

Б. Вуд, Д. Фрейзер

ОСНОВЫ Термо- динамики ДЛЯ ГЕОЛОГОВ

Издательство.
МИР.
Москва

Elementary
thermodynamics
for geologists

B. J. WOOD AND D. G. FRASER

OXFORD UNIVERSITY PRESS

Б. Вуд
Д. Фрейзер

ОСНОВЫ Термо- динамики ДЛЯ ГЕОЛОГОВ

Перевод с английского
канд. геол.-мин. наук
М.А. Богомолова

под редакцией
чл.-корр. АН СССР
В.А. Жарикова

Издательство „МИР“
Москва 1981



3366

Руководство английских авторов по термодинамическим расчетам в приложении к петрогенезису. Излагаются основные сведения по термодинамике, методические приемы расчетов, вопросы термо- и барометрии, взаимодействия минералов с флюидами и расплавами и т.п. Умело подобранные примеры иллюстрируют эффективность термодинамического подхода к решению петрологических проблем.

Для геологов всех специальностей, преподавателей, аспирантов и студентов геологических вузов.

Редакция литературы по геологии

Б. Вуд, Д. Фрейзер

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ГЕОЛОГОВ

Научный редактор *Т. Никифорова*

Мл. редактор *Г. Кустрей*

Художник *Л. Безрученков*

Художественный редактор *Б. Юдкин*

Технический редактор *Л. Бронзберг*

Ст. корректор *И. Максимова*

ИБ № 2333

Подписано к печати 21.10.80. Формат 60 × 90^{1/16}. Бумага офсетная № 1. Печать ротационная. Объем 5,75 бум.л. Усл. печ. л. 11,50. Уч.-изд.л. 10,11. Изд. № 5/0944. Тираж 3.200 экз. Зак. № 17. Цена 1 р. 60 к.

Издательство "Мир"

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
г. Тула, проспект им. В.И.Ленина, 109.

1904020000

В $\frac{20805 - 132}{041(01) - 81}$ 132 - 81

© Oxford University Press 1977

© Перевод на русский язык, "Мир", 1981

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Методы термодинамики завоевывают все большие сферы приложения в геологических науках. Естественна поэтому нужда в различных учебных пособиях и руководствах, облегчающих освоение и успешное применение термодинамических методов при анализе природных объектов. Наряду с фундаментальными и обстоятельными трудами по термодинамике природных систем и методам исследования минеральных равновесий, принадлежащими советским ученым, в последние годы в отечественной и зарубежной литературе появилось несколько книг, представляющих своего рода методические пособия и руководства по применению термодинамики к различным геологическим объектам. К числу таких работ относится и предлагаемая читателю книга, написанная английскими учеными Б. Вудом и Д. Фрейзером.

Книга посвящена изложению расчетных методов термодинамики, применяемых для определения $T - P$ -координат различных минеральных и фазовых равновесий, для выявления соотношений состав - активность твердых растворов и расплавов, для характеристики распределения породообразующих и рассеянных элементов, используемых при определении температуры, давления минералообразования, степени фракционирования, путей эволюции магматических расплавов и т.д.

В первых двух главах авторы постулативно вводят необходимые термодинамические соотношения и определения, а в заключительной главе обсуждают способы получения термодинамических данных. Особое внимание при этом уделяется распространенному в настоящее время (и достаточно эффективному) методу вычисления термодинамических свойств фаз на основе экспериментальных данных по минеральным и фазовым равновесиям. В каждой главе работы приведено небольшое число примеров "петрологических" задач и их решений. Книга, несомненно, окажется полезной для всех геологов, интересующихся применением расчетной термодинамики, в том числе и для тех специалистов, которые никогда этим не занимались, но хотели бы сразу приняться за расчеты. Понимая, что приведенный в книге материал недостаточен для самостоятельной ориентировки читателя в значимости тех или иных соотношений и допущений, в необходимой точности исходных и достоверности полученных данных, авторы во многих разделах книги приводят соответствующие рекомендации, и это, безусловно, поможет читателю (хотя не со всеми рекомендациями можно согласиться).

Следует дать несколько замечаний и разъяснений к материалу,

содержащемуся в книге. Всюду в книге авторы используют выражение энтальпии и свободной энергии в виде H и G для минералов, ΔH и ΔG для реакций. Между тем, в термодинамических справочниках приводятся и в термодинамических расчетах используются (и авторами, конечно, тоже) не абсолютные значения энтальпии и свободной энергии минералов, а ΔH и ΔG образования их из элементов. В работе об этом сказано только в седьмой главе. Заметим также, что значения интегралов различных членов уравнения теплоемкости, необходимые для вычисления зависимости ΔH , ΔG и S от температуры, во многих справочниках табулированы.

Рассматривая различные условия стандартизации при расчетах ΔG реакции (знакомство с которыми весьма полезно для читателя), авторы выражают все изменения термодинамических параметров от принятых за стандартные T и P до интересующих нас T и P для чистых фаз через член активностей ($RT \ln a_i$). Однако изменение термодинамических параметров чистых фаз принято выражать, и это правильнее по физическому смыслу, через приращения:

$$\Delta G_{\Delta T} = - \int_{T^0}^T S dT; \quad \Delta G_{\Delta P} = \int_{P^0}^P V dP,$$

а членом $RT \ln a_i$ выражать лишь изменения активности компонента вследствие изменения состава твердого, жидкого или газового раствора. Не столь наглядными в связи с этим являются также и выражения для члена активности в уравнениях (3.52) – (3.54) и некоторые другие.

В целом материал в книге изложен последовательно и лишь в некоторых местах, где авторами опущены некоторые преобразования или соотношения, важные, с нашей точки зрения, для понимания логических связей, пришлось сделать небольшие примечания.

В отечественной литературе имеется немало фундаментальных работ, посвященных термодинамике природных систем, приложению теоретических и расчетных термодинамических методов к решению различных петрологических и геохимических задач, а также изучению распределения породообразующих и рассеянных компонентов и другим затронутым вопросам. Работы советских ученых в области термодинамики природных процессов, несомненно, занимают ведущее положение в мировой науке. Однако в книге Б. Вуда и Д. Фрейзера отсутствуют какие-либо упоминания об этих исследованиях: они, видимо, не были известны авторам.

В. А. Жариков

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга задумана не как традиционный учебник термодинамики. Ее цель — ввести непосвященного читателя в быстро развивающуюся область геологии без растянутого подготовительного курса классической термодинамики. Поэтому, вместо того чтобы развивать логические связи предмета, мы стремились, где это возможно, использовать рабочие определения. Конечно, при таком способе изложения несколько блекнет истинная красота термодинамики и ее способность строить новые соотношения, манипулируя со слагающими ее уравнениями. Несмотря на то что это может не удовлетворить более искушенного читателя, мы полагаем, что такой путь ознакомления геологов с термодинамикой очень эффективен. В этом отношении "язык" термодинамики можно уподобить некоему обыденному языку. Этот язык прост, потому что обладает небольшим словарным запасом (примерно около пятидесяти слов) и строго определенной грамматикой, в связи с чем может быть построено лишь очень ограниченное число осмысленных предложений, т.е. уравнений. В книге будет идти речь не о грамматике термодинамики, а о том, как читать и говорить на этом "языке" и как понимать его.

Мы надеемся, что читатель сможет пользоваться этой книгой, как "рабочим руководством" по данному предмету, которое в достаточной мере будет стимулировать попытки применить эти методы к тем геологическим проблемам, которые его интересуют. Если такая цель будет достигнута, читатель приобщится к присущей предмету силе и быстро обнаружит многие из его ловушек и ограничений.

Август, 1976

Д.Г. Фрейзер, Оксфорд,
Б.Дж. Вуд, Манчестер

БЛАГОДАРНОСТИ

Сведения и идеи, изложенные в данной книге, явились в значительной мере результатом дискуссий с нашими коллегами. В этой связи мы хотим особенно поблагодарить д-ров Дж. С. Андерсона, С. Банно, И.С.Е. Кармайкла, В.С. Мак-Кензи, Р.К. О'Найонса, Р. Пауэлла и Е.Дж.В. Виттейкера, у которых мы многое почерпнули. В особенности мы признательны д-ру Виттейкеру, взявшему на себя труд прочесть рукопись. Первыми с содержанием книги ознакомились несколько групп учащихся, в частности, при чтении аспирантского курса теоретической петрологии в Манчестере. Мы благодарны учащимся за обсуждение и критику материала курса, а также Совету по исследованию окружающей среды за финансовую поддержку, обеспечившую возможность подготовки и чтения аспирантского курса.

Мы выражаем благодарность Майку Брейли и Питеру Дессену за помощь в подготовке диаграмм, Сью Маэр за изготовление фотографий и Пэт Джексон за помощь в перепечатке.

Наконец, каждый, кто желал бы получить безукоризненный машинописный текст, изобилующий многочисленными формулами с индексами, взятыми из двух алфавитов, может себе представить, как мы обязаны нашей машинистке Патриции Крук.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

аб	- альбит
а.м	- анионная матрица
ан	- анортит
анд	- андалузит
ант	- антофиллит
ар	- арагонит
биот	- биотит
бру	- брусит
волл	- волластонит
вюс	- вюстит
г	- газ
ги	- гемоильменит
гр	- гранат
гро	- гроссуляр
ди	- диопсид
жд	- жадеит
жидк	- жидкость
ка	- кальцит
кв	- кварц
ки	- кианит
кис	- кислый
кли	- клинопироксен
клен	- клиноэнстатит
к.м	- катионная матрица
конфиг	- конфигурация, конфигурационная энтропия
кон.чл	- конечные члены
кор	- корунд
корд	- кордиерит
клиш	- калиевый полевой шпат
крист	- кристалл, кристаллический
кст	- кальсилит
куб	- кубическая позиция
лц	- лейцит
мт	- магнетит
муск	- мусковит
нагр	- нагрузка
общ	- общая
ок	- окислы
окт	- октаэдрическая позиция
ол	- оливин

ор	- ортоклаз
орп	- ортопироксен
осн	- основной
пер	- периклаз
пи	- пироп
пл	- плагиоклаз
поз	- позиция
пор	- порода
прод	- продукты
распл	- расплав
реаг	- реагенты
р-р	- раствор
са	- санидин
силл	- силлиманит
тв	- твердая фаза, твердые компоненты
тв.р	- твердый раствор
терм	- термическая составляющая
тет	- тетраэдрическая позиция
тм	- титаномагнетит
фа	- фаялит
фл	- флюид
фо	- форстерит
шп	- шпинель
э.е.	- энтропийные единицы
энст	- энстатит

ЕДИНИЦЫ

Много размышлений и споров было посвящено, казалось бы, тривиальному вопросу о том, какую систему единиц использовать в данной книге. Эта проблема возникла потому, что большинство химиков, физиков и инженеров пользуются теперь системой единиц СИ. С системой единиц СИ знакомят также многих студентов уже в начале их обучения. Однако эта система мало применяется в геологической литературе, и до сих пор продолжают публиковать работы с использованием системы СГС и других, но не СИ. В частности, в таблицах термодинамических величин, с которыми связаны многие приведенные здесь расчеты, в качестве единиц энергии используются калории (кал), а не джоули (Дж). Давление редко выражается в ньютонах на квадратный метр ($\text{Н/м}^2 = \text{Па}$), но почти всегда в барах или килобарах (кбар); $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Для того чтобы сохранить согласованность с литературой, мы решили, с некоторой неохотой, главными единицами энергии и давления оставить калории и бары. Везде, где это удобно, мы даем в тексте также СИ-эквиваленты. В качестве примера использования различных систем единиц рассмотрим следующий:

Пример. Свободная энергия твердой фазы $b(G_b)$ при некотором давлении P и температуре T приближенно определяется [из уравнений (1.42 - 1.44)]:

$$G_b = H_{1,T} - TS_T + (P - 1)V,$$

где

$H_{1,T}$ = энтальпия b при 1 бар и T ,

S_T = энтропия b при T ,

V = объем b .

