериментальным моделированием неоднократно устанавливалось равновесие пирофиллит = андалузит + 3 кварц + вода (Carr, 1960, 1963₁; Althaus, 1966; Kerrick, 1968). Существование этого равновесия в природе подтверждается находками минеральных ассоциаций, состоящих из пирофиллита, андалузита и кварца. К сожалению, многочисленные экспериментальные исследования этого равновесия не определили однозначное его положение в $P - T$ условиях. Расхождение в положении $P - T$ кривых этого равновесия при постоянном давлении достигает более 100° С. Экспериментальным путем была сделана также попытка определить параметры равновесия пирофиллит = кианит + 3 кварц + вода (Althaus, 1967). Отсутствуют работы по установлению равновесия пирофиллит = силлиманит + 3 кварц + вода, хотя прямое разложение пирофиллита на силлиманит, кварц и воду было осуществлено Кеннеди (Kennedy, 1955).

В случае существования стабильных равновесий пирофиллита со всеми тремя полиморфными модификациями тройная точка кианит — силлиманит — андалузит будет находиться в поле стабильного состояния пирофиллита. Этот случай показан на диаграмме-схеме (рис. 5, а). В случае, если достигаются стабильные равновесия только с андалузитом и кианитом, то тройная точка будет находиться вне поля стабильного существования пирофиллита (рис. 5, б).

Предположение Миаширо (Miyashiro, 1949), поддержанное Альтхаузом (Althaus, 1967), о том, что тройная точка кианит — силлиманит — андалузит находится вне поля стабильного существования пирофиллита, основывается на том, что в глубинных зонах метаморфизма литостатическое давление выше лежащих пород на гидратированные минералы уравнивается давлением жидкости, т. е. $P_{\text{наг}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$. Однако, в природных условиях литостатическое давление может стать больше давления жидкости, т. е. $P_{\text{наг}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$. В результате этого дегидратация и разложение пирофиллита будет происходить при более низких температурах. Снижение температуры дегидратации приведет к тому, что тройная точка кианит — силлиманит — андалузит окажется вне поля устойчивого существования пирофиллита, а сам пирофиллит будет разлагаться с образованием всех трех полиморфов, кварца и воды.

Однако присутствие всех трех полиморфных модификаций в одной парагенетической ассоциации метаморфических пород может быть обусловлено и другими причинами. Известно, что кианит, силлиманит и андалузит содержат в своем составе изоморфные примеси Fe, Mn, Cr, V и др. Экспериментально доказано, что Cr с повышением давления может в значительной степени замещать алюминий в структуре кианита (Seifert, Langer, 1970). Стренсом (Strens, 1968) термодинамическим путем рассчитан возможный эффект замещения алюминия на железо и марганец в структуре кианита, силлиманита и андалузита. Им показано, что это замещение может привести к образованию стабильных ассоциаций андалузит + силлиманит, силлиманит + кианит. Например, при температуре 527° С интервал сосуществования этих минеральных ассоциаций по давлению может составить от 0,1 до 0,4 кбар, т. е. в метаморфической толще размером от 350 до 1500 м. В условиях существования геотермического градиента мощность слоя с сосуществующими полиморфами может возрасти. Размеры области стабильного сосуществования полиморфных пар и даже трех полиморфов зависят от степени замещения алюминия железом, марганцем или другими металлами. Установлено, что степень замещения различна в породах различного генезиса (Okrusch, Evans, 1970; Chinner et al., 1969). Кроме того, неизвестны условия, в которых происходят подобные замещения. Экспериментальное исследование равновесия силлиманит = кианит в присутствии окислов железа (гематита) и кварца при давлениях до 10 кбар не привели к смещению равновесия по давлению в сторону его снижения (O'Hara et al, 1974). По-видимому,

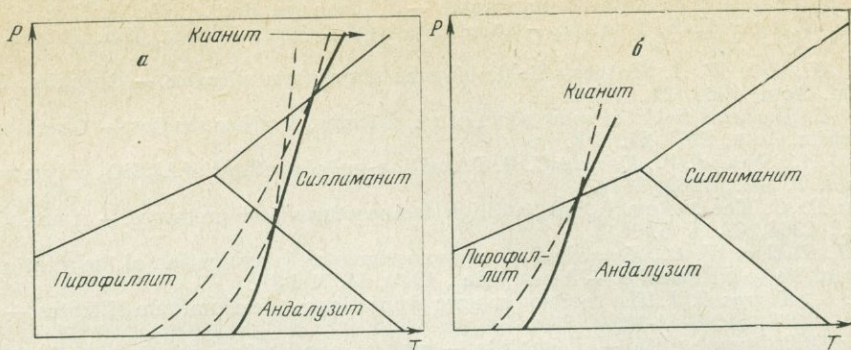


Рис. 5. Диаграммы-схемы равновесий пирофиллита с полиморфами Al_2SiO_5 и положение тройной точки кyanит — силлиманит — андалузит

а — тройная точка в поле стабильного существования пирофиллита; б — тройная точка вне поля стабильного существования пирофиллита

значительное замещение алюминия на Fe и Mn, так же как и замещение алюминия на Sr, приводящие к заметному смещению равновесий между кyanитом, силлиманитом и андалузитом происходит в условиях значительных давлений и температур. При низких давлениях и температурах степень замещения алюминия на другие металлы невелика или отсутствует совсем, что в конечном итоге не приводит к заметному смещению равновесий как в природных условиях, так и в условиях экспериментального моделирования. Последнее обстоятельство позволяет по-прежнему рассматривать полиморфные модификации кyanита, силлиманита и андалузита в качестве геобарометров и геотермометров природных процессов в метаморфических провинциях. Проблема заключается только в том, чтобы экспериментально установить истинные равновесия между этими минералами с устранением возможных факторов, приводящих к метастабильным состояниям.

ЛИТЕРАТУРА

- Кусков О. Л., Хитаров Н. И. Определение некоторых термодинамических констант каолинита и кинетических параметров реакции его дегидратации. — *Геохимия*, 1969, № 12.
- Леонидов В. Я. Использование термодинамических расчетов в геохимии и новые данные по теплоемкостям кварца, кyanита и гранита. — В кн. «*Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур*». Изд-во «Наука», 1965.
- Остапенко Г. Т., Арапова М. А. Растворимость дистена, корунда, кварца и аморфного кремнезема в солянокислых водных растворах при 285° С и 450 бар. — *Геохимия*, 1971, № 7.
- Пугин В. А., Кусков О. Л. P — T равновесия в системе Al_2O_3 — SiO_2 по термодинамическим данным. — *Геохимия*, 1968, № 7.
- Пугин В. А., Хитаров Н. И. 1. Система Al_2O_3 — SiO_2 в условиях повышенных температур и давлений. — *Геохимия*, 1968, № 2.
- Пугин В. А., Хитаров Н. И. 2. P — T схема метаморфических фаций пелитовых пород по экспериментальным данным. — *Геохимия*, 1968, № 9.
- Пугин В. А., Хитаров Н. И. О равновесиях в системе Al_2O_3 — SiO_2 — *Геохимия*, 1970, № 7.
- Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельщикова Л. В. Измерение теплосодержания минералов методом высокотемпературной микрокалориметрии. — *Геохимия*, 1972, № 3.
- Хитаров Н. И., Пугин В. А., Чжао Бин, Слуцкий А. Б. Соотношения между андалузитом, кyanитом и силлиманитом в условиях умеренных температур и давлений. — *Геохимия*, 1963, № 3.
- Althaus K. 1. Bildung von Pyrophyllit und Andalusit zwischen 2000 und 7000 bar H_2O Druck. — *Naturwiss.*, 1966, 53, N 4.
- Althaus E. 2. Phasengrenze andalusit — sillimanit. — *Naturwiss.*, 1966, 53, N 5.
- Althaus E. The triple point andalusite — sillimanite — kyanite. An experimental and petrologic study. — *Contr. Min. Petrol.*, 1967, 16, N 1.
- Anderson P. A. M., Kleppa O. J. The thermochemistry of the kyanite — sillimanite equilibrium. — *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, N 3.

- Brace W. F., Scholz C. H., La Mori P. N. Isothermal compressibility of kyanite, andalusite and sillimanite from synthetic aggregates — *J. Geophys. Res.*, 1969, **74**, N 8.
- Brown G. C., Fyfe W. S. Kyanite — andalusite equilibrium. — *Contr. Min. Petrol.*, 1971, **33**, N 3.
- Carr R. M., Fyfe W. S. Synthesis fields of some aluminium silicates. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1960, **21**, N 1/2.
- Carr R. M. Synthesis fields of some aluminium silicates. Further studies. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, **27**, N 2.
- Chinner G. A., Smith J. V., Knowles C. R. Transition-metal contents of Al_2SiO_5 polymorphs. — *Amer. J. Sci.*, 1969, **267A**.
- De Vries R. C. The system Al_2SiO_5 at high temperatures and pressures. — *Amer. Ceram. Soc.*, 1964, **47**, N 5.
- Hariya J., Dollase W. A., Kennedy G. C. An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite. — *Amer. Min.*, 1969, **54**, N 9-10.
- Holm J. L., Kleppa O. J. The thermodynamic properties of the aluminum silicates. — *Amer. Min.*, 1966, **51**, N 11-12.
- Kennedy G. C. Pyrophyllite — sillimanite — mullite equilibrium relations to 20 000 bars and 800° C. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1955, **66**, N 12.
- Kerrick D. M. Experiments on upper stability limit of pyrophyllite at 1,8 k bars and 3,9 k bars nature pressure. — *Amer. J. Sci.*, 1968, **266**, N 3.
- Miyashiro A. The stability relation of kyanite, sillimanite and andalusite and the physical conditions of the metamorphic processes. — *J. Geol. Soc. Japan*, 1949, **55**, 218.
- O'Hara M. J., Richardson S. W., Wilson G. Garnet-Periodotite stability and occurrence in crust and mantle. — *Contr. Min. Petrol.*, 1971, **32**, N 1.
- Okrusch M., Evans B. W. Minor element relationships in coexisting andalusite and sillimanite. *Lithos*, 1970, **3**, N 3.
- Pankratz L. B., Kelley K. K. High temperature heat contents and entropies of andalusite, kyanite and sillimanite. — *U. S. Bureau Mines. Rept. Inv.*, 1964, N 6370.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M. Experimental determination of kyanite — andalusite and andalusite — sillimanite equilibria; the aluminum silicate triple point. — *Amer. J. Sci.*, 1969, **267**, N 3.
- Seifert F., Langer K. Stability relations of Cr — kyanite at high P.T. — *Contr. Min. Petrol.*, 1970, **28**, N 1.
- Skinner B. J., Clark S. P., Appleman D. E. Molar volumes and thermal expansions of andalusite, kyanite and sillimanite. — *Amer. J. Sci.*, 1961, **259**, N 9.
- Strens R. G. J. Stability of Al_2SiO_5 solid solutions. — *Min. Mag.*, 1968, **36**, N 282.
- Todd S. S. Heat capacities at low temperatures and entropies at 298, 16° K of andalusite, kyanite and sillimanite. — *Amer. Chem. Soc. J.*, 1950, **73**.
- Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of mullite, andalusite, kyanite and sillimanite. — *Amer. Min.*, 1965, **50**, N 1-2.
- Weill D. F. Stability relations in the $Al_2O_3 - SiO_2$ system calculated from solubilities in the $Al_2O_3 - SiO_2 - NaAlF_6$ system. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1966, **30**, N 2.
- Zen E-an. The stability relations of the polymorphs of aluminium silicate: a survey and some comments. — *Amer. J. Sci.*, 1969, **267**, N 3.

До последнего времени в геологических исследованиях авторы вполне удовлетворяются тем, что определяют минерал макроскопически или под микроскопом, особенно такой обычный, как мусковит и, зная, что мусковит — калиевая слюда, пишут о появлении калиевых растворов и даже о калиевом метасоматозе. Дело в том, что мусковит обычно описывается как калиевая слюда с формулой $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ и только в специальных работах освещается весьма сложный состав и широкий изоморфизм элементов в этом минерале.

К настоящему времени накоплен весьма обширный материал по составам природных слюд, выполнены многочисленные экспериментальные исследования и появилась возможность связать некоторые наблюдаемые особенности слюд с геологическими процессами в земной коре. Здесь мы рассматриваем только поведение калия и натрия в связи с образованием мусковита.

ИЗОМОРФИЗМ В СТРУКТУРЕ МУСКОВИТА И АНАЛИЗЫ ПРИРОДНЫХ МУСКОВИТОВ

Основу структуры мусковита образует диоктаэдрическая структура пиррофиллита $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$, состоящая из слоя алюмокислородных октаэдров, с обеих сторон заключенного между слоями кремнекислородных тетраэдров. В диоктаэдрической структуре треть октаэдров не заполнена катионами. Трехслойные листы связаны между собой ионами калия, размещенными в гнездах, образованными шестигранными кольцами из оснований тетраэдров и расположенными одно над другим в противоположных плоскостях. Ион калия по величине примерно соответствует емкости этих гнезд. Вхождение одновалентного калия в электронейтральную постройку пиррофиллита требует понижения на единицу валентности других катионов, поэтому четвертая часть ионов кремния в кислородных тетраэдрах замещена ионами алюминия.

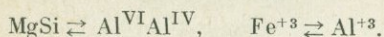
Изоморфизм в слюдах совершается на основе описанной идеальной структуры. Пределы изоморфизма определяются анализами природных образцов слюд и экспериментальными исследованиями. Важно установить, какие конечные члены существуют в изоморфных сериях. Х. С. Иодер (1965) для диоктаэдрических слюд полагает, что могут быть следующие конечные члены:

Мусковит	K	Al ₂	AlSi ₃	O ₁₀ (OH) ₂
Парагонит	Na	Al ₂	AlSi ₃	O ₁₀ (OH) ₂
Маргарит	Ca	Al ₂	AlSi ₂	O ₁₀ (OH) ₂
Селадонит	K	MgFe ³⁺	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂
Al-селадонит	K	MgAl	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂

Природные слюды, отвечающие селадониту, пока не найдены, но все же, по мнению Иодера, эти составы следует признавать в качестве составляющих компонентов. Кроме указанных Х. С. Иодером, видимо, необходимо учитывать существование еще одного конечного члена группы диоктаэдрических слюд, названного Р. М. Гаррелсом Н-слюдой и полученной в эксперименте (Garrels, Howard, 1959). Форма замещающего иона представляется

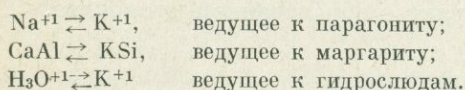
по-разному: Р. М. Гаррелс считает, что эта слюда появляется в результате обменной реакции $K\text{-слюда} + H^+ = H\text{-слюда} + K^+$.

В. С. Соболев такое замещение полагает нереальным и считает, что замещение калия происходит не просто ионом H^+ (протоном), а ионом оксония H_3O^+ , который более соответствует структуре мусковита (Соболев, 1949). Основные схемы замещения в мусковите, по Х. С. Иодеру (1965), можно представить следующим образом:



Согласно первой схеме образуется богатый кремнекислотой серицит, который характерен для осадочных и слабометаморфизованных пород. Дальнейшее замещение по этой схеме приводит к глаукониту, который состоит на одну треть из мусковитового и на две трети из селадонитового компонента. Второй тип замещения приводит к высококремнистой серии, располагающейся на линии составов мусковит — селадонит. Существует еще одно возможное замещение $Si \rightleftharpoons AlK$, которое ведет к монтмориллониту. Возможно, также ограниченное замещение $Zi_2Si \rightleftharpoons Al^{VI}Al^{IV}$ с образованием литиевых мусковитов, описанных Левинсоном (Levinson, 1953). Характер всех этих замещений, вероятно, прерывный, так как не установлены последовательные твердые растворы между диоктаэдрическими и триоктаэдрическими слюдами.

Замещения межслоевых катионов в слюдах наблюдаются не менее часто, чем в пределах диоктаэдрических листов. К ним относятся:



Эти замещения изучены еще меньше, чем вышеописанные. Хотя известны конечные члены этих замещений, но неизвестны во многих случаях их пределы, распространенность в природных условиях и условиях их образования. Наибольший интерес для изучения представляет ряд мусковит — парагонит, так как, помимо широкого развития мусковита в различных природных обстановках, может быть найден выход в практику в связи с гидротермальной серицитизацией на рудных месторождениях.

Соотношение калия и натрия в природных мусковитах и парагонитах впервые специально рассматривалось Шеллером и Стевансом (Sheller, Stevens, 1941) и в последнее время А. А. Поповым (1969). Первая работа была посвящена в основном доказательству существования самостоятельных фаз мусковита и парагонита и наличия перерыва сплошности изоморфизма в ряду этих минералов.

В работе автора (Попов, 1969) на основании появившихся новых анализов слюд уточняются пределы изоморфизма калия и натрия в мусковите и парагоните и обсуждаются его причины. Со времени выхода из печати этой работы появились новые публикации химических анализов слюд, позволяющие дополнить и уточнить некоторые особенности нахождения калия и натрия в мусковите. В частности, уже тогда указывалось, что на гистограмме, представляющей 80 анализов мусковита, существует максимум числа анализов в области замещения 6—10 мол. % калия на натрий.

Сейчас появилась возможность значительно дополнить диаграмму 1969 г. На рис. 1 представлены результаты для 253 анализов мусковита, включающие данные по мусковитам из пегматитов (Никаноров, Михайлов, 1967) и данные по мусковитам главным образом из метаморфических пород (Перчук, 1971). В целом, гистограмма не отличается от опубликованной ранее, включавшей значительно меньшее число анализов, и позволяет сделать те же выводы, но в более уточненной форме. Некоторые отличия состоят в том, что за областью в 25 мол. % натрия в мусковите появилось несколько новых анализов. Рассмотрение каждого из этих анализов показывает, что некото-

рые могут быть отброшены, так как представляют, по-видимому, гидрослюды с очень низким содержанием щелочей или, как, например, образец из грейзена, скорее всего загрязнен натрийсодержащим минералом. Другие анализы могут быть приняты во внимание как образцы слюд с повышенным количеством натрия. Их присхождение из метаморфических сланцев позволяет предполагать или примесь парагонитовой фазы, обыкновенной для метаморфических пород или что эти сланцы сформировались при очень высоких давлениях и высокая мольная доля натрия в них — закономерное изоморфное

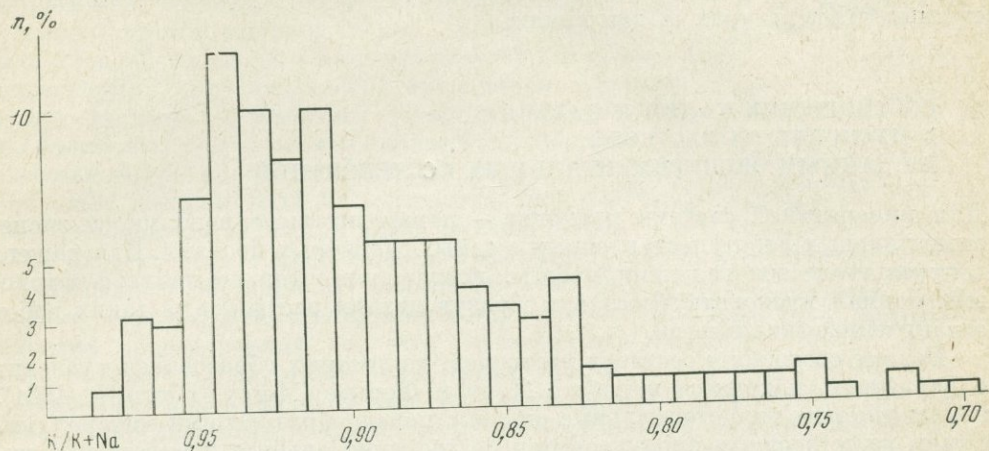


Рис. 1. Распределение калия и натрия в мусковите по данным 253 опубликованных анализов

вхождение. Окончательное суждение может быть вынесено лишь после изучения самих образцов.