Рассчитаем G_b на моль b при 800 К и 10 кбар:

$$H_{1,800} = 15\,000 \text{ кал/моль} = 15,0 \text{ ккал/моль},$$

$$S_{800} = 10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} = 10 \text{ энтропийных единиц (э. е.)},$$

$$V = 5 \text{ см}^3 = \frac{5}{41,84} = 0,1195 \text{ кал/бар}.$$

Заметьте, что для согласования объемы должны выражаться в калориях на бар.

При 10 кбар (= 10 000 бар) и 800 К

$$G_b = 15\,000 - 800(10) + 9999(0,1195)$$

$$= \underline{8195 \text{ кал/моль}}.$$

В системе единиц СИ $H_{1,800}$ выражается в джоулях (Дж), S в джоулях на кельвин на моль (Дж/К·моль), V в кубических метрах (m^3). С использованием переходных коэффициентов:

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$$

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Н/м}^2$$

соответствующие величины равны:

$$H_{1,800} = 62\,760 \text{ Дж/моль},$$

$$S_{800} = 41,84 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} = 5 \times 10^{-6} \text{ м}^3.$$

При 10^9 бар (10^9 Н/м^2) и 800 К .

$$G_b = 62\,760 - 800(41,84) + (10^9 - 10^5) 5 \times 10^{-6} = \underline{34\,288 \text{ Дж/моль}}.$$

Употребляя килоджоули (кДж) или килокалории (ккал), имеем:

$$\underline{G_b = 34,288 \text{ кДж/моль} = 8,195 \text{ ккал/моль}}.$$

ВВЕДЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Минералогия горных пород, обнажающихся на поверхности земли, отражает давление и температуры, при которых эти породы образовались, и их химические составы. Для предсказания наиболее стабильных, или *равновесных*, минеральных ассоциаций породы при любых заданных условиях температуры и давления могут быть использованы методы химической термодинамики.

Давно установлено, что химическое равновесие достигается в течение какого-то времени при кристаллизации многих метаморфических (напр., Эскола [36]) и медленно остывающих магматических пород и даже при быстром охлаждении вулканических пород (напр., Кармайкл [22, 23]). Следовательно, применение к этим породам принципов термодинамики может способствовать глубокому проникновению в их историю.

В таких случаях можно с полным основанием предполагать условия равновесия и принимать термодинамические построения для определения физических условий кристаллизации (давления, температуры и т.д.). Очевидно, что объем породы, находящейся в равновесии, может быть небольшим, поскольку первоначальные различия в составе сохраняются в пределах сантиметров даже при метаморфизме высоких ступеней.

Приняв это основное допущение о химическом равновесии, начнем с определений важных термодинамических терминов и переменных.

1.1. Система

Система — это просто группа атомов, минералов или пород, которая выбирается для рассмотрения. Точное положение границ системы устанавливается произвольно. Например, может быть удобным выбрать в качестве системы целое обнажение, или штучной образец, или всего один минерал в шлифе. Границы системы в общем выбераются таким образом, чтобы минералы, флюиды и расплавы в ее пределах могли считаться находящимися в равновесии.

Изменения, происходящие в системе, могут включать либо не включать взаимодействие с окружающим материалом. *Изолированная система* — та, которая не может обмениваться энергией или веществом с окружающей средой. *Закрытая система* может обмениваться энергией, но не веществом (например, изохимический мета-

морфизм). *Открытая система* может обмениваться с окружающей средой как энергией, так и веществом (метаморфизм с сопутствующим метасоматизмом).

Система состоит из одной или более фаз. *Фаза* — это отграниченная часть системы с определенными химическими и физическими свойствами. При рассмотрении породы часто различаются несколько минеральных фаз, например все кристаллы оливина в системе составляют оливиновую фазу, кристаллы плагиоклаза — плагиоклазовую фазу и так далее. Кроме того, может присутствовать расплавленная фаза и флюидная фаза, состоящая, например, из H_2O , CO_2 и CO .

1.2. Компоненты

Каждую фазу в системе можно считать сложной из одного или более *компонентов*. Число этих компонентов для любой отдельной фазы может быть определено различным путем. Например, для оливинового твердого раствора $(Mg, Fe)_2SiO_4$ возможны следующие наборы компонентов: 1) Mg_2SiO_4 и Fe_2SiO_4 , 2) MgO , FeO и SiO_2 , 3) Mg^{2+} , Fe^{2+} , Si^{4+} и O^{2-} . Выбор компонентов произволен и зависит от характера решаемой термодинамической задачи. Впрочем, вообще удобнее всего в качестве компонентов сложных минеральных фаз брать конечные члены серии твердых растворов, например

Mg_2SiO_4 и Fe_2SiO_4 в оливине $(Mg, Fe)_2SiO_4$,

$KAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$ и $NaAlSi_3O_8$ в полевом шпате

$(K, Na, Ca)(Al, Si)_2Si_2O_8$,

$CaMgSi_2O_6$, $CaFe^{2+}Si_2O_6$ и $NaAlSi_2O_6$ в клинопироксене

$(Ca, Na)(Mg, Fe^{2+}, Al^{3+})Si_2O_6$.

Причина удобства выбора в качестве компонентов формульных единиц конечных членов состоит в том, что не для любого возможного набора компонентов мы располагаем термодинамическими данными. Например, термодинамические свойства чистых оливина Mg_2SiO_4 и плагиоклаза $NaAlSi_3O_8$ известны, но неизвестны свойства Mg^{2+} в оливине и Na^+ в плагиоклазе, так как эти ионы не могут быть изучены в чистом виде.

1.3. Химический потенциал, μ

Чтобы определить направление химических изменений в породах, необходимо ввести понятие о химических потенциалах (μ) компонентов, слагающих породы. Химический потенциал аналогичен электрическому или гравитационному потенциалу в том смысле, что, измеряя потенциалы (μ) компонентов в различных частях системы, можно определить тенденцию вещества к переносу или реакции. Компоненты всегда перемещаются из области с высоким хи-

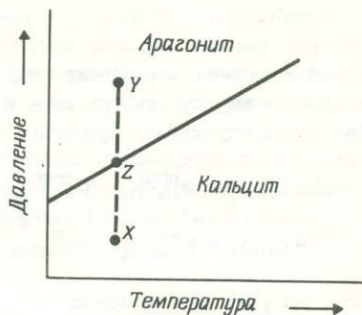


Рис. 1.1. Общий вид фазовой границы между кальцитом и арагонитом в системе CaCO_3 .

мическим потенциалом в область с низким химическим потенциалом таким образом, что система в целом приближается к наиболее низкому из возможных энергетических состояний.

Рассмотрим систему, состоящую из двух полиморфных разновидностей CaCO_3 : чистого арагонита (CaCO_3) и чистого кальцита (CaCO_3). Соотношения химического потенциала компонента CaCO_3 в кальцитовой фазе ($\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}}$) и такового в арагонитовой фазе ($\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ар}}$) при различных давлениях и температурах могут быть выведены из фазовой диаграммы кальцит – арагонит (рис. 1.1).

В точке X, находящейся в поле устойчивости кальцита, $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}}$ ниже, чем $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ар}}$, и вещество будет переходить из арагонитовой фазы к кальцитовой до тех пор, пока весь арагонит не исчезнет. В точке Y произойдет обратное, потому что $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ар}}$ ниже, чем $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}}$. В точке Z величины μ_{CaCO_3} в обеих фазах равны; таким образом, здесь не будет наблюдаться перемещения вещества и обе фазы будут находиться в равновесии (рис. 1.2).

Чтобы выразить соотношения между кальцитом и арагонитом, принято записывать уравнение химической реакции интересующего компонента (или компонентов) и рассматривать сравнительные величины μ вышеизложенным способом:

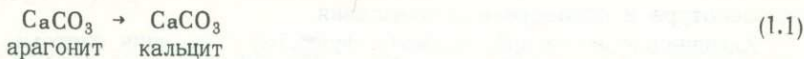


Рис. 1.2. Относительные химические потенциалы в точках X, Y и Z на рис. 1.1.

Условлено считать, что реакция протекает слева направо, так что компоненты правой стороны реакции считаются продуктами, а левой стороны — реагентами. Учитывая это условие, разницу в μ_{CaCO_3} между продуктами и реагентами, $\Delta \mu_{\text{CaCO}_3}$, можно определить следующим образом:

$$\Delta \mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{прод}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{реаг}} \quad (1.2)$$

$$\Delta \mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ар}}$$

Так, на рис. 1.1 имеем:

$$\begin{aligned} (a) \text{ в точке X: } \Delta \mu_{\text{CaCO}_3} &< 0, \\ (b) \text{ в точке Y: } \Delta \mu_{\text{CaCO}_3} &> 0, \\ (c) \text{ в точке Z: } \Delta \mu_{\text{CaCO}_3} &= 0. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Основное условие химического равновесия выражено уравнением (1.3с).

Химические потенциалы компонентов выражаются в джоулях на моль (Дж/моль) или, что больше принято в геологической литературе, калориях на моль (кал/моль). Поскольку химический потенциал — удельное свойство, он не зависит от реального числа молей в системе, т.е. $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ар}}$ представляет определенную величину при любом заданном давлении и температуре независимо от того, имеется в системе 1 или 1000 молей CaCO_3 . (Можно провести аналогию с грамм-эквивалентным весом компонента. Компонент $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ имеет формульный вес 278,21 и грамм-эквивалентный вес 278,21 грамма. Грамм-эквивалентный вес (удельное свойство) не зависит от того, 2, 10 или 10^6 молей $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ присутствует в системе.)

Свойства системы, подобные μ , независимые от ее массы, называются *интенсивными свойствами*. Другие примеры — давление, температура и показатель преломления.

Химический потенциал является функцией состояния системы. Это означает, что химический потенциал любого компонента i (μ_i) имеет одно определенное значение, если заданы величины давления, температуры и валового состава системы. В качестве примера вернемся к рис. 1.1. Если взять систему, состоящую из чистого CaCO_3 , то в точке X потенциалы $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}}$ и $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ар}}$ имеют определенные значения. Эти величины совершенно независимы от пути достижения системой температуры и давления, соответствующих точке X. Единственный способ изменить величину $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}}$ или $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ар}}$ — это изменить *состояние* системы путем изменения температуры, давления или посредством добавления других компонентов.

1.4. Энергия Гиббса и химический потенциал

В общем случае фазы или системы состоят более чем из одного компонента, и часто бывает необходимо рассмотреть термодинамические свойства фазы (системы) в целом, а не свойства слагающих их компонентов. Сумма химических потенциалов каждого компонента, умноженная на число молей каждого из них, для всех компонентов фазы или системы определяется как энергия Гиббса (или свободная энергия):

$$G_{\text{общ}} = \sum_i \mu_i n_i, \quad (1.4)$$

где μ_i — химический потенциал компонента i , n_i — число молей компонента i в рассматриваемой фазе, а суммирование проводится по всем компонентам. Для оливинового твердого раствора, состоящего из n_1 молей Mg_2SiO_4 и n_2 молей Fe_2SiO_4 , свободная энергия оливиновой фазы определяется как

$$G_{\text{общ}} = n_1 \mu_{Mg_2SiO_4}^{on} + n_2 \mu_{Fe_2SiO_4}^{on}. \quad (1.5)$$

Из уравнений (1.4) и (1.5) очевидно, что G является функцией числа молей компонентов, присутствующих в рассматриваемой фазе или системе. Свойства системы, которые зависят от количества имеющегося материала, называются *экстенсивными свойствами* (например, масса, объем, теплосодержание).

Поскольку свободная энергия многокомпонентной фазы зависит от ее состава, из уравнения (1.4) следует, что химический потенциал любого компонента i в этой фазе может быть получен частным дифференцированием G по n_i при постоянных количествах всех прочих компонентов (n_j):

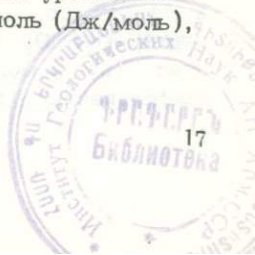
$$\left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i. \quad (1.6)$$

Переменные величины давления (P), температуры (T) и количества молей компонентов (n_j) при дифференцировании принимаются постоянными.

Для чистой однокомпонентной фазы из уравнения (1.5) вытекает следующее соотношение:

$$\begin{aligned} G &= \mu n, \\ \mu &= G/n. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Таким образом, для чистой фазы потенциал слагающего ее компонента равен мольной свободной энергии этой фазы. Из уравнения (1.7) следует, что, поскольку размерность μ — кал/моль (Дж/моль), размерность G — просто калории (джоули).



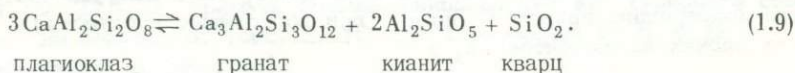
В дальнейшем в этой книге будет удобно иметь дело почти исключительно с *молярными* (удельными) свойствами фаз или их компонентов. По этой причине мы будем применять обозначение G_a (кроме особо оговоренных случаев) для свободной энергии на моль фазы a и μ_i^a для обозначения химического потенциала компонента i в фазе a . Если a состоит из чистого компонента i , тогда имеем

$$G_a = \mu_i^a. \quad (1.8)$$

Определять абсолютные величины свободных энергий фаз или химических потенциалов компонентов нет ни возможности, ни необходимости. Свободные энергии фаз могут, впрочем, быть измерены относительно эталонного набора стандартных веществ, обычно либо элементов, либо окислов, с тем, чтобы построить шкалу относительных свободных энергий или химических потенциалов. Поскольку условием равновесия для сбалансированных по массе реакций (с равным количеством атомов по обе стороны) является равенство химических потенциалов, необходимо знать лишь *разницу* в величине μ компонентов реагентов и продуктов, для того чтобы определить, будет ли реакция протекать справа налево или наоборот.

1.5. Равновесия многокомпонентных систем

Равновесия в системах, содержащих более одного компонента, могут рассматриваться таким же образом, как было показано для реакции кальцит - арагонит. При высоких давлениях анортит разлагается согласно реакции



По аналогии с уравнениями (1.2) и (1.3) величина ΔG (для более чем одного компонента) может быть определена следующим образом:

$$\Delta G = \mu_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{ГР}} + 2\mu_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{КИ}} + \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{КВ}} - 3\mu_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}^{\text{ПЛ}} \quad (1.10)$$

и при равновесии

$$\Delta G = 0.$$

Если ΔG меньше нуля, из анортита образуются гранат, кианит и кварц. Если же ΔG больше нуля, стабилен анортит. Как и в предыдущем случае, нижние индексы ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, SiO_2 и т.д.) относятся к *компонентам*, а верхние (кианит, гранат и т.д.) - к *фазам*, т.е. $\mu_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{КИ}}$ означает химический потенциал компонента Al_2SiO_5 в кианитовой фазе. Поскольку химический потенциал (μ) - молярное (удельное) свойство, необходимо ввести коэффициенты 3 для $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и 2 для Al_2SiO_5 , потому что

в реакции (1.9) принимают участие соответственно 3 и 2 моля этих компонентов.

В породах гранат никогда не представлен чистым $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, а плагиоклаз — чистым $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. В обоих случаях они являются многокомпонентными твердыми растворами с изменяющимся в широких пределах составом. Однако очень важно отметить, что если в любой породе имеется равновесие между плагиоклазовым твердым раствором, гранатовым твердым раствором, кианитом (обычно почти чистым Al_2SiO_5) и кварцем (почти чистым SiO_2), то ΔG в уравнении (1.10) должно равняться нулю. Это условие применимо независимо от сложности фаз в породах. Хотя химические потенциалы компонентов в твердых растворах и в чистых фазах неодинаковы, реакции и условия равновесия могут рассматриваться через простые компоненты конечных членов, как показано выше (уравнение реакции (1.9), и условия равновесия (1.10)). Исследование равновесных соотношений между различными простыми компонентами в многокомпонентных горных породах — чрезвычайно действенный метод решения геологических вопросов, потому что для любой данной минеральной ассоциации обычно можно написать несколько реакций, используя простые компоненты. Чем больше таких реакций будет записано, тем больший объем информации можно получить из минеральных ассоциаций.

1.6. Определение μ и G

Чтобы определить условия равновесия для данного набора минералов, необходимо получить численные значения μ и G входящих в него компонентов и фаз. Как упоминалось выше, абсолютные значения этих величин не могут быть определены, однако, выбрав некоторую точку отсчета, можно получить их относительные значения. Энергию Гиббса для системы или фазы можно выразить как

$$G = H - TS, \quad (1.11)$$

где H — теплосодержание, или энтальпия, системы или фазы, а S — ее энтропия; T — абсолютная температура. Энтальпия системы обычно выражается относительно энтальпий слагающих ее элементов. Энтальпию элементов при 1 бар и рассматриваемой температуре принято считать равной нулю. Исходя из этого, строится шкала относительных энтальпий соединений этих элементов. Рассмотрим, например, энтальпию чистого форстерита Mg_2SiO_4 . Принимая теплосодержания Mg (кристаллический), Si (кристаллический) и O_2 (газ) при 1 бар и T равными нулю, энтальпия Mg_2SiO_4 определяется реакцией



$$\Delta H_{\text{реакции}} = H_{\text{фо}} - 2H_{\text{Mg}} - H_{\text{Si}} - 2H_{\text{O}_2} = \\ = H_{\text{фо}} - 0 = -520,37 \text{ ккал} (-2177,23 \text{ кДж}) \text{ при 1 бар и } 298 \text{ К.}$$

Энтропия системы или фазы, S , может рассматриваться как мера случайности, или разупорядоченности, в системе. Чем выше степень разупорядоченности, тем больше величина энтропии. В качестве примера рассмотрим систему большого объема, содержащую небольшое количество газового вещества. Вероятность нахождения молекулы газа в пределах любого данного объема системы очень мала, так как небольшое количество молекул рассеяно в большом объеме. Отсюда степень случайности этой системы велика и молярная энтропия газа также велика. Если уменьшать объем системы, давление, обратно пропорциональное объему, возрастет и межмолекулярные расстояния сократятся. При уменьшении общего объема системы вероятность нахождения молекулы в любом данном объеме газа увеличивается, а энтропия, или случайность, следовательно, снижается. При сильном увеличении давления газ может сжиматься или даже затвердевать. Из этого следует, что молекулы в жидком состоянии с малым объемом и высокой плотностью должны иметь молярную энтропию ниже, чем в состоянии газа, и что молярная энтропия в твердом состоянии будет еще ниже. Кроме увеличения молярной плотности в жидком и твердом состояниях по сравнению с газовым, трансляционная и ротационная степени свободы молекул (также связанные со случайностью) в жидком и твердом состояниях гораздо ниже, чем в газовом, благодаря более сильным межмолекулярным взаимодействиям.

В качестве первого приближения, следовательно, можно построить следующую сравнительную шкалу энтропий:

$$(S_{\text{газ}})_{\text{низк } P} > (S_{\text{газ}})_{\text{выс } P} > S_{\text{жидк}} > S_{\text{ТВ}}. \quad (1.13)$$

Поскольку G — свойство экстенсивное, H и S также являются экстенсивными свойствами. Так как в этой книге используется молярная величина G , в дальнейшем энтальпия на моль и энтропия на моль фазы a будут обозначаться соответственно H_a и S_a . Следовательно, размерность H_a будет кал/моль (Дж/моль), а S_a — кал/моль·град, известная под названием энтропийной единицы (э.е.).