Левая часть гистограммы весьма характерна: количество анализов мусковитов, содержащих практически только один калий, резко убывает. На этом основании мы считаем, что мусковиты, не содержащие натрия, распространены в природных обстановках меньше, чем мусковиты калиево-натриевого состава. Наиболее часто встречающиеся составы могут быть определены как превышающие средний арифметический уровень, составляющий 3,5% анализов на один мольный процент. К таковым относятся 84,5% анализов в интервале 95—83 мол. % калия, т. е. подавляющее большинство. Двойное превышение над средним имеют анализы в интервале 94—91 мол. % калия (см. рис. 1). Таким образом, мусковиты являются слюдами, в которых, кроме калия, обязательно присутствует натрий.

Сравнительная редкость чистых калиевых разностей мусковитов и такая же редкость слюд, в которых значительная часть калия (в пределах разрешенного изоморфизма) замещается натрием, является очевидным. В сущности почти все известные анализы укладываются в интервал от 95—96 до 83 мол. % калия. Так как изоморфизм натрия в мусковите, как это устанавливается по непрерывному ряду анализов, является более широким и распространяется за пределы выявленного максимума, то возможна альтернатива: внешние условия, такие как геологическая обстановка, состав растворов, температура и другие, или свойства структуры обязаны наиболее частому появлению форм мусковита с определенными содержаниями натрия.

Ранее (Попов, 1969) мы обсуждали наиболее частое появление определенных составов калиево-натриевых мусковитов с точки зрения особенностей структуры диоктаэдрической слюды. Кратность связей межслоевых катионов с тетраэдрическими слоями может быть этому причиной. Однако кратности связи недостаточно для объяснения, так как в этом случае можно ожидать большее число максимумов на гистограмме. Была выявлена еще

одна особенность, связанная с происхождением мусковита — наиболее разнообразные значения отношения калия к натрию имеют серициты гидротермального происхождения. Это, как было отмечено тогда же, отражает весьма большое разнообразие составов и условий существования самих гидротерм. Дальнейшая разработка этого наблюдения позволила признать соотношение калия и натрия в окружающей среде также ответственным за появление максимума на гистограмме. Прежде чем рассматривать этот вопрос, необходимо изложить результаты экспериментальных исследований, относящихся к поведению калия и натрия в мусковитах и растворах при повышенных температурах и давлениях.

СООТНОШЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ В МУСКОВИТЕ И РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для минеральной системы мусковит — парагонит выполнено много экспериментальных работ, поставленных с самых различных позиций. Для нашего вопроса являются важными работы, посвященные только калиево-натриевым формам мусковита и составам образующих их растворов, а таких работ ограниченное количество.

Первые сведения о составах растворов, из которых образовался мусковит и парагонит, находятся в работе Мори и Форнье (Morey, Fournier, 1964), производивших гидротермальные опыты с породообразующими минералами. Одним из остаточных продуктов при растворении альбита и нефелина в дистиллированной воде при температуре около 300° С оказался парагонит. Сделанный нами пересчет данных этих опытов показал, что если отношение калия к натрию в образующемся растворе составляло от 1 : 1 до 1 : 5, то в виде остаточной фазы образовался мусковит. Парагонит возникал при более высоких отношениях, таких как в опыте с нефелином (1 : 68).

Экспериментальное исследование калиевых и натриевых слюд и соответствующих растворов проводил Хемли; результаты изложены в ряде статей, но только в одной из них, носящей обзорный характер, дана диаграмма, учитывающая образование калиевонатриевых слюд и полевых шпатов (Hemley, Jones, 1964).

Изоморфизм калия и натрия в мусковите и парагоните и влияние температуры изучены Иодером и Эйгстером, результаты их исследований регулярно публиковались с 1955 г. В последней работе Эйгстер с соавторами провел дополнительное изучение прежних образцов синтезированных слюд и рассмотрел пределы изоморфизма с теоретических позиций (Eugster et al., 1972). В исследованиях Иодера и Эйгстера вопрос о составе равновесных со слюдами жидкостях не освещался. В этом направлении проводилась работа Ийамой (Iiyama, 1964) и независимо от нее А. А. Поповым (1968). Экспериментальное исследование Ийамы проводилось методом ионного обмена калия и натрия в слюдах при температурах от 500 до 650° С и давлении паров воды до 1000 бар. Было показано, что парагонит неустойчив при температурах выше 570° С, а при более низких температурах может существовать в равновесии с раствором, исключительно богатым натрием. Мусковит, соответственно, был устойчивой фазой в растворах с преобладанием натрия, хотя для температур 500 и 550° С эти данные представляются завышенными.

Нашими исследованиями (Попов, 1968, 1969) были прослежены все составы смешанных калиево-натриевых растворов от 100% калия до 100% натрия при температурах 350, 400, 450 и 500° С. Для этих температур были определены составы растворов, отвечающих переходу мусковит — парагонит. Была установлена также связь между содержанием калия и натрия в растворе и в мусковите в указанном температурном интервале. Действительно, переход мусковит — парагонит осуществляется в растворах, более богатых

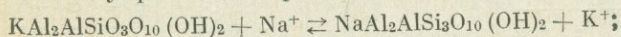
натрием, чем калием. Богатые натрием мусковиты также образуются из богатых натрием растворов. Экспериментальные результаты показаны на рис. 2.

Смешанные калиево-натриевые растворы при образовании мусковита или парагонита обязательно дают калиево-натриевую форму минерала. Изучение промежуточных составов мусковита и раствора позволило установить соответствие между температурой и мольной долей калия в жидкой и твердой фазах. Мусковиты, почти не содержащие калия, как оказалось, образуются при участии растворов с заметным содержанием натрия; мусковиты с замещением порядка 10% калия на натрий могут образоваться из растворов с соотношением калий/натрий 1:1 и только при высоких температурах, а при более низких, ниже 500° С, из растворов с преобладанием натрия.

В природных обстановках, несомненно, чистые калиевые растворы существовать не могут, с этим и связана сравнительная редкость мусковитов, бедных натрием. С другой стороны, весьма четко отграниченная и обширная группа анализов мусковита с определенным соотношением калия и натрия наводит на мысль произвести оценку соотношения калия и натрия в природных растворах различного происхождения.

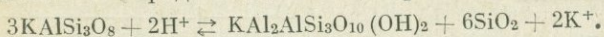
СООТНОШЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ В ПРИРОДНЫХ РАСТВОРАХ

Преобразование мусковит — парагонит и образование калиево-натриевых разновидностей управляется реакцией ионного обмена



направление реакции определяется величиной активной концентрации ионов калия и натрия.

Реакция образования мусковита (парагонита), например, за счет калиевого (натриевого) полевого шпата, является реакцией гидролитического разложения и определяется концентрацией иона водорода:



Не менее важными для протекания этих реакций являются температура и общая концентрация раствора. Давление оказывает значительно меньшее влияние. При рассмотрении природных растворов для наших целей, кроме соотношения калия и натрия, следует принимать во внимание рН и общую концентрацию, а также температуру.

Исследованиями по газовой-жидким включениям в минералах показано, что гидротермальные растворы содержат в своем составе ряд обычных компонентов, обладающих высокой растворимостью (хлориды, сульфаты, карбонаты натрия, калия, кальция и др.) и составляющие солевой фон гидротерм. Рудные компоненты составляют очень малую часть солевого состава, но известно, что в солевых растворах возрастает растворимость многих труднорастворимых компонентов, поэтому солевые растворы служат благоприятной средой для транспортировки и отложения рудных компонентов. Реакции, связанные с минералообразованием при изменении боковых пород, отложение жильных минералов, также протекают при участии солевого фона. При постановке экспериментов по взаимодействию при повышенных температурах воды и растворов с горными породами мы произвели приблизительную оценку реальных концентраций по опубликованным анализам газо-

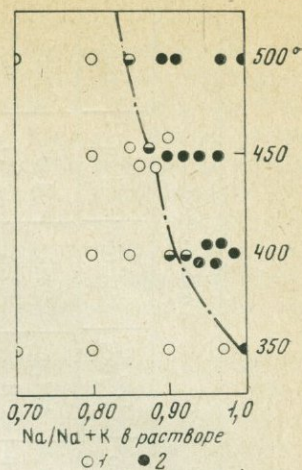


Рис. 2. Экспериментальная диаграмма состав жидкой фазы — температура для мусковита (1) и парагонита (2)

Таблица 1

Содержание, мг/л	Плагиоклазовый порфирит					Пироксеновый порфирит					Альбитофир				
	H ₂ O	0,25 н. KHCO ₃	0,25 н. NaHCO ₃	0,25 н. NaCl	0,25 н. CaCl ₂	H ₂ O	0,25 н. KHCO ₃	0,25 н. NaHCO ₃	0,25 н. NaCl	0,25 н. CaCl ₂	H ₂ O	0,25 н. KHCO ₃	0,25 н. NaHCO ₃	0,25 н. NaCl	0,25 н. CaCl ₂
SiO ₂	385,0	1409,0	1303	387	467	435,0	1313,0	1212	338	366	247,5	107,0	222	130	255
Al ₂ O ₃	10,6	118,6	27,9	23,2	72,9	21,8	145,0	23,8	26,4	48,7	59,6	201	83,4	32,7	53,6
Ca	1,5	2,6	2,6	40	—	0,6	1,4	4,2	81,1	—	1,5	1,3	3,0	68,0	—
K	13,0	—	36,6	12,1	—	7,8	—	20,5	16,7	—	11,7	—	31,1	22,9	—
Na	7,5	22,8	—	—	22,0	2,5	55,2	—	—	10,0	45,7	429,1	—	—	193,0