Аналогичное выражение для химического потенциала компонента i в фазе a имеет вид

$$\mu_i^a = \bar{H}_i^a - T \bar{S}_i^a, \quad (1.14)$$

где \bar{H}_i^a — парциальная молярная энтальпия компонента i в фазе a , и \bar{S}_i^a — парциальная молярная энтропия. Парциальная молярная энтальпия компонента i есть энтальпия моля этого компонента в фазе состава a . Если фаза состоит только из компонента i , тогда, так же как и для G и μ , молярная энтальпия равна парциальной молярной энтальпии компонента i в фазе a . Если фаза a представляет смесь компонентов, такого равенства нет (см. гл. 3). Рассмотрим реакцию форстерита и кварца с образованием энстатит-

та (все фазы чистые):



Изменение энтальпии этой системы при реакции 1 моля форстерита с 1 молем кварца определяется как

$$\Delta H = H_{\text{энст}} - H_{\text{кв}} - H_{\text{фо}} \quad (1.16)$$

Например, при 900 К и 1 бар

$$\Delta H = -738\,988 + 216\,401 + 519\,207 = -3380 \text{ кал}$$

(3\,091\,930) (905\,422) (2\,172\,360) (-14\,142 \text{ Дж})

ΔH представляет теплоту реакции при постоянном давлении. Таким же образом, изменение энтропии этой реакции определяется как

$$\Delta S = S_{\text{энст}} - S_{\text{кв}} - S_{\text{фо}}$$

При 900 К и 1 бар

$$\Delta S = 86,12 - 26,09 - 61,88 = -1,85 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

(360,33) (109,16) (258,91) (-7,74 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль})

Чтобы определить, в каком направлении пойдет реакция (1.15), слева направо или наоборот, при данном наборе P, T условий, необходимо знать величину ΔG при этих условиях. Это определяется соотношением

$$\Delta G = \mu_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{энст}} - \mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{фо}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}}$$

или, поскольку все фазы чистые,

$$\Delta G = G_{\text{энст}} - G_{\text{фо}} - G_{\text{кв}} = \Delta H - T\Delta S \quad (1.17)$$

По аналогии с кальцитом и арагонитом (разд.1.3): при $\Delta G < 0$ реакция протекает направо, при $\Delta G > 0$ реакция протекает налево, при $\Delta G = 0$ равновесие. В этом случае при 900 К и 1 бар имеем

$$\Delta G = -3380 + 900 \times 1,85 = -1715 \text{ кал} (-7176 \text{ Дж}).$$

Таким образом, при 1 бар и 900 К из форстерита и кварца образуется энстатит.

Закон Хесса

Поскольку H, S (а также объем V) являются функциями состояния системы, то в тех случаях, когда экспериментальные трудности не допускают их непосредственного измерения, они могут быть определены косвенным путем. Например, получить алмаз из графита по реакции



В таблицах термодинамических данных принято приводить энтальпии минералов и газов при стандартной температуре, обычно 298,15 К (25,0°C), а для того чтобы получить величины при более высоких температурах, необходимо интегрировать уравнение (1.22) для каждого минерала.

Значение H для любой температуры T по данным H_{298} и C_p определяется следующим образом:

$$\int_{298}^T dH = \int_{298}^T C_p dT, \quad (1.24)$$

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_p dT. \quad (1.25)$$

Если теплоемкость независима от температуры, имеем

$$H_T = H_{298} + C_p (T - 298). \quad (1.26)$$

Вообще же теплоемкости зависят от температуры и интегрирование обычно несколько более сложно. Для большинства фаз, представляющих интерес для геологов, теплоемкости измерены и сведены в таблицы [69]. В тех случаях, когда теплоемкости неизвестны, их с достаточной степенью надежности можно оценить (разд. 1.7).

В общем виде зависимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры показана на рис. 1.3. Как можно видеть, при абсолютном нуле C_p проходит через нуль, а при высокой температуре приближается к постоянной величине. В области температур выше 298,15 К эту зависимость можно представить в виде следующего простого уравнения:

$$C_p = a + bT + c/T^2, \quad (1.27)$$

где a , b и c — константы, экспериментально определяемые для каждой фазы, а T — абсолютная температура.

Для определения теплосодержания фазы при любой температуре T

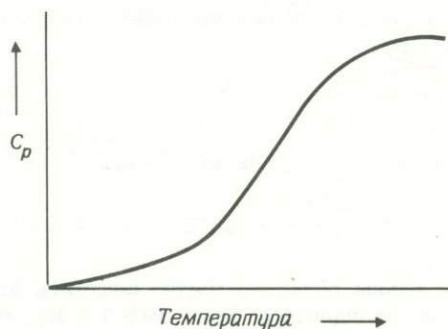


Рис. 1.3. Зависимость теплоемкости от температуры при постоянном давлении.

подставляем уравнение (1.27) в (1.25):

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T (a + bT + c/T^2) dT. \quad (1.28)$$

Интегрируя, получаем

$$H_T = H_{298} + \left[aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_{298}^T. \quad (1.29)$$

Интересующее значение температуры, T , подставляется в выражение в квадратных скобках, и результат прибавляется к H_{298} . Такая же подстановка производится для 298 К, и результат вычитается из H_{298} . Сумма дает H_T .

Пример 1. Определить энтальпию низкого альбита при 900 К и 1 бар, если даны энтальпия его при 298,15 К и 1 бар и уравнение теплоемкости (в кал/град·моль).
Для альбита

$$C_P = 61,7 + 13,9 \times 10^{-3} T - \frac{15,01 \times 10^5}{T^2} \quad [69].$$

$$H_{298} = -937146 \text{ кал/моль} \quad [108].$$

$$\begin{aligned} H_{900} &= H_{298} + \left[aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_{298}^{900} = \\ &= -937146 + \left[61,7T + \frac{13,9 \times 10^{-3} T^2}{2} + \frac{15,01 \times 10^5}{T} \right]_{298}^{900}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Подстановка значений температуры T в это выражение дает:

$$\begin{aligned} H_{900} &= -937146 + 61,7(900 - 298) + \frac{13,9 \times 10^{-3}}{2} (900^2 - 298^2) + \\ &+ 15,01 \times 10^5 \left(\frac{1}{900} - \frac{1}{298} \right) = -898360 \text{ кал/моль}. \end{aligned}$$

Увеличение теплосодержания фазы ведет также к увеличению ее энтропии. Если при постоянном давлении получено количество тепла dH , то

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (1.31)$$

или, согласно уравнению (1.22),

$$dS = \frac{C_P dT}{T}. \quad (1.32)$$

Таким образом, чтобы получить энтропию фазы при температуре T из стандартной (при 298,15 К), можно следующим образом

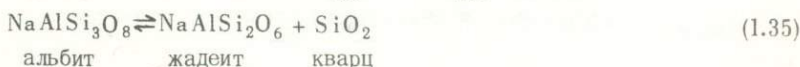
проинтегрировать уравнение (1.32):

$$S_T - S_{298} = \int_{298}^T \left(\frac{a}{T} + b + \frac{c}{T^3} \right) dT, \quad (1.33)$$

$$S_T = S_{298} + \left[a \ln T + bT - \frac{c}{2T^2} \right]_{298}^T, \quad (1.34)$$

и, вычисляя S_T , нужно, как и в случае с H_T , подставить значение температуры T в выражение, стоящее в квадратных скобках.

Пример 2. Рассчитать ΔH_{800} и ΔS_{800} реакции



исходя из следующих данных:

Фаза	H_{298} , кал/моль	S_{298} , э. е.	C_p , кал/моль·град
Низкий альбит	-937 146	50,20	$61,7 + 13,9 \times 10^{-3} T$ $-15,01 \times 10^5$ T^2
Жадеит	-719 871	31,90	$48,16 + 11,42 \times 10^{-3} T$ $-11,87 \times 10^5$ T^2
Кварц	-217 650	9,88	$11,22 + 8,2 \times 10^{-3} T$ $-2,7 \times 10^5$ T^2

$$\Delta H_{298} = +937 146 - 719 871 - 217 650 = -375 \text{ кал},$$

$$\Delta S_{298} = -50,2 + 31,9 + 9,88 = -8,42 \text{ э. е.},$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \frac{\Delta c}{T^2} = -2,32 + 5,72 \times 10^{-3} T + \frac{0,44 \times 10^5}{T^2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta H_{800} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{800} \Delta C_p dT = -375 + \left[-2,32 T + \frac{5,72}{2} \times 10^{-3} T^2 - \frac{0,44 \times 10^5}{T} \right]_{298}^{800}$$

Подставляя $T = 800$ и $T = 298$, получаем

$$\Delta H_{800} = -375 - 80,6 + 581,55 = \underline{+125,95 \text{ кал.}} \quad (1.36)$$

Подобным же образом

$$\Delta S_{800} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{800} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -8,42 + \left[-2,32 \ln T + 5,72 \times 10^{-3} T - \frac{0,44 \times 10^5}{2 T^2} \right]_{298}^{800} \quad (1.37)$$

и, подставляя, как и ранее, T , получаем

$$\Delta S_{800} = -8,42 - 10,96 + 11,77 = -7,61 \text{ э.е.}$$

По этим результатам легко можно убедиться, что допущение $\Delta C_p = 0$ вносит лишь исключительно малую погрешность в расчет ΔG реакции с участием чистых жадеита, альбита и кварца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Полагая $\Delta C_p = 0$ и используя величины ΔH и ΔS при 298 К, имеем

$$\Delta G_{1\text{бар}, 800} = -375 + 800 \times 8,42 = +6361 \text{ кал.}$$

Если же учесть температурную зависимость теплоемкости, расчетная величина $\Delta G_{1\text{бар}, 800}$ будет равна 6214 кал ($126 + 800 \times 7,61$). Следовательно, ошибка, вызванная использованием величин 298 К при 800 К, составляет меньше 150 кал, что на порядок меньше, чем неопределенность значения ΔH .

Поэтому резонно сделать следующее допущение относительно величины $\Delta G_{1\text{бар}, T}$

$$\Delta G_{1\text{бар}, T} = \Delta H_{1\text{бар}} T \Delta S, \quad (1.38)$$

где ΔH и ΔS фактически постоянны в широком интервале температур. Это допущение применимо практически для всех без исключения *твердофазных* реакций в интересующем геологов интервале температур. Таким образом, для реакций, в которых участвуют только твердые фазы, достаточно знать $\Delta H_{1\text{бар}}$ и ΔS при какой-то температуре, близкой к исследуемой, или даже во многих случаях при 298 К, для того чтобы иметь возможность рассчитать $\Delta G_{1\text{бар}, T}$ с достаточной точностью. Использование этого допущения избавляет от необходимости выполнения интегрирования уравнения теплоемкости для расчета твердофазных реакций. Допущение $\Delta C_p = 0$ возможно также и в реакциях с участием газов и жидкостей, но только в сравнительно узком температурном интервале (200 – 300°C или около того). В этих случаях необходимость производить интегрирование теплоемкости зависит от требуемой точности расчетов.