Таблица (продолжение)

Содержание в мг/л	Песчаник мелкозернистый из песчано-сланцевой толщи					Песчаник аркозовый среднезернистый					Кварцевый порфир					Гранодиорит				
	H ₂ O	0,25 н. KHCO ₃	0,25 н. NaHCO ₃	0,25 н. NaCl	0,25 н. CaCl ₂	H ₂ O	0,25 н. KHCO ₃	0,25 н. NaHCO ₃	0,25 н. NaCl	0,25 н. CaCl ₂	H ₂ O	0,25 н. KHCO ₃	0,25 н. NaHCO ₃	0,25 н. NaCl	0,25 н. CaCl ₂	H ₂ O	0,25 н. KHCO ₃	0,25 н. NaHCO ₃	0,25 н. NaCl	0,25 н. CaCl ₂
SiO ₂	722,5	1923	1906	551	500	315	1120	1150	336	346	369,0	1144	Опыты не про- води- лись	388	317	194,0	1037	1178	167	243
Al ₂ O ₃	86,3	105,1	35,8	42,0	78,1	8	48	30	28,1	35,0	26,5	14,6		25,6	46,7	24,3	20,0	39,5	25,1	50,2
Ca	0,6	2,1	6,8	5,0	—	2,7	9,9	1,2	42,0	—	2,4	5,6		22,0	—	0,8	7,0	9,8	13,6	—
K	10,0	—	172,2	334,5	—	31	—	59	22,1	—	5,9	—		51,8	—	9,8	—	45,0	15,8	—
Na	20,0	235,8	—	—	49,0	5,0	60,9	—	—	11,1	1,6	—		—	38,0	4,7	—	—	—	—

во-жидких включений в минералах, в том числе и связанных с возникновением в жилах и боковой породе серицита. Наибольшие концентрации указываются для хрусталеобразующих растворов, до 300—350 г/л (Вульчин, 1953; Леммлейн, Клевцов, 1955; Смирнова, 1958). Такие концентрации обусловливали присутствие при нормальной температуре твердых фаз во включениях — хлористого натрия и калия, растворяющихся при нагреве. Более разбавленными представляются рудоносные гидротермы, деятельность которых приводит к образованию жил с флюоритом, баритом и сульфидными рудами. Среднее содержание солей во включениях из барита, флюорита, галенита порядка 10%, т. е. около 100 г/л (Хитаров, Учамейшвили, 1962; Грушкин, Приходько, 1952). Как правило, концентрация минерального вещества не снижается менее 50 г/л.

Материалы по жидким включениям указывают на значительную минерализацию гидротермальных растворов. При циркуляции такого рода растворов в горных породах происходит интенсивное взаимодействие. Иллюстрация характера взаимодействия может быть дана ниже описанными гидротермальными опытами. В лаборатории магматогенных процессов ГЕОХИ АН СССР проведены опыты с породами из районов баритового месторождения (Грузия) и полиметаллического (Средняя Азия), представленными основными и кислыми эффузивами, песчаником и гранодиоритом. В качестве реагентов использовалась чистая вода, 0,25 н. растворы бикарбонатов натрия и калия, хлористый натрий и кальций, т. е. учитывался солевой состав природных гидротермальных растворов. Все опыты проведены в динамических и сопоставимых условиях для того, чтобы получить сравнимые результаты. Температура опытов 300°С, давление раствора 300 атм и скорость протока раствора около 100 мл/час. Данные представлены в табл. 1.

Общими закономерностями в составах полученных растворов являются: преимущественное поступление в раствор кремнезема, независимо от состава породы и раствора; увеличение содержаний кремнезема в щелочных (бикарбонатных) растворах; некоторое уменьшение содержаний кремнезема в растворах хлоридов по сравнению с чистой водой при относительном повышении содержаний остальных компонентов. Вместе с этим данные таблицы показывают, что переход компонентов породы в раствор определяется также индивидуальными чертами породы. Для альбитофира характерно поступление в раствор больших количеств натрия, для аркозового песчаника — калия. Эти особенности можно объяснить минералогическим составом породы, присутствием в альбитофире альбита, в песчанике — калиевого полевого шпата.

Концентрация вещества в полученных растворах не достигает 1 г/л, но высокая скорость образования подобных растворов показывает, что в гидротермальных условиях может происходить интенсивный обмен веществом породы и раствора. Исследование поведения порообразующих минералов при воздействии воды дает дополнительный материал о получаемых концентрациях растворов (табл. 2).

Данные таблицы показывают, что общая минерализация раствора для определенного минерального вида находится в зависимости от температуры опыта. В опытах с альбитом и микроклином в опытах Мори (Morey, Fournier, 1961) и наших при одинаковых температурах наблюдаются почти одинаковые концентрации растворов. Скорость потока жидкости над минералом в известном интервале не влияет на общую концентрацию вещества в растворе. Различие концентраций растворов при разных температурах опытов и совпадение результатов для одинаковых температур, позволяет предполагать, что эти растворы достаточно близки к насыщению компонентами минерала в условиях опыта. Возможно, что эти величины почти отвечают растворимости исследованных минералов.

Сравнение данных по взаимодействию с водой минералов и горных пород показывает, что «растворимость» горных пород, как правило, более высокая. Возможным объяснением этого явления может быть, во-первых, суммирова-

Таблица 2

Общая концентрация растворов, полученных при взаимодействии воды и породообразующих минералов при высоких температурах (в мг/л)

Минерал	100°	300°	350°	Данные
Альбит	53	250	310	Morey, Fournier (1961)
»	—	257	314	А. А. Попов
Микроклин	—	200	270	Morey, Fournier (1961)
»	—	205	187	А. А. Попов
Нефелин	—	500	—	
Лабрадор	—	97	—	А. А. Попов
Олигоклаз	—	115	—	По Н. И. Хитарову (1957)
Роговая обманка	—	100	—	Э. Э. Сендеров (1962)

Примечание. Скорость протока воды в опытах была различной у разных исследователей.

ние «растворимостей» отдельных минералов, а во-вторых, в процессе взаимодействия воды с горной породой происходит усложнение состава раствора и некоторое повышение его агрессивности или растворяющей способности. При растворении горных пород и минералов большое значение имеет изменение реакции среды, как локальное, так и в целом в гидротермальной системе. Боковые породы оказывают буферное действие на гидротермальный раствор, приближая его рН к нейтральному или слабощелочному.

Измерения рН, проведенные в некоторых природных системах, показывают, что нет резких отклонений рН от нейтральной области. Данные по жидким включениям из минералов гидротермальных жил дают значения в пределах 5,0—8,5 рН. Так, непосредственное измерение рН раствора включения во флюорите, по В. А. Калюжному (1957) составляет $5,4 \pm 0,2$. Для исландского шпата указываются несколько отличающиеся величины 5,0—5,5 (Хитаров и др., 1958) и 7,45 (Скропышев, 1957). В кварце из Нагольного кряжа (Калюжный, 1957) определено рН $8,0 \pm 2$; по данным разных авторов, включения в горных хрусталях имеют рН 7—8 до 8,6. В этих же пределах, что и непосредственно измеренные, лежат вычисленные значения рН для глубинных вод ряда горячих источников, по Уайту (1958), от 6 до 8. Любопытно, что в этих же источниках близ поверхности воды могут иметь весьма кислую реакцию. Эксперименты с породообразующим минералами показали, что при 300° С рН растворов при взаимодействии воды с альбитом 7,3—7,9, с микроклином 6,2—7,9, нефелином 9,7. В экспериментах при 300° С с горными породами растворы имели рН 6,5—7,6. В условиях гидротермального эксперимента переход компонентов минерала в раствор повышает рН воздействующего раствора. Это показывает, что в конечном случае к такому пределу будет стремиться рН гидротерм. Появление в гидротермальной области кислых растворов (например, при окислении сероводорода) может быть ограниченным во времени из-за нейтрализации боковыми породами. Отмеченное в опытах повышение количества растворенного вещества горных пород и минералов с ростом температуры, т. е. усиление взаимодействия, должно способствовать более быстрой нейтрализации растворов боковыми породами. Таким образом, величина отклонения представляется в пределах 2—3 единиц рН в обе стороны от нейтральной области, а большинство наблюдений указывает на значения от 6 до 8. По-видимому, при геохимических построениях и расчетах следует ограничиваться такими же пределами.

Гидротермальное изменение пород приводит к существенному изменению баланса калия, натрия и кальция, как, например, в процессе полевошпатизации, серицитизации или карбонатизации. Отложение и растворение калиевых или натриевых силикатов в породе, естественно, должно изменять со-

отношение калия и натрия в гидротермальном растворе. Величина K/Na отношения в гидротермальном растворе управляет процессами альбитизации и микроклинизации, серицитизации и др. Оценить порядок этого отношения в гидротермах можно по данным жидких включений. Рассматривать отношение, а не концентрации отдельных элементов удобно, так как можно воспользоваться данными работ, в которых не определялась вода включений и, следовательно, неизвестна концентрация. В табл. 3 представлены атомные отношения K/Na , вычисленные по данным разных авторов для включений растворов в кварце, флюорите, барите, галените и других минералах.

При довольно большом разбросе значений отношения в хрусталеобразующих растворах порядок отношения, близкий к единице, сохраняется для различных месторождений. Отклонение от среднего порядка зависит не только от характера месторождения, но и от положения образца в жиле. Л. С. Пузановым (1960) отмечается, например, повышение содержания калия в вытяжках из жильного сливного кварца по сравнению с вытяжками из кристаллов горного хрусталя. В этом, как он полагает, сказывается влияние боковых пород на минералообразующий раствор.