1.8. Зависимость μ и G от давления

При постоянной температуре T влияние давления на свободную энергию фазы a (G_a) определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial G_a}{\partial P} \right)_T = V_a. \quad (1.39)$$

Аналогично, изменение химического потенциала компонента i в фазе a равно *парциальному* мольному объему компонента i в фазе a :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^a}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i. \quad (1.40)$$

Для реакции, в которой происходит изменение объема

$$\Delta V = \sum V_{\text{прод}} - \sum V_{\text{реак}},$$

можно записать аналогичное выражение

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V. \quad (1.41)$$

Интегрирование этого уравнения позволяет рассчитать ΔG реакции при любых давлении P и температуре T , если известны ΔG при каком-либо давлении и температуре T .

1.9. Зависимость μ и G от температуры и давления

Свободная энергия Гиббса реакции при любых температуре и давлении может быть рассчитана путем комбинации уравнений (1.36) и (1.37) (температурная зависимость ΔG) с уравнением (1.41).

$$(\Delta G)_{P,T} = \Delta H_{1\text{бар},298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T(\Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT) + \int_1^P \Delta V dP. \quad (1.42)$$

Решение этого уравнения позволяет определить условия, при которых фазы находятся в равновесии.

При геологических расчетах твердофазных реакций почти всегда можно сделать еще одно упрощающее допущение о том, что объемы твердых фаз не зависят от давления и температуры. В этом случае имеем

$$\int_1^P V dP = (P - 1)V. \quad (1.43)$$

Или для реакций с участием только твердых фаз

$$\int_1^P \Delta V_{\text{ТВ}} dP = (P - 1)\Delta V_{\text{ТВ}}. \quad (1.44)$$

Можно учесть также термическое расширение (α) и сжимаемость (β), выражая объемы твердых фаз через эти параметры [27], хотя обычно в этом нет необходимости:

$$V = V_{1\text{бар},298} + \alpha(T - 298) + \beta(P - 1). \quad (1.45)$$

1.10. Расчет равновесия реакции

Рассмотрим реакцию



При равновесии имеем уравнение:

$$\Delta G = \mu_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{жд}} + \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}} - \mu_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{аб}} = 0,$$

которое, если все фазы чистые, эквивалентно выражению

$$\Delta G = G_{\text{жд}} + G_{\text{кв}} - G_{\text{аб}} = 0.$$

Термодинамические данные для чистых фаз реакции (1.46), по Роби и Вальдбауму [108], имеют следующие величины:

$$\Delta H_{1,298} = + 937\,146 - 719\,871 - 217\,650 = - 375 \text{ кал}$$

$$(3\,921\,020) - (3\,011\,940) - (910\,650) = - (1,569 \text{ кДж})$$

$$\Delta S_{298} = - 8,42 \text{ э.е.}$$

$$(- 35,23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}).$$

Следует заметить, что величины энтальпии, приведенные Роби и Вальдбаумом, относятся к 1 атм., которая составляет 1,013 бар. Ошибка, возникающая из приравнивания бара к атмосфере, составляет всего лишь

$$(1,013 - 1) \times \Delta V = - 0,005 \text{ кал.}$$

Для равновесия при 298 К и давлении P имеет место условие

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_{298} - 298 \Delta S_{298} + \int_1^P \Delta V dP = 0. \quad (1.47)$$

В точке на линии равновесия, которая по температуре на величину dT выше 298 К и на dP выше P, на основании уравнения (1.42) имеем:

$$\Delta G_{P+dP, 298+dT} = \Delta H_{298} + \Delta C_P dT - (298 + dT) \left(\Delta S + \frac{\Delta C_P dT}{298 + dT} \right) +$$

$$+ \int_1^{(P+dP)} \Delta V dP = 0 \text{ (равновесие)}. \quad (1.48)$$

Уравнивая выражения (1.47) и (1.48), получаем

$$-\Delta S dT + \Delta V dP = 0.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (1.49)$$

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона (1.49) позволяет, зная ΔS и ΔV , рассчитать наклон линии равновесия реакции при любых давлениях и температуре.

Если мы вводим допущение $\Delta C_p = 0$ ($\Delta H_{1\text{бар}}, \Delta S$ постоянны), то равновесная температура при 1 бар определяется соотношением

$$\Delta G = 0 = \Delta H_{1\text{бар}} - T\Delta S,$$

$$\Delta H_{1\text{бар}} = T\Delta S,$$

$$T = \frac{-375}{-8,42} = 44,5 \text{ К.}$$

Линия равновесия при некотором более высоком давлении, P_1 , может быть рассчитана по соотношению

$$\Delta G = 0 = \Delta H_{1\text{бар}} - T\Delta S + (P_1 - 1)\Delta V.$$

И наоборот, используя уравнение Клаузиуса – Клапейрона, данные для 1 бар можно экстраполировать в более высокие давления, приняв, что ΔS и ΔV постоянны и равны этим величинам при 1 бар и 298 К. Это в общем допустимо, для твердофазных реакций.

Прежде чем рассчитывать dP/dT по уравнению Клаузиуса – Клапейрона, необходимо согласовать единицы ΔV и ΔS . Если ΔS выражено в энтропийных единицах, то соответствующей единицей для ΔV будет калория на бар (кал/бар) с переходным коэффициентом от кубических сантиметров, равным $1/41,84$. (Следует отметить, что если применяется система единиц СИ, то поправка не нужна, так как единицы этой системы взаимосогласованы.) Так

$$\Delta V \text{ кал/бар} = \Delta V \text{ см}^3/41,84.$$

В этом случае

$$\Delta V = \frac{-16,98}{41,84} = -0,4058 \text{ кал/бар} = -16,98 \times 10^{-6} \text{ м}^3,$$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{-8,42}{-0,4058} = +20,75 \text{ бар/град} = \frac{-35,23 \text{ Нм К}^{-1}}{-16,98 \times 10^{-6} \text{ м}^3} = \\ &= 20,75 \times 10^5 \text{ Нм}^{-2} \text{ К}^{-1} = 20,75 \text{ бар/град.} \end{aligned}$$

При 298 К, следовательно, $P = 1 + 20,75 \times (298 - 44,5) = 5260 \text{ бар}$.

При 900 К $P = 1 + 20,75 \times (900 - 44,5) = 17750 \text{ бар} = 17,75 \text{ кбар}$.

Фазовая диаграмма, рассчитанная по этим данным для 298 К, показана на рис. (1.4). Эта диаграмма показывает, что при 900 К альбит стабилен до 17,75 кбар, а при 298 К – до кбар. Если бы для расчета этой фазовой диаграммы мы взяли значения энтальпии

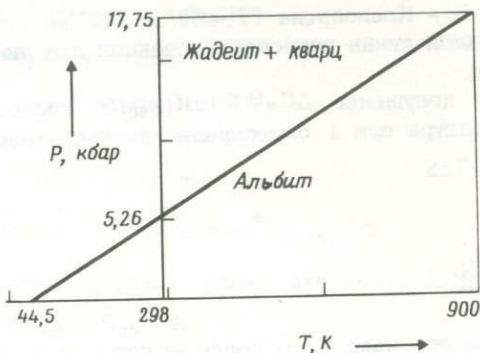


Рис. 1.4. Равновесная фазовая граница между альбитом, жадеитом и кварцем, рассчитанная по величинам энтальпии, энтропии и объема при 1 бар, 298 К (все значения приняты постоянными).

и энтропии для 900 К (по Роби и Вальдбауму), то расчетное давление при 900 К составило бы 17,05 кбар, а при 298 К — 6,54 кбар. Из этих цифр ясно, что для данной твердофазной реакции допущение $\Delta C_p = 0$ вполне приемлемо в широком интервале температур. Погрешность, вызванная использованием данных по 298 К для 900 К, не выходит за пределы обычной ошибки твердофазных установок высокого давления, применяемых для экспериментального определения фазовых диаграмм.

1.11. Подробнее об энтропии.

Общую энтропию, или разупорядоченность, системы или фазы качественно можно рассматривать сложной двумя составляющими:

1) *Термической разупорядоченностью*, вызванной движением, вращением и колебанием атомов и молекул в твердых телах, жидкостях и газах.

2) *Энтропией смешения*, обусловленной смешением более чем одного типа атомов или молекул жидкости или газа, либо смешением более чем одного типа атомов в какой-либо позиции твердого вещества. Для примера рассмотрим твердые растворы оливинов между форстеритом Mg_2SiO_4 и фаялитом Fe_2SiO_4 . В структуре оливина имеется два типа катионных позиций, M1 и M2, занятых Mg^{2+} в форстерите и Fe^{2+} в фаялите. В промежуточных членах этой серии, $(Mg_xFe_{1-x})SiO_4$, атомы железа и магния случайным образом распределены по этим двум позициям. Если взять любую позицию M1 или M2, вероятность занятия ее атомом магния равна x , а атомом железа $(1 - x)$. Смешение атомов железа и магния вносит значительный беспорядок, или случайность, чего не наблюдается в чистых конечных членах. В конечных членах все позиции M1 и M2 заняты либо Mg (форстерит), либо Fe (фаялит). Доля энтропии смешения в общей энтропии фаз, вероятно, весьма

велика, так как почти все природные минералы представляют собой многокомпонентные твердые растворы.

Свойства смешения твердых растворов более детально будут рассматриваться в главе 3. Здесь же мы вновь вернемся к энтропиям чистых фаз, не имеющих энтропий смешения.

Энтропии чистых фаз

Зная энтропию минерала при 298 К и его теплоемкость, энтропию при любой другой температуре можно рассчитать из соотношения

$$\int_{298}^T dS = \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.50)$$

Аналогичное интегрирование дает энтропию минерала относительно ее величины при температуре абсолютного нуля ($-273,15^\circ\text{C}$):

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.51)$$

При температуре абсолютного нуля, однако, прекращается всякое тепловое движение в твердых телах и не может быть беспорядочного расположения атомов, вызванного колебаниями решетки или другими их движениями. Это приводит к третьему закону термодинамики: энтропия чистого кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю. И как вытекает из уравнения (1.51),

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.52)$$

Энтропию чистого кристаллического вещества можно, следовательно, получить непосредственно путем измерения теплоемкости, полагая, что S_0 (при 0 К) равна нулю. Роби и Вальдбаум [108] протабулировали значения энтропии "по третьему закону" для большинства кристаллических фаз, представляющих интерес для геологов при 298,15 К и более высоких температурах.

В тех случаях, когда энтропия "по третьему закону" для чистого минерала неизвестна, ее можно оценить по совокупности значений энтропий слагающих минерал окислов с учетом эмпирической поправки на разницу в объемах. Существует большое количество эмпирических уравнений, которые используются для этих целей; нижеследующие два из них применяются для температуры 298,15 К:

$$S_{298,15} = (S_{ок})_{298,15} + 0,5(V - V_{ок}) \text{ э.е.}, \quad (1.53)$$

$$S_{298,15} = (S_{ок})_{298,15} \left(\frac{1 + (V/V_{ок})}{2} \right) \text{ э.е.} \quad (1.54)$$

В этих уравнениях V и $S_{298,15}$ представляют соответственно объем

(см³) и энтропию силиката, $S_{ок}$ и $V_{ок}$ — суммарную энтропию (при 298,15 К) и объем (см³) окислов, слагающих силикаты. Применение этих уравнений к нескольким фазам в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ с целью оценки энтропий при 298 К показано в табл. 1.1. Эти оценки достаточно хорошо согласуются с экспериментально измеренными величинами $S_{298,15}$. Точность этих оценок может быть повышена путем применения различных эмпирических коэффициентов к различным типам силикатов (одни для гранатов, другие для пироксенов и т.д.) или выведением значений энтропий сложных силикатов из энтропий простых силикатов сходной структуры, например из энтропий пироксенов рассчитываются энтропии амфиболов с поправкой на объем, как в уравнениях (1.53) и (1.54).

Выражение, аналогичное (1.54), можно использовать для оценки теплоемкостей минеральных фаз, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Когда такие оценки производятся, они оказываются даже более точными, чем оценки энтропий. Уравнение теплоемкости имеет вид

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

Каждая из констант a , b и c этого уравнения определяется следующим образом:

$$a = a_{ок} \left(\frac{1 + (V/V_{ок})}{2} \right) \quad (1.55)$$

и так далее. В заключение можно подчеркнуть, что энтропии и теп-

Т а б л и ц а 1.1

Измеренные и расчетные значения энтропий при 298 К некоторых фаз в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

Фаза	S_{298} измер э.е.	$S_{298}^{ок}$ э.е.	S_{298} (1.53)*	S_{298} (1.54)**
$CaAl_2Si_2O_8$ анортит	48,45	41,44	47,48	44,26
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ гроссуляр	57,7	70,32	61,0	65,8
Ca_2SiO_4 оливин	28,8	28,88	30,33	29,62
Al_2SiO_5	20,02	22,06	19,97	21,11

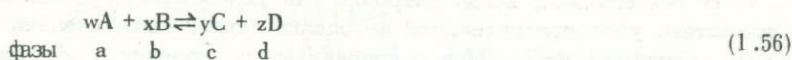
* Энтропии, рассчитанные по уравнению (1.53).

** Энтропии, рассчитанные по уравнению (1.54).

лоемкости всех чистых минеральных фаз, представляющих интерес для геологов, известны либо могут быть оценены с достаточной степенью надежности.

Выводы

1. Для любой реакции с участием компонентов минералов, флюидов или расплавов



условием равновесия при любом давлении и температуре является

$$y\mu_C + z\mu_D - w\mu_A - x\mu_B = \Delta G = 0,$$

где μ_C — химический потенциал компонента C в фазе c и т.д., а w, x и т.д. — количество молей компонентов, участвующих в реакции. Если в реакции участвуют лишь чистые фазы, то потенциалы можно заменить молярными свободными энергиями (G_c и т.д.) фаз при заданных температуре и давлении.

2. Зная молярные (или парциальные молярные) энтальпии H, энтропии S, теплоемкости C_p и объемы V, можно рассчитать химические потенциалы или свободные энергии при любом давлении и температуре:

$$G_{p,T} = H_{1\text{бар} 298} + \int_{298}^T C_p dT - T(S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT) + \int_1^p V dp.$$

3. Общая форма уравнения теплоемкости имеет вид

$$C_p = a + bT + c/T^2,$$

где a, b и c — экспериментально устанавливаемые константы.

4. Для твердофазных реакций в общем случае допустимо считать, что $\Delta C_p (\sum (C_p)_{\text{прод}} - \sum (C_p)_{\text{реак}})$ равна 0 и что ΔV постоянно. При этих допущениях

$$(\Delta G)_{p,T} = \Delta H_{1\text{бар}} - T\Delta S + (P-1)\Delta V,$$

где ΔH , ΔS и ΔV — константы. Для приведенной выше реакции (1.56) функции ΔH , ΔS и т.д. определяются как

$$\Delta H = yH_c + zH_d - wH_a - xH_b$$

и так далее.

5. Наклон линии равновесия реакции в P-T-пространстве определяется (в любой точке) уравнением Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V},$$

где ΔS и ΔV — изменения энтропии и объема реакции при заданных давлениях и температуре.

6. Энтропии чистых кристаллических фаз при любой температуре могут быть получены исходя из третьего закона термодинамики:

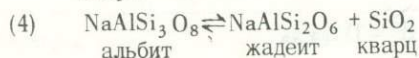
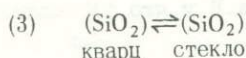
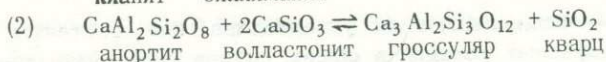
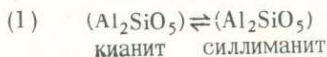
$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT.$$

7. В тех случаях, когда энтропии или теплоемкости силикатов неизвестны, удовлетворительная их оценка может быть сделана по сумме слагающих их окислов с поправками на разницу в объемах.

Задачи к главе I

1. Исходя из значений S_{298} и V_{298} нижеперечисленных минералов, рассмотреть реакции (1) — (4) и определить направление реакции при (а) увеличении температуры и (б) увеличении давления. (Установить как будет изменяться ΔG : возрастать или уменьшаться при небольшом увеличении T и P .)

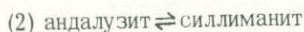
	S (Дж/К · моль)	S , э.е.	V , см ³
Альбит (низкий)	(210,04)	50,20	100,27
Кианит	(83,76)	20,02	44,09
Силлиманит	(96,11)	22,97	49,9
Кварц (альфа)	(41,34)	9,88	22,69
Кварцевое стекло	(47,44)	11,33	27,27
Жадеит	(133,5)	31,90	60,40
Анортит	(202,7)	48,45	100,79
Волластонит	(82,01)	19,60	39,93
Гроссулярь	(241,4)	57,7	125,3



2. Принимая $\Delta C_P = 0$ и ΔV независимым от давления и температуры, рассчитать и схематически изобразить фазовую диаграмму Al_2SiO_5 по следующим данным (взяты из работы Холдауэя [62]; см. гл. 7):



$(\Delta H)_{1\text{бар}} = +1770$ кал (7406 Дж); $\Delta S = +2,95$ э.е (12,34 Дж/К),
 $\Delta V = +5,81$ см³ = 0,1389 кал/бар.



$$(\Delta H)_{1 \text{ бар}} = + 730 \text{ кал (3054 Дж)}; \Delta S = + 0,71 \text{ э.е. (2,971 Дж/К)};$$

$$\Delta V = - 1,63 \text{ см}^3 = - 0,03896 \text{ кал/бар.}$$

Все ΔH , ΔS и ΔV принимаются независимыми от P и T . Третью реакцию андалузит \rightleftharpoons кианит следует рассчитать по приведенным данным.

3. Рассчитать S_{800} для альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), если известны:

$$S_{298} = 50,20 \text{ э.е. (210,04 Дж/К) [108],}$$

$$C_p = 61,7 + 13,9 \times 10^{-3} T - 15,01 \times 10^5 / T^2 \text{ кал/град} \cdot \text{моль [69]}$$

$$= (258,2) + (58,2 \times 10^{-3} T) - (62,80 \times 10^5 / T^2) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Решения задач к главе I

1. Оценка влияния температуры и давления на ΔG реакций, используя соотношение

$$\Delta G = \Delta H_{1 \text{ бар}, T} - T\Delta S + (P-1)\Delta V.$$

Все ΔH , ΔG , ΔS и ΔV означают ($\sum H_{\text{прод}} - \sum H_{\text{реак}}$),
($\sum \mu_{\text{прод}} - \sum \mu_{\text{реак}}$ и т.д.

(1) кианит \rightleftharpoons силлиманит. Поскольку ΔS положительно, то ΔG с повышением T становится все более отрицательным. Следовательно, повышение температуры благоприятствует устойчивости силлиманита. Поскольку ΔV положительно, то ΔG с повышением P становится более положительным, что способствует образованию кианита (реагента).

(2) ΔV отрицательно, ΔS отрицательно. Увеличение P благоприятно для образования продуктов; повышение T стабилизирует реагенты.

(3) ΔV положительно, ΔS положительно. Увеличение P повышает устойчивость реагентов; возрастание T благоприятно для продуктов.

(4) ΔV отрицательно, ΔS отрицательно. Возрастание P способствует образованию продуктов, возрастание T — реагентов.

2. Расчет фазовой диаграммы Al_2SiO_5 при условии $C_p = 0$ и ΔV постоянно.

(1) кианит \rightleftharpoons силлиманит

$$\Delta H_{1 \text{ бар}} = 1770 \text{ кал (7406 Дж)}; \Delta S = + 2,95 \text{ э.е. (+ 12,34 Дж/К)};$$

$$\Delta V = 0,1389 \text{ кал/бар (5,81 см}^3\text{)}.$$

$$\text{Температура равновесия при 1 бар} = \frac{\Delta H_{1 \text{ бар}}}{\Delta S} = 600 \text{ К}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \underline{21,238 \text{ бар/град}}.$$

(2) андалузит \rightleftharpoons силлиманит

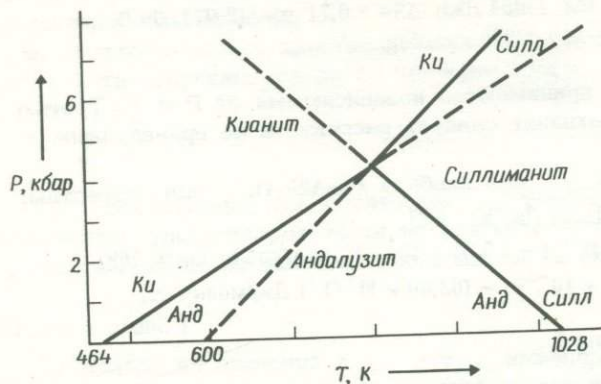


Рис. 1.5. Решение задачи 2

Температура равновесия при 1 бар = 1028 К

$$\frac{dP}{dT} = -18,224 \text{ бар/град.}$$

Для реакции кианит \rightleftharpoons андалузит значения ΔH ; ΔS и ΔV можно получить, вычитая значения этих величин для реакции андалузит \rightleftharpoons силлиманит из их значений для реакции кианит \rightleftharpoons силлиманит:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 1770 - 730 = 1040 \text{ кал (4352 Дж)}, \\ \Delta S &= 2,95 - 0,71 = 2,24 \text{ э.е. (9,37 Дж/К)}, \\ \Delta V &= 0,1389 + 0,03896 = 0,17786 \text{ кал/бар (7,44} \times 10^{-6} \text{ м}^3\text{)}. \end{aligned}$$

Температура равновесия при 1 бар = 464 К

$$\frac{dP}{dT} = 12,594 \text{ бар/град.}$$

Полученная в результате фазовая диаграмма показана ниже.