K/Na отношение в жильных минералах гидротермальных месторождений представлено по вытяжкам из флюоритов, баритов, галенитов. Для различных генераций флюоритов характерно последовательное снижение отношения, начиная от густоокрашенных разностей в призальбандовой части жилы к более прозрачным и светлоокрашенным в центре (Грушкин, Приходько, 1952). Одновременно происходит снижение общей концентрации раствора. В этих явлениях авторами также усматривается влияние боковых пород.

Данные по жидким включениям из баритов указывают на преобладание натрия над калием, в среднем пятикратное. Связь K/Na отношения с влиянием боковых пород в гидротермальном процессе на Чордском месторождении можно проиллюстрировать данными эксперимента.

В породах вулканогенной порфиритовой серии байоса по данным химических анализов пород, аналогичных породам, использованным в опытах, K/Na отношение равно от 0,5 до 0,14, в среднем около 0,3.

Сравнение величин K/Na отношения в экспериментальных растворах со средними значениями отношения в горных породах показывает, что гидротермальные растворы в контакте с породой могут приобретать отношение K/Na , близкое к среднему в этих породах. Явления образования вторичных минералов могут изменить общую картину поведения отношения K/Na в гидротермальном растворе. Действительно, данные по величине отношения K/Na в газовой-жидких включениях в барите Чордского месторождения показывают на более низкое значение отношения, чем среднее в породах.

Можно предполагать, что первоначальное воздействие гидротерм на вмещающие породы могло приводить к некоторому повышению отношения K/Na в растворе. С этим процессом может быть связан процесс ранней серицитизации. Минералого-петрографические наблюдения на месторождении показали, что боковые породы вблизи жил подверглись серицитизации. Время процесса образования серицита в измененных порфиритах определяется формированием добаритовых кварцевых и кальцитовых прожилков и зальбандов баритовых жил. Образование серицита при отложении в жилах и измененной породе барита уже не устанавливается. При образовании серицита в измененных породах происходило связывание калия, очевидно, поступавшего из раствора при небольшом выносе натрия из породы.

Связывание калия при образовании серицита могло понижать K/Na отношение в гидротермальном растворе, довести его до значений, устанавливаемых по включениям в позже сформировавшемся барите.

Имеются экспериментальные данные, доказывающие возможность образования серицита при участии существенно натриевых растворов. Это не противоречит и наблюдениям, сделанным в районе горячих источников Вейраки (Новая Зеландия), где наблюдались новообразования калиевого полевого шпата, адуляра, в сочетании с растворами, имеющими отношение

Таблица 3

Отношение калия к натрию в минералообразующих растворах по данным жидких включений в минералах, в водах горячих источников, подземных водах Русской платформы и в растворах, полученных при взаимодействии горных пород с водой и соевыми растворами при повышенной температуре

Местоположение	Объект исследования	K/Na
СССР, Урал; по данным Е. Д. Иньшина	Горный хрусталь	0,16
	» »	0,2
СССР, Урал; по данным В. А. Смирновой	Дымчатый кварц	0,06
	» »	0,07
СССР, Дагестан; по данным А. А. Шаркова	Горный хрусталь	0,22
	» »	0,98
	» »	0,66
	» »	1,50
СССР, Восточная Сибирь; по данным Л. С. Пузанова	Горный хрусталь и кварц	1,50
	То же	0,33
	»	1,02
	»	0,39
СССР, районы Сибири и Урала; по данным Е. И. Вульчина	Кварц	0,57
	»	0,19
ССША, Калифорния; по данным Реддера	Кварц из золотоносных жил	0,62
	То же	0,59
	»	0,57
	»	0,67
	»	0,71
	»	0,67
По данным Скропышева Грузинская ССР, Чордское месторождение; по данным Н. И. Хитарова и Н. Е. Учамейшвили	Исландский шпат	0,24
	Бариты	0,2
	»	0,13
	»	0,23
	Участок Гвалвана	0,18
	»	0,20
	»	0,35
	»	0,14
	Участок Лесора	0,32
	»	0,16
»	0,65	
СССР, месторождение Аурахмат по данным Грушкина и Приходько	Флюорит	0,07
	»	0,12
	»	0,7
СССР, Таджикская ССР, месторождение Уч-Очак (неопубликованные данные лабора- тории)	Галенит	2,7
	»	0,4
СССР, Алтай, Зыряновск, по данным Хи- самутдинова	Галенит	0,8
	»	0,4
	»	0,05
	»	0,09
	Кварц	0,08
ССША, Нью-Мексико; по данным Эймса	»	0,026
	Галенит	0,33
	Барит	6,65
	Флюорит	4,75
»	»	»

Таблица 3 (продолжение)

Местоположение	Объект исследования	K/Na	
США, по данным Вайна и Фридмана. Месторождения долины верхней Миссиссипи	Сфалерит	0,028	
	Галенит	0,048	
	Розовый кальцит I	0,048	
	Кальцит II	0,022	
	Кальцит III	0,020	
	Желтый флюорит	0,031	
	» »	0,035	
	Ранний белый флюорит	0,036	
	Синий флюорит	0,040	
	» »	0,037	
	Ранний розовый флюорит	0,046	
	Кварц	0,141	
	Сфалерит	0,055	
	Галенит	0,033	
	Поздний розовый флюорит	0,027	
	Месторождения Кейв ин Рок	То же	0,050
»		0,052	
»		0,044	
Барит		0,54	
Витерит		0,48	
Московский артезианский бассейн; по данным Яншиной		Глубинные воды	
		304	0,008
		118	0,017
		201	0,0053
		136	0,0115
		277	0,022
		251	0,021
		332	0,017
		Близповерхностные воды	
		19	0,055
		34	0,027
	44	0,02	
	20	0,0054	
	54	0,0056	
	Горячие источники; по данным Уайта	Термальные воды	0,033
		» »	0,062
» »		0,059	
» »		0,024	
Термальные источники вулкана Эбеко; по Иванову	Термальные воды	0,21	
	» »	0,55	
	» »	0,22	
	Основные породы + H ₂ O	0,14— —1,54	
Эксперимент при 300°С и 300 атм	Кислые породы и песчаники + H ₂ O	0,35— —3,65	
	Основные и кислые породы + 0,25 н. КНСО ₃ и NaНСО ₃	0,12— —1,1	
	Основные и кислые породы + 0,25 н. СаСl ₂	0,14— —0,94	

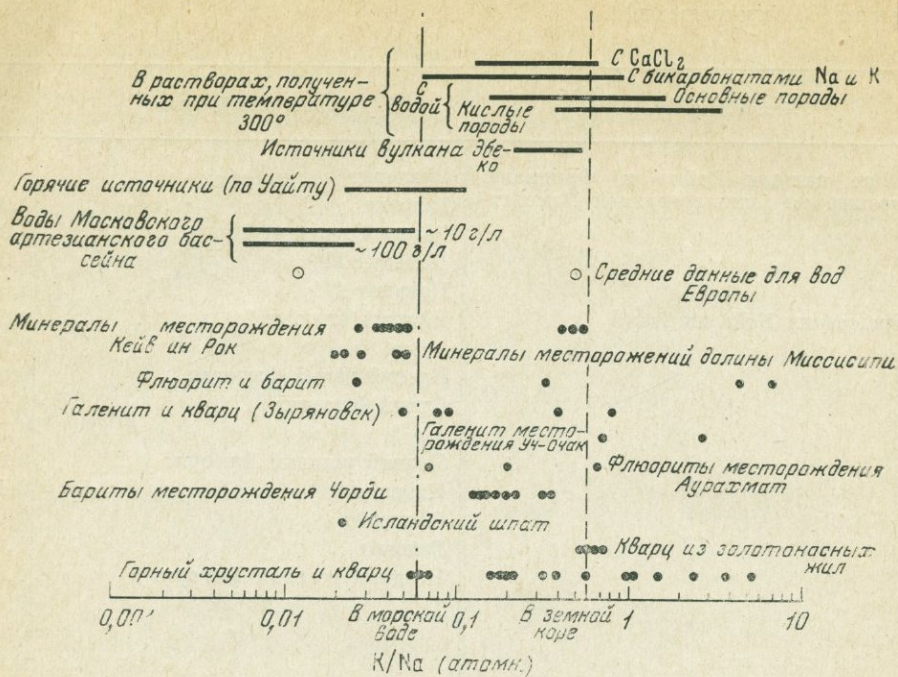


Рис. 3. Отношение калия к натрию в газопо-жидких включениях, водах различного генезиса и экспериментальных растворах

$K/Na = 1 : 34$. Уровень K/Na отношения, за некоторыми исключениями в глубинных гидротермальных условиях, как устанавливается по газопо-жидким включениям, почти не опускается ниже десятикратного превышения натрия над калием. Некоторые анализы показывают даже превышение калия над натрием. Особняком стоят анализы из характерных типов месторождений, долины Миссисипи и месторождения Кейв ин Рок. Такой же величины отношение в исландском шпате. В целом характер K/Na отношения по данным газопо-жидких включений можно определить как сравнительно высокий, со значениями от единицы до десятых долей единицы.

В водах горячих источников, которые считаются достаточно близкими аналогами рудообразующих гидротерм, уровень K/Na отношения значительно ниже, чем в основной массе газопо-жидких включений. Значения K/Na отношения в различных по происхождению природных водах и других образованиях представлены в табл. 3 и на графике (рис. 3). Для подземных вод указывается в этой же таблице их общая минерализация, имеющая связь с K/Na отношением. Между рассматриваемыми нами параметрами — K/Na отношением, pH и общей минерализацией — существует зависимость, определяемая их взаимосвязью и генезисом воды. Воды горячих источников менее минерализованы, K/Na отношение в них занимает промежуточное положение между массой отношений в газопо-жидких включениях и высокоминерализованными подземными водами. Видимо, воды горячих источников не вполне отвечают по этим свойствам настоящим гидротермальным растворам. Повышение K/Na отношения в воде источников Норрис может быть связано с более кислым характером этих вод. Подобное повышение K/Na отношения описано в более четком проявлении для термальных областей В. В. Ивановым (1957). По его данным, термальные воды источников весьма кислого характера в районе вулкана Эбеко (Журильские о-ва) имеют K/Na отношение, приближающееся к 1. Повышение K/Na отношения в этих водах обусловлено кислотным разложением боковых пород. Повышение K/Na отношения при

увеличении кислотности раствора, контактирующего с породой, показано также в экспериментах С. И. Набоко и В. Г. Сильченко (1960).