Заметим, что часть кривой кианит \rightleftharpoons силлиманит при низких давлениях располагается в поле, где андалузит устойчивее остальных фаз того же состава. Следовательно, в этой области при давлениях ниже неинвариантной трехфазной точки кривая кианит - силлиманит (ки - силл) метастабильна. То же самое справедливо и для высокотемпературной части кривой кианит - андалузит (в поле силлиманита) и расположенной при высоких давлениях части кривой андалузит - силлиманит (в поле кианита). Таким образом можно определить расположение *стабильных* кривых вокруг неинвариантной точки. Положение неинвариантной точки можно получить путем совместного решения уравнения любых двух кривых в отношении P и T ; например, для кривой кианит - андалузит (ки - анд):

$$T = 600 + (P - 1) \frac{1}{21,238},$$

где $(1/21,238)$ – наклон линии в градусах на бар; для кривой андалузит – силлиманит (анд – силл);

$$T = 1028 - (P - 1) \frac{1}{18,224}.$$

При совместном решении этих двух уравнений получаем.

$$428 = (P - 1) \left(\frac{1}{21,238} + \frac{1}{18,224} \right),$$

$$P = \underline{4198 \text{ бар.}}$$

Обратная подстановка в любое из двух уравнений дает

$$T = \underline{798 \text{ К.}}$$

3. Рассчитать S_{800} для альбита.

$$C_p = 61,7 + 13,9 \times 10^{-3} T - 15,01 \times 10^5 / T^2 \text{ кал/град} \cdot \text{ моль.}$$

$$(258,2) + (58,2 \times 10^{-3} T) - (62,80) \times 10^5 / T^2 \text{ Дж/К} \cdot \text{ моль,}$$

$$\int_{298}^{800} dS = \int_{298}^{800} \frac{C_p}{T} dT,$$

$$S_{800} - S_{298} = \int_{298}^{800} \left(\frac{61,7}{T} + 13,9 \times 10^{-3} - \frac{15,01 \times 10^5}{T^3} \right) dT =$$
$$= \left[61,7 \ln T + 13,9 \times 10^{-3} T + \frac{15,01 \times 10^5}{2T^2} \right]_{298}^{800}.$$

Подставляя $T = 800$ и вычисляя члены в квадратных скобках, получим 424,73 э.е. Подстановка $T = 298$ дает 364,1 э.е.

Следовательно,

$$S_{800} = 50,2 + 424,73 - 364,1 = \underline{110,83 \text{ э.е.}} \quad (463,71 \text{ Дж/К}).$$

СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ, АКТИВНОСТИ И ФУГИТИВНОСТИ

2.1. Введение

В главе 1 мы ввели понятие о химическом потенциале μ как мере тенденции или химической способности к реакции при определенных условиях давления, температуры и состава. Обсуждалось также значение эталонного состояния для термодинамических свойств компонентов, и за эталонные точки были приняты 298 К и 1 бар. Если для чистой фазы известны $H_{1\text{бар}, 298}$, $S_{1\text{бар}, 298}$ и C_p , можно рассчитать химический потенциал компонента этой чистой фазы при 1 бар и любой температуре. Если, кроме того, известен объем этой фазы, μ может быть вычислен для любых давлений и температур.

Когда имеют дело с термодинамическими задачами в геологии, в общем случае удобно выбрать некоторую эталонную величину химического потенциала μ_i компонента (при заданных давлении P_1 , температуре T_1 и составе) и сравнивать расчетные величины μ_i с значением их в *стандартном состоянии*. Это стандартное состояние выбрано исключительно в целях удобства для любого конкретного расчета; оно не влияет на конечный результат. Поскольку существуют таблицы термодинамических данных, то вообще наиболее удобно (как убедительно будет показано) использовать в качестве стандартных состояния чистых компонентов при 1 бар и данной температуре (или при данных температуре и давлении), а не при 1 бар и 298 К. Эта глава посвящена обсуждению некоторых типов стандартных состояний и применению μ_i с использованием различных стандартных состояний.

2.2. Определение активности

Активность компонента i в фазе j отражает разницу между химическим потенциалом (μ_i^j) при данных P, T и составе и μ_i^0 в стандартном состоянии (при P°, T°). Алгебраически это определение выглядит как

$$\mu_i^j = \mu_i^0 + RT \ln a_i^j, \quad (2.1)$$

где a_i — активность компонента i в фазе j , а \ln — натуральный логарифм.

Преобразуя уравнение (2.1), получаем выражение для актив-

ности:

$$a_i^j = \exp \frac{\mu_i^j - \mu_i^0}{RT}. \quad (2.2)$$

Будем пока рассматривать уравнения (2.1) и (2.2) как определения активности, что будет ясно из последующего изложения.

Перейдем к определениям a_i^j и μ_i^j для трех различных типов стандартных состояний.

2.3. Стандартное состояние при давлении 1 бар и любой данной температуре

Рассмотрим чистую фазу j , сложенную только одним компонентом i . При давлении 1 бар и любой температуре T химический потенциал компонента i в чистой фазе определяется соотношением

$$(\mu_i^j)_{1,T} = (G_j)_{1,T} - T(S_j)_T. \quad (2.3)$$

При P бар и температуре T μ_i^j в чистой фазе j может быть получен из соотношения

$$(\mu_i^j)_{P,T} = (\mu_i^j)_{1,T} + \int_1^P \bar{V}_i^j dP = (\mu_i^j)_{1,T} + \int_1^P V_j dP. \quad (2.4)$$

(Для чистых фаз парциальные мольные объемы слагающих их компонентов равны их мольным объемам.)

Если взять состояние компонента i в фазе j , сложенной только этим компонентом при 1 бар и температуре T , за стандартное, то μ_i^0 (химический потенциал компонента i в стандартном состоянии) выражается

$$\mu_i^0 = (\mu_i^j)_{1,T}. \quad (2.5)$$

Отсюда химический потенциал компонента i в чистой фазе j при P бар и T можно записать как

$$(\mu_i^j)_{P,T} = \mu_i^0 + \int_1^P V_j dP. \quad (2.6)$$

При сравнении уравнений (2.6) и (2.1) видно, что *активность* компонента i в фазе j при P бар и T может быть выведена из соотношения

$$RT \ln a_i^j = \int_1^P V_j dP. \quad (2.7)$$

Если рассматриваемая фаза твердая, то ее объем в первом приближении можно считать независимым от давления. В этом случае интегрирование правой части уравнения (2.7) дает

$$RT \ln a_i^j = V_j(P - 1). \quad (2.8)$$

Если же вместо сравнительно несжимаемого твердого тела фаза j представляет газ, то допущение о независимости объема от давления может применяться только к очень малым изменениям давления. Таким образом, чтобы получить значение активности при P бар и T для газа, V_j до интегрирования уравнения (2.7) должен быть выражен как функция давления. Если фаза j ведет себя как идеальный газ, соотношение между объемом и давлением определяется знакомым уравнением состояния

$$PV_j = RT \quad (2.9)$$

или

$$V_j = \frac{RT}{P} \quad (2.10)$$

Подстановка выражения (2.10) в (2.7) дает соотношение

$$RT \ln a_i^j = \int_1^P \frac{RT}{P} dP, \quad (2.11)$$

которое теперь можно интегрировать, получая

$$RT \ln a_i^j = RT \ln P - RT \ln 1, \quad (2.12)$$

$$RT \ln a_i^j = RT \ln P/1. \quad (2.13)$$

Таким образом, если брать в качестве стандартного состояния чистый газ при 1 бар и T , то активность газообразного компонента в чистом идеальном газе равна давлению, т.е.

$$a_i^j = P/1. \quad (2.14)$$

В более общем случае, когда давление идеального газа в стандартном состоянии (P^0) не равно 1 бар, аналогичное выражение имеет вид

$$a_i^j = P/P^0. \quad (2.15)$$

Из уравнений (2.12) и (2.13) теперь ясно, почему было выбрано определение активности в форме уравнения (2.1). Из соотношения (2.15) можно видеть, что активность идеального газового компонента (относительно стандартного состояния при 1 бар и T) представляет отношение его давления к давлению компонента в стандартном состоянии. В более общем виде *активность* любого компонента есть отношение фугитивности этого компонента к его фугитивности в стандартном состоянии:

$$a_i^j = f_i/f_i^0.$$

Фугитивность (летучесть) имеет размерность давления и включает поправку на неидеальность (см. разд. 2.8).

2.4. Стандартное состояние при любом данном давлении и температуре

Рассмотрим приведенный выше пример: фазу j , сложенную только одним компонентом i . При P бар и T (K) химический потенциал компонента i чистой фазы j может быть получен из уравнений (2.3) и (2.4):

$$(\mu_i^j)_{P,T} = (H_i)_{1,T} - T(S_i)_T + \int_1^P V_j dP. \quad (2.16)$$

Если за стандартное состояние компонента i взята чистая фаза j при P бар и T (K), то μ_i^0 , очевидно, равен $(\mu_i^j)_{P,T}$, т.е.

$$\mu_i^0 = (\mu_i^j)_{P,T}. \quad (2.17)$$

Сравнивая (2.1) и (2.17), получаем активность компонента i в фазе j при P бар и T (K):

$$RT \ln a_i^j = 0, \quad a_i^j = 1 \text{ (поскольку } \ln 1 = 0). \quad (2.18)$$

Таким образом, активность компонента чистой фазы при P бар и T (K), если взять эту чистую фазу при данных P и T за стандартное состояние, равна 1. Активность любого компонента в его стандартном состоянии равна 1.