Характерным отличием вод термальных областей при совпадении K/Na отношения по сравнению с гидротермальными растворами (по газово-жидким включениям) является их более низкая минерализация, а также и pH , не характерный для глубинных вод. В горячих источниках, по вычислениям Уайта, pH глубинных вод имеет нейтральный или слабощелочной характер, но минерализация этих вод гораздо ниже минерализации растворов в газово-жидких включениях.

Сравнение данных табл. 3 показывает, что высокая концентрация солей в жидких включениях может быть сравнима только с глубокозалегающими водами артезианских бассейнов. Но в этих водах поведение натрия и калия имеет совершенно другой характер. Данные о поведении калия и натрия в водах Московского артезианского бассейна опубликованы М. С. Яншиной (1960). Воды неглубокого залегания, до 150 м, имеют минерализацию до 2 г/л и содержат калия 1,8—4,8 мг/л. Обычно отношение K/Na в них не менее 0,1. Глубокозалегающие воды, например, из скважины в Поваровке, 1750 м, обычно сильно минерализованы, содержат солей 200—300 г/л при содержании калия до 1200 мг/л. Однако в водах, где содержание калия возрастает, содержание натрия возрастает еще в большей степени, так что отношение K/Na составляет сотые доли единицы. Приведенные в этой работе данные из литературы для вод Средней Европы находятся в согласии с данными по Московскому артезианскому бассейну. По средним данным массовых анализов маломинерализованные воды типа гидрокарбонатно-кальциевых имеют отношение K/Na порядка 0,5, воды большей минерализации типа хлоридно-натриевых — 0,012.

Причину изменения соотношения K и Na в подземных водах М. С. Яншина усматривает в длительности циркуляции вод, способствующей выщелачиванию легкорастворимых соединений калия и натрия (с преобладанием последнего) из толщи осадочных пород, подтверждая свой вывод убедительными экспериментами. По-видимому, для подземных бассейнов холодных вод такая эволюция растворов характерна для низких температур. Эволюция гидротермальных растворов протекает при высоких температурах и должна отличаться от эволюции обычных подземных вод.

Наши эксперименты показывают, что при взаимодействии горных пород с водой и солевыми растворами при температуре 300°С уровень K/Na отношения в целом остается достаточно высоким. Значения K/Na отношения в экспериментальных растворах находятся в пределах значений K/Na отношения в большинстве жидких включений. Отсюда мы предполагаем, что в высокотемпературных условиях эволюция растворов идет по другому пути, чем при низких температурах. Прочность связи калия и натрия в минералах горных пород при повышении температуры становится одинаковой, в противоположность низкотемпературному типу, когда выщелачивается преимущественно натрий. Очень низкие значения отношения K/Na в гидротермах по данным жидких включений из минералов месторождений долины Миссисипи и Кейв ин Рок не противоречат этому заключению. Кроме низкой температуры образования этих месторождений, для части минералообразующих растворов (отложение флюорита, сульфидов) показано близкое сходство состава с составом погребенных вод района вплоть до близости концентрации дейтерия в этих водах и растворах включений в ряде минералов, именно, кварц, барит, витерит месторождения Кейв ин Рок, имеют более высокие значения отношения K/Na . Для этих минералов авторы работы Вайн и Фридман, исходя из концентрации дейтерия и общего солевого состава растворов включений, предполагают, что в их формировании принимали участие воды магматического происхождения. Критерий K/Na отношения также может явиться удобным при изучении вопроса происхождения гидротермальных растворов в сочетании с другим данными.

Геохимическое обоснование применения K/Na отношения заложено в на-

блюдающемся разделении путей миграции калия и натрия в верхних частях земной коры. Деятельность природных вод в земной коре приводит к разделению калия и натрия, недостижимому в магматических процессах. На графике (см. рис. 3) нанесены линии K/Na отношения в земной коре (0,58) и в морской воде (0,06), вычисленные из кларков. В широких масштабах разделение калия и натрия происходит в этих пределах. Но деятельность природных подземных вод приводит к дальнейшему разделению этих элементов. Наименьшая величина отношения K/Na наблюдается в подземных глубинных холодных водах рассольного типа. Гидротермальные растворы в отличие от остальных типов природных вод характеризуются весьма сильным влиянием на вмещающие породы. Уровень K/Na отношения, повышающийся при температурах около 100° с повышением кислотности раствора, при более высоких температурах остается достаточно высоким в растворах, с рН, близких к нейтральным.

Данные по жидким включениям пока не в состоянии указать на резкое изменение состава гидротерм при процессах изменения боковых пород. Этот вопрос специально не изучался исследователями месторождений. Влияние боковых пород можно заметить как суммарное, повышающее K/Na отношение в гидротермальных растворах. Разброс значений K/Na отношения в гидротермах, как это представляется по данным жидких включений, очень большой, но можно ограничить гидротермальные растворы с весьма низкими значениями отношения и гидротермальные растворы с отношением среднего порядка, близкими к отношениям кларков калия и натрия в земной коре.

Основным выводом из проделанных сопоставлений является заключение, что чистых калиевых или натриевых растворов в природе нет и более того, отклонения отношений калия к натрию от единицы или от среднего значения в земной коре гораздо чаще встречается в сторону уменьшения отношения. Широко распространенные процессы гидротермального изменения, в том числе и приводящие к образованию зон с новообразованиями существенно калиевых минералов (полевои шпат, мусковит) протекают под воздействием растворов, в которых калий даже может не преобладать над натрием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что изоморфный ряд мусковит — парагонит является прерывистым, замещения калия и натрия не превышают одной четвертой части главного межслового катиона. Статистическое рассмотрение анализов природных мусковитов показывает, что изоморфное выхождение натрия обязательно для мусковита, резко преобладают формы минерала с замещением от 5 до 10% катионов калия натрием.

Как следует из экспериментальных исследований, в равновесии с мусковитом могут находиться растворы, существенно натриевые, особенно при сравнительно невысоких температурах. Повышение температуры не изменяет существенно эту зависимость.

В природе мусковиты образуются в широком диапазоне условий. Выше отмечалось, что главными параметрами поля устойчивости мусковита являются температура, кислотность раствора и соотношение калия и натрия. Последние два фактора в значительной мере определяются взаимодействием растворов и вмещающих пород, особенно соотношение натрия и калия.

Сравнение величины калиево-натриевого отношения в природных водах из различных обстановок и экспериментально полученных растворов позволило отметить различный характер взаимодействия горных пород и раствора при низких и повышенных температурах. Разложение пород, которое типично для взаимодействия при высоких температурах, повышает калиево-натриево отношение раствора, приближая его значение к значениям, близким к среднему для геологического разреза района, или более широко — к среднему в гранитоидах и в земной коре.

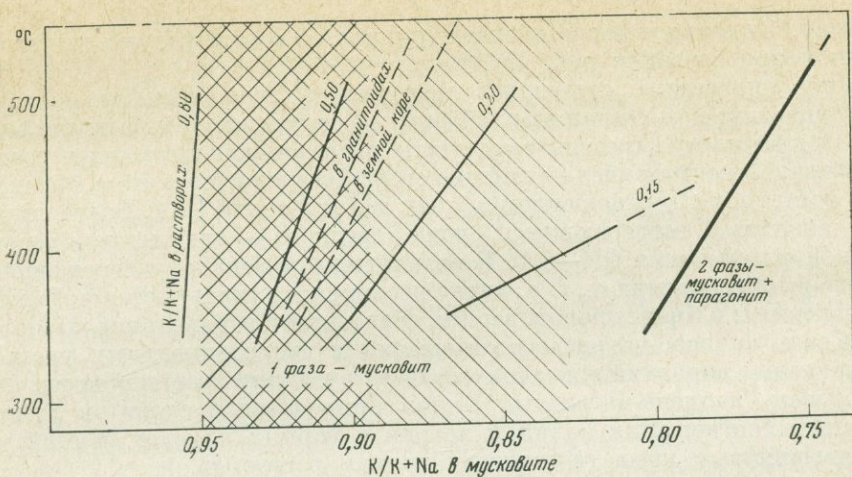


Рис. 4. Зависимость соотношений калия и натрия в мусковите и растворе по данным эксперимента и соотношений в природных образцах мусковитов

Сопоставление калиево-натриевых отношений, необходимых для перехода фазы мусковита к фазе парагонита с отношениями в природных растворах показывает, что образование парагонита вместо мусковита при температурах 350—500° С возможно только из растворов с калиево-натриевым отношением, близким к отношению в морской воде. В растворах гидротермальных месторождений отношения, как правило, более высокие, за исключением некоторых специфических рудопроявлений, образованных при невысоких температурах. Пегматитообразующие растворы должны иметь еще более высокое отношение калия к натрию, так как если парагонит встречается редко в гидротермальных месторождениях, то в пегматитах неизвестен. По предварительным данным, мусковиты из пегматитов чаще представлены формами с минимальным вхождением натрия.

Условиям образования парагонита вместо мусковита наилучшим образом отвечают порядки отношений K/Na в глубинных рассольных водах, но подходящие температуры в этой обстановке не достигаются. Можно лишь предполагать, что довольно частое присутствие парагонита в метаморфических толщах не случайно, а наряду со специфичным составом метаморфизируемых минералов может быть обусловлено растворами, наследовавшими калиево-натриевое отношение от вод, сохранившихся в дометаморфических осадках.

В метаморфических породах калий в мусковитах замещается натрием в широких пределах. Ряд авторов отмечает связь увеличения содержания натрия в мусковите с увеличением степени метаморфизма, так, по Смит и Иодеру (1965) от 2 до 23 мол. %, по Хенли (Henley, 1970), в хлоритовой и биотитовой зоне в мусковитах менее 10 мол. % натрия, в гранатовой зоне 5—15 мол. %, и большинство мусковитов из пород ставролитовой, кианитовой и силлиманитовой зон содержат более 16 мол. % натрия. Такие мусковиты в парагенезисе с кислым плагиоклазом послужили основанием для оценки температуры (Котов а др., 1969).

Парагенезис мусковита с натрийсодержащим минералом, когда распределение калия и натрия происходит между более чем одной твердой фазой и раствором, осуществляется в метаморфических породах чаще, чем в других обстановках (пегматиты, гидротермальное изменение боковых пород и др.). Наиболее обычным случаем следует считать равновесие мусковит — раствор.

Для иллюстрации связанности калиево-натриевого отношения в мусковитах и природных растворах мы представили на диаграмме (рис. 4) основную часть изложенных выше сведений об отношениях K/Na в твердых и жид-

ких фазах. Заштрихованные области (см. рис. 4) соответствуют интервалам, указанном при описании рис. 1.

Основу диаграммы составляет полученная экспериментально зависимость температуры — состав твердой фазы — состав жидкой фазы для мусковита. На диаграмму нанесены результаты исследования природных составов мусковитов. Максимум числа результатов соответствует мусковитам, образованным из растворов с соотношением калий : натрий около 1 : 1. Более широкое поле — анализы, встречающиеся чаще среднего — охватывает растворы с мольной долей калия 0,8—0,2. В этот интервал попадают отношения для земной коры и гранитоидов, т. е. видна несомненная связь составов большинства мусковитов и горных пород, вернее, связанных с горными породами растворов. Связь калиево-натриевого отношения в гидротермальных растворах с вмещающими породами показана соответствующими экспериментами. Таким образом, калиево-натриевый состав природных мусковитов является отражением соотношения калия и натрия в горных породах земной коры через связанную с ними генетически группу растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- Вульчин Е. И. Материалы к изучению кварцобразующих систем. — Ученые записки Львовск. ун-та, серия геол., 1953, 23, вып. 6.
- Грушкин Г. Г., Приходько П. Л. Об изменении химического состава, концентрации и pH газовой-жидких включений в ряде последовательных генераций флюорита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1952, ч. 81, вып. 2.
- Иванов В. В. Современная гидротермальная деятельность вулкана Эбеко на о-ве Парамушир. — Геохимия, 1957, № 1.
- Иньшин Е. Д. Температура образования кристаллов кварца Урала. Изв. высших учебных зав., геол. и разведка, 1958, № 7.
- Иодер Х. С. Экспериментальное изучение слюд. Синтез. — В сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд. Изд-во «Мир», 1965.
- Каложный В. А. К результатам определения pH растворов жидких включений. — Геохимия, 1957, № 1.
- Котов Н. В., Милькевич Р. И., Турченко С. И. Палеотермометрия мусковитосодержащих метаморфических пород по данным рентгеновского и химического изучения мусковитов. — Докл. АН, 1969, 184, № 5.
- Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Физико-химический анализ жидких включений в кварце, содержащих кристаллики галита и сильвина. — Записки Всес. мин. об-ва, 1955, ч. 34, № 1.
- Набоко С. И., Сильченко В. Г. К вопросу о метаморфизме гидротермальных растворов и вулканических пород при взаимодействии. — Труды Лабор. вулканологии, 1960, вып. 18.
- Никаноров А. С., Михайлов Н. И. О температурах образования мусковитов. — Записки Всес. мин. об-ва, 1967, 2 серия, ч. 96, вып. 2.
- Перчук Л. Л. Сосуществующие минералы. Л., изд-во «Недра», 1971.
- Попов А. А. Синтез мусковита и парагонита при температурах 350—500°. — Геохимия, 1967, № 10.
- Попов А. А. Составы мусковитов и парагонитов, синтезированных при температурах 350—500°. — Геохимия, 1968, № 2.
- Попов А. А. Калий и натрий в природных мусковитах и парагонитах. — Труды Мин. музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, 1969, вып. 19.
- Пузанов Л. С. Проявление горного хрусталя в Верхне-Бурейском районе. — Труды ВНИИП, 1960, 4, вып. 1.
- Сендеров Э. Э. Взаимодействие роговой обманки с водными растворами в условиях повышенных температур и давлений. — В сб. «Эксперим. исслед. в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
- Скрупышев А. В. Газово-жидкие включения в кристаллах исландского шпата. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1957, 2 № 11.
- Смирнова В. А. Об ореолах выщелачивания вокруг хрустальных гнезд Приполярного Урала. — Труды ВНИИП, 1958, вып. 1.
- Смит Д. В., Иодер Х. С. Экспериментальные и теоретические исследования полиморфизма слюд. — В сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд». Изд-во «Мир», 1965.
- Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. ун-та, 1949.
- Уайт Д. Термальные источники и гидротермальные рудные месторождения. — В сб. «Проблема рудных месторождений». ИЛ, 1958.
- Хисамутдинов М. Г. О температуре и глубине образования полиметаллических руд Алтая. — Инф. сб. ВСЕГЕИ, 1959, № 13.

- Хитаров Н. И., Учайишвили Н. Е. Экспериментальные данные к геохимии бария в гидротермальных условиях. — В сб. «Эксперим. исслед. в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
- Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. — Геохимия, 1957, № 6.
- Хитаров Н. И., Ренгартен Е. В., Лебедева Н. Е. Химический состав жидких включений исландского шпата и вопросы генезиса. — Геохимия, 1958, № 3.
- Шарков А. А. Термометрия и состав жидких включений в горном хрустале Нагорного Дагестана. — Труды ВНИИП, 1958, 2, вып. 2.
- Яншина М. С. Калий в подземных водах Московского артезианского бассейна. — Геохимия, 1960, № 1.
- Ames L. L. Chemical analyses of the fluid inclusions in a group of New Mexico minerals. — Econ. Geol., 1958, 53, N 4.
- Eugster H. P., Albee A. L., Bence A. E., Thompson J. B., Waldbaum D. R. The Two-Phase Region and Excess Mixing Properties of paragonite-muscovite crystalline solution. — J. Petrol., 1972, 13, p. 1.
- Garrels R. M., Howard P. Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure, Clay and Clay Miner. Nat. Conf. 1957. New York, 1959.
- Hemley G. G., Jones W. R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis of hydrogen metasomatism. — Econ. Geol. 1964, 50, N 4.
- Henley K. J. Application of muscovite-paragonite geothermometer to a staurolite-grade schist from Silitjelma, north Norway. — Min. Mag., 1970, 37 (June 1970).
- Iiyama I. T. Etude des reactions d'echange d'ions Na — K dans la serie muscovite-paragonite. — Bull. Soc. Fran. Min. Crist., 1964, 87, N 4.
- Levinson A. A. Studies in the mica group: relationship between polymorphism and composition in the muscovite-lepidolite series. — Amer. Min., 1953, 38, N 1—2.
- Morey G. W., Fournier R. O. The decomposition of albite, microcline and nepheline in hot water. — Amer. Min., 1961, 46.
- Roedder E. Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals. — Econ. Geol., 1960, 53, N 3.
- Sheller W. T., Stevens R. E. The validity of Paragonite as a Mineral Species. — Amer. Min., 1941, 26.
- Wayne E. H., Friedman I. Composition of fluid inclusions Cave-in-Rock fluorite district, Illinois, and upper Mississippi Valley zinc-lead district. — Econ. Geol., 1963, 58, N 6.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>А. А. Кадик</i>	
Вода и углекислота в магматических процессах	5
<i>Е. Б. Лебедев</i>	
Физические свойства магматических расплавов	33
<i>Л. Н. Козарко, Л. Д. Кригман</i>	
Фтор в силикатных расплавах и природных магматических системах	48
<i>В. П. Волков, Г. И. Рузайкин</i>	
Термодинамика газовых равновесий в вулканическом процессе и их математическое моделирование	69
<i>С. Д. Малинин, Н. Е. Учайейшвили</i>	
Приложение теории сильных электролитов к задачам гидротермального минералообразования	99
<i>И. Л. Ходаковский</i>	
Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях	124
<i>Б. И. Рыженко, В. А. Чернушевич</i>	
Влияние давления на процессы электролитической диссоциации	151
<i>Э. Э. Сендеров</i>	
Состав растворов и равновесия минералов цеолитовой фации	171
<i>Г. Т. Остапенко</i>	
Термодинамические особенности систем с негидростатически напряженными твердыми фазами и некоторые геохимические процессы	195
<i>В. А. Пугин</i>	
Равновесия между кванцитом, силлиманитом и андалузитом	228
<i>А. А. Попов</i>	
К геохимии мусковита	237

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ И МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Утверждено к печати ордена Ленина Институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского

Редактор

А. А. Тушкин

Редактор издательства

И. А. Клишова

Художник

Н. В. Илларионова

Художественный редактор

С. А. Литвак

Технический редактор

В. И. Зудина

Сдано в набор 22/VIII 1974 г.

Подписано к печати 3/XII 1974 г.

Формат 70×108^{1/16}

Уч.-изд. л. 21,88 Усл. печ. л. 23,3

Тираж 1000 экз. Тип. зак. 1052

T-21731 Бумага № 2

Цена 2 р. 33 к.