2.5. Стандартное состояние при давлении 1 бар и температуре 298 K

Если за стандартное состояние компонента i берется чистая фаза j при 1 бар и 298 K, то μ_i^0 можно получить из величин энтальпии и энтропии j при 1 бар и 298 K:

$$\mu_i^0 = (G_j)_{1,298} = (H_j)_{1,298} - 298(S_j)_{298}. \quad (2.19)$$

Химический потенциал компонента i в чистой фазе j при P бар и T должен, как и ранее, определяться соотношением

$$(\mu_i^j)_{P,T} = (H_j)_{1,T} - T(S_j)_T + \int_1^P V_j dP. \quad (2.20)$$

Чтобы определить активность i в j с помощью этого стандартного состояния (1 бар, 298 K), необходимо выразить $(H_j)_{1,T}$ и $(S_j)_T$ через $(H_j)_{1,298}$, $(S_j)_{298}$ и C_P :

$$(\mu_i^j)_{P,T} = (H_j)_{1,298} + \int_{298}^T (C_P)^j dT - T \left((S_j)_{298} + \int_{298}^T \frac{(C_P)^j}{T} dT \right) + \int_1^P V_j dP. \quad (2.21)$$

Сравнение уравнений (2.19) и (2.21) с (2.1) дает активность компонента i в фазе j для этого стандартного состояния:

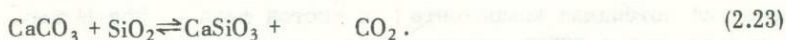
$$RT \ln a_i^j = \int_{298}^T (C_p)_i^j dT - (T-298)(S_i)_{298} - T \int_{298}^T \frac{(C_p)_i^j}{T} dT + \int_1^P V_i^j dP. \quad (2.22)$$

Обратите внимание, что в каждом из этих трех случаев $(\mu_i^j)_{P,T}$ одинаков и что действительная величина химического потенциала зависит только от давления, температуры и состава системы; он имеет одно-единственное значение и не зависит от выбора стандартного состояния. Активность же компонента i в фазе j сильно зависит от условий стандартизации.

Выбор стандартного состояния определяется исключительно удобством для расчетов и не влияет на конечный результат. В последнем обсуждавшемся примере, чтобы рассчитать активность и $(\mu_i^j)_{P,T}$, необходимо использовать $(H_i)_{1,298}$ и $(S_i)_{298}$ и интегрировать функцию теплоемкости $(C_p)_i^j$. Если используется стандартное состояние при 1 бар, T или P, T , то нет необходимости интегрировать функцию теплоемкости, чтобы получить a_i^j и $(\mu_i^j)_{P,T}$, при условии, что значение $(\mu_i^j)_{1,T}$ известно. Так как таблицы Роби и Вальдбаума [108] дают значения S_T и $(H_T - H_{298})$ через интервал 10°C , то во многих случаях H_T, S_T и (μ_i^j) можно вычислить, не прибегая к интегрированию функции C_p . В этих случаях при расчетах лучше воспользоваться стандартными состояниями компонентов при 1 бар, T либо P бар, T , а остальные данные взять из таблиц Роби и Вальдбаума.

2.6. Расчет линии равновесия реакции с участием флюидной фазы

При высокотемпературном метаморфизме кремнистых известняков кальцит реагирует с кварцем, образуя волластонит и двуокись углерода:



кальцит кварц волластонит флюид

Для равновесного сосуществования кальцита, кварца, волластонита и флюида должно соблюдаться условие

$$\mu_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}} + \mu_{\text{CO}_2}^{\text{фл}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}} = \Delta G = 0. \quad (2.24)$$

Подстановка уравнения (2.1) в (2.4) для каждого из четырех компонентов $\text{CaSiO}_3, \text{CO}_2, \text{CaCO}_3$ и SiO_2 дает

$$\mu_{\text{CaSiO}_3}^0 + RT \ln a_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}} + \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln a_{\text{CO}_2}^{\text{фл}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^0$$

$$-RT \ln a_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}} - \mu_{\text{SiO}_2}^0 - RT \ln a_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}} = 0. \quad (2.25)$$

Преобразуя уравнение (2.25) и группируя логарифмические члены в правой части, получаем уравнение, известное под названием изотермы Вант-Гоффа:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CaSiO}_3}^0 + \mu_{\text{CO}_2}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0 - \mu_{\text{SiO}_2}^0 &= \Delta G^0 = \\ &= -RT \ln \left(\frac{a_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}} \cdot a_{\text{CO}_2}^{\text{фн}}}{a_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}}} \right). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Уравнение (2.26) можно использовать для расчета P - T-условий равновесия между кальцитом, кварцем, волластонитом и CO₂ как для чистых однокомпонентных фаз, так и для "природных" многокомпонентных фазовых составов. Рассмотрим применение уравнения (2.26) к этому равновесию с использованием двух различных стандартных состояний.

а. *Стандартное состояние при давлении 1 бар и любой данной температуре.*

Рассмотрим условия сосуществования чистых кальцита, кварца, волластонита и CO₂ со стандартными состояниями всех компонентов в виде чистых фаз при 1 бар и T(K). Для этого стандартного состояния определяется соотношением

$$\Delta G_{1,T}^0 = \Delta H_{1,T}^0 - T \Delta S_{1,T}^0, \quad (2.27)$$

где $\Delta H_{1,T}^0 - \Delta S_{1,T}^0$ - разность между энтальпиями и энтропиями чистых реагентов и чистых продуктов при 1 бар и T.

Для предварительного расчета будет пользоваться приведенными Роби и Вальдбаумом [108] для 900 K величинами $\Delta H_{1,T}^0$ и $\Delta S_{1,T}^0$, полагая, что $\Delta C_p = 0$:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1,900}^0 &= (H_{900}^{\text{волл}} + H_{900}^{\text{CO}_2} - H_{900}^{\text{ка}} - H_{900}^{\text{кв}}) \\ &= -389\,591 - 94\,267 + 286\,800 + 216\,401 = 19\,343 \text{ кал (80\,931 Дж)}, \end{aligned}$$

$$\Delta S_{900}^0 = (S_{900}^{\text{волл}} + S_{900}^{\text{CO}_2} - S_{900}^{\text{ка}} - S_{900}^{\text{кв}}) = 35,07 \text{ э.е. (146,7 Дж/К} \cdot \text{моль)}.$$

Взяв стандартные состояния в каждом случае при давлении 1 бар и данной T, активности твердых компонентов, которые нужно подставить в уравнение (2.25), могут быть получены из уравнения (2.8) (принимая V_i постоянным):

$$RT \ln a_{\text{CaCO}_3} = (P-1)V_{\text{ка}}, \quad (2.28)$$

$$RT \ln a_{\text{CaSiO}_3} = (P-1)V_{\text{волл}} \text{ и т.д.}$$

При допущении, что CO_2 ведет себя как идеальный газ и что, следовательно, активность CO_2 равна давлению, уравнение (2.26) принимает вид

$$\Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 = -RT \ln P_{\text{CO}_2} - (P-1)V_{\text{волл}} + (P-1)V_{\text{ка}} + (P-1)V_{\text{кв}} \quad (2.29)$$

Определяя следующим образом ΔV твердых веществ:

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{ТВ}} &= V_{\text{волл}} - V_{\text{ка}} - V_{\text{кв}} = -19,69 \text{ см}^3 \\ &= -0,47065 \text{ кал/бар (Роби и Вальдбаум)} \end{aligned} \quad (2.30)$$

и подставляя в уравнение (2.29) значения энтальпии и энтропии при 1 бар, 900 К, получаем

$$19343 - T(35,07) = -RT \ln P + (P-1)0,47065 \quad (2.31)$$

Наиболее легкий способ рассчитать линию равновесия — подставить в уравнение (2.31) некоторые частные значения давления P и решить его в отношении T . Например, при 5000 бар ($P = 1,987$ кал/град·моль)

$$19343 - T(35,07) = -RT \ln 5000 + 4999 (0,47065),$$

$$19343 - T(35,07) = -1,987 \cdot T \cdot 8,5172 + 2353$$

$$T = \underline{936 \text{ К.}}$$

При 2000 бар $T = 922 \text{ К}$; при 1000 бар $T = 884 \text{ К}$; при 1 бар $T = 552 \text{ К}$.

Приведенные выше величины вычислены при условии, что в интересующем нас диапазоне температур $\Delta C_p = 0$. Допустимость этого условия легко проверить, повторив расчеты с использованием реальных термодинамических данных для 1000 К (для $P = 5000$ бар и 2000 бар), 800 К ($P = 1000$ бар) и 500 и 600 К ($P = 1$ бар). Для точек более высокого давления, где данные по энтальпии и энтропии экстраполируются на $20 - 40^\circ$, расхождение между данными для 900 К и данными для 1000 и 800 К лежит в пределах 1° . Экстраполяция до 550 К вносит уже большую погрешность, однако результаты, полученные из данных по $\Delta H_{1,500}^0$, ΔS_{500}^0 и $\Delta H_{1,600}^0$, ΔS_{600}^0 , составляют 562 К, т.е. на 10 выше, чем дает расчет по данным для 900 К. Эти результаты показывают, что допущение $\Delta C_p = 0$ в пределах интервала температур $200 - 300^\circ\text{C}$ не вносит больших ошибок в расчет условий равновесия.

Приняв температуру равновесия равной 562 К при 1 бар и используя температуры равновесия при других давлениях, рассчитанных из $\Delta H_{1,900}^0$ и ΔS_{900}^0 , получим линию равновесия реакции, показанную на рис. 2.1. Следует заметить, что в отличие от твердофазных реакций наклон линий равновесия реакций с участием флюидных компонентов сильно зависит от давления. Как было показано в главе 1, наклон $P - T$ -кривой определяется уравнением



Рис. 2.1. Рассчитанные $P - T$ -координаты реакции кальцит + кварц \rightleftharpoons волластонит + CO_2 . Видно влияние давления на наклон кривой равновесия.

Клаузиуса - Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2.32)$$

В этом случае ΔS и ΔV в любой точке кривой получаются из значений S_i и V_i при соответствующих давлениях и температурах:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\text{волл}} + S_{\text{CO}_2} - S_{\text{ка}} - S_{\text{кв}}, \\ \Delta V &= V_{\text{волл}} + V_{\text{CO}_2} - V_{\text{ка}} - V_{\text{кв}}. \end{aligned}$$

Поскольку флюидный компонент CO_2 гораздо более сжимаем, чем твердые компоненты, с повышением давления ΔV быстро уменьшается, что вызывает возрастание dP/dT . (ΔS также несколько уменьшается с увеличением давления, но не так быстро, как ΔV .) Поэтому при увеличении давления dP