Издательство «Наука» 103717 ГСП,

Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства «Наука»

121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

УДК 550.41

Вода и углекислота в магматических процессах. Кадик А. А. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

Основываясь на экспериментальных и теоретических данных по совместной растворимости воды и углекислоты в магматических расплавах основного и кислого состава рассматриваются процессы, связанные с поведением H_2O и CO_2 при магмообразовании в коре и при дегазации базальтовых магм во время их движения к поверхности Земли. К ним относятся: влияние соотношения H_2O и CO_2 во флюидах на плавление пород коры, на концентрацию воды в образующихся гранитных расплавах; изменение соотношения между H_2O и CO_2 в магматических флюидах при движении гранитных интрузий к поверхности Земли; условия возникновения процессов дегазации основных магм при их движении через кору; возможное влияние дегазации базальтовых магм на массообмен между мантией и нижними частями коры.

Табл. 6. Илл. 11. Библ. назв. 86.

УДК 550.84

Физические свойства магматических расплавов. Лебедев Е. Б. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

В статье приводятся экспериментальные данные по влиянию воды на физические свойства магматических расплавов при высоких давлениях. На основе теоретических и экспериментальных данных оценивается возможное структурное положение воды в водно-силикатном расплаве. Рассматривается предполагаемая смена механизма растворимости воды в водно-силикатном расплаве.

Табл. 9. Илл. 10. Библ. назв. 35.

УДК 550.89

Фтор в силикатных расплавах и природных магматических системах. Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

На основании экспериментальных исследований по влиянию фтора на различные физико-химические свойства силикатных расплавов (объемные свойства, формы отделения фтора в газовую фазу, ИК-спектры, ликвационные явления, вязкость) рассмотрено структурное положение фтора в расплавах различного химизма. Развита принципиально новые представления о структуре фторсодержащих расплавов. Показано, что фтор не является деполимеризатором кремнекислородных анионов, как это предполагалось ранее, а ассоциирован в расплавах с катионами повышенной основности.

С позиции предложенной концепции о связи фтора с катионами повышенной основности рассмотрены особенности геохимии этого элемента в щелочных магмах. В ходе кристаллизации щелочных магматических расплавов фтор не отщепляется в газовую фазу, а накапливается в остаточном расплаве. С этим связано отсутствие явлений грейзенизации в щелочных породах, возникновение ликвационных явлений на конечных стадиях кристаллизации щелочных пород. Преимущественная связь фтора с катионами повышенной основности является причиной того, что фтор в магматических расплавах ведет себя как кислый минерализатор.

Табл. 5. Илл. 9. Библ. назв. 54.

УДК 550.41

Термодинамика газовых равновесий в вулканическом процессе и их математическое моделирование. Волков В. П., Рузайкин Г. И. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

В работе рассматривается физико-химический аспект проблемы вулканических газов. На основании литературных и собственных данных разработан термодинамический критерий равновесности вулканических газов. Для любого числа газообразных веществ даются математические модели расчета их равновесных составов при заданных P и T . В первой из них исходными являются уравнения баланса масс и величины свободных энергий чистых компонентов, а реализация модели сводится к минимизации свободной энергии системы. Вторая модель сводится к уравнениям закона действия масс с использованием констант равновесия наиболее вероятных химических реакций между заданными компонентами газовой смеси. Численная реализация обеих моделей проводится на БЭСМ-4.

Расчеты равновесных составов высокотемпературных вулканических газов базальтовых магм показали принципиальную возможность существования в них химического равновесия. Выявлен ряд закономерностей эволюции состава вулканических эманаций при их охлаждении. По расчетным данным состав ювенильного «магматического газа» базальтовых магм приближается к трехкомпонентной смеси $H_2O - CO_2 - SO_2$ с содержанием H_2O около 50 объемн.%.
Табл. 7. Илл. 5. Библ. назв. 62.

УДК 550.89

Приложение теории сильных электролитов к задачам гидротермального минералообразования. Малинин С. Д., Учамейшвили Н. Е. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

Обобщены данные исследования растворимости ряда минералов и их искусственных аналогов, малорастворимых соединений при гидротермальных условиях с приложением теории сильных электролитов. К анализу привлечены как литературные, так и собственные данные лабораторных исследований, подводящих итог многолетних экспериментальных исследований.

Показано, что на основе современного состояния теории сильных электролитов многочисленные данные по растворимости малорастворимых соединений (барит, ангидрит, кальцит, витерит, стронцианит, повеллит и др.) могут быть представлены в терминах произведения активности и констант комплексов в диапазоне температур от 25 до 350° С.

Табл. 4. Илл. 17. Библ. назв. 45.

УДК 550.41

Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. Ходаковский И. Л. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

Рассмотрены состояние и задачи термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. Предложено новое уравнение состояния жидкой воды, которое в пределах экспериментальных погрешностей описывает ее $P - T$ свойства в интервале температур 0—300° С и давлений 1—10 000 бар. Расчеты коэффициентов активностей электролитов в водных растворах показали, что в пределах $\pm 1\text{Å}$ параметр α в уравнении Дебая — Хюккеля не зависит от температуры и типа электролита в интервале 0—300° С. На основе теории Дебая — Хюккеля выведены уравнения, позволяющие определять стандартные тепловые эффекты реакций и парциальные молярные теплоемкости растворенных в воде веществ из экспериментальных данных для растворов, имеющих высокую ионную силу. Даны уточненные значения $\bar{C}_{p,2}^0$ для 50 ионов при 25° С. Предложен способ определения коэффициентов в уравнениях зависимости значений парциальных молярных теплоемкостей от температуры с учетом принятых в фундаментальных справочниках термических констант веществ при 25° С и всех имеющихся экспериментальных данных при высоких температурах.

Табл. 6. Илл. 8. Библ. назв. 140.

Влияние давления на процессы электролитической диссоциации. Рыженко Б. Н., Чернушевич В. А. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

На основании экспериментальных и теоретических данных рассматриваются закономерности электролитической диссоциации минеральных кислот, солей, оснований и воды при температурах от 0 до 800° С и давлениях от 1 до 5000 бар.

Табл. 2. Библ. назв. 13.

УДК 550.89

Состав растворов и равновесия минералов цеолитовой фации. Сендеров Э. Э. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

Обычное представление полей стабильности цеолитов (в частности, определяющих характерные зоны цеолитовой фации — анальцима, гейландита, ломонтита) на диаграммах $P\text{H}_2\text{O} - T$ недостаточно, поскольку не позволяет учесть эффекты изменения состава растворов, находящихся в контакте с минералами цеолитов, на устойчивость последних. Диаграммы в координатах химических потенциалов «подвижных компонентов» показывают большую часть тенденции и к тому же лишь в ограниченной степени применялись для изучения парагенезисов цеолитов. Информацию о составе необходимо для тех или иных замещений раствора дает расчет констант равновесия реакций, основанный на значениях термодинамических констант участвующих минералов. Необходимые для подсчетов величины доступны в настоящее время благодаря калориметрическим измерениям ряда лабораторий, но также могут быть косвенно оценены из $P - T$ диаграмм фазовых отношений.

На основании экспериментальных данных рассмотрены процессы формирования растворов при взаимодействии пород с термальными водами, в частности, возможность пересыщения растворов кремнеземом.

Табл. 3. Илл. 7. Библ. назв. 54.

УДК 550.41

Термодинамические особенности систем с негидростатически напряженными твердыми фазами и некоторые геохимические процессы. Остапенко Г. Т. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

В работе анализируются термодинамические особенности систем, содержащих негидростатически напряженные твердые фазы, и рассматривается приложение теории к таким геохимическим процессам, как растворение минералов поровыми флюидами и реакции с выделением летучего компонента, полиморфные переходы, твердофазовые реакции между минералами и ориентировка анизотропных минералов в условиях негидростатического напряжения, которые могут иметь место в земной коре.

Рассматривается теория ориентировки анизотропных минералов в поле напряжений и приводятся экспериментальные результаты по моделированию процесса минералообразования в условиях негидростатического напряжения и пластического течения.

Табл. 1. Илл. 13. Библ. назв. 97.

УДК 550.41

Равновесия между кианитом, силлиманитом и андалузитом. Пугин В. А. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1975.

В статье рассматриваются экспериментальные и теоретические аспекты равновесий между полиморфами кианита, силлиманита и андалузита, а также равновесия этих минералов с пиррофилитом, муллитом, кремнеземом, корундом и расплавом. Обсуждается роль примесных компонентов в структурах этих минералов и роль метастабильных реакций при изучении равновесий между полиморфами. Рассмотрены возможности использования находок кианита, силлиманита и андалузита в природных объектах в качестве геобарометров и геотермометров геологических процессов.

Табл. 1. Илл. 4. Библ. назв. 35.

УДК 550.89

К геохимии мусковита. Попов А. А. Сб. «Физико-химические проблемы магматических и гидротермальных процессов». Изд-во «Наука», 1973.

В статье рассматривается мусковит как калиевый член изоморфного ряда калиево-натриевых слюд (ряд мусковит — парагонит). Экспериментальные исследования, выполненные автором и другими исследователями, позволили произвести оценку пределам изоморфизма калия и натрия в этих слюдах для различных температур и давлений, установить границы устойчивости отдельных фаз и, что наиболее интересно, связать содержание калия и натрия в твердой фазе с содержанием их в равновесном с этой фазой растворе. Последнее в сопоставлении с характерными для природных вод и близких к ним растворов отношениями калия к натрию позволяет выделить и объяснить некоторые характерные для природных мусковитов величинные отношения. Такое рассмотрение химизма слюд дает новые аспекты их генезиса и в некоторых случаях может использоваться при поисках месторождений полезных ископаемых.

Табл. 3. Илл. 5. Библ. назв. 38.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
10	10 св.	определении	отделении
134	Рис. 3, б	$B_2 \cdot 10^6$	$B_2 \cdot 10^{-6}$
184	15 св.	кальцием,	кальцитом,

Сб. «Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов»

2 р. 33 к.

1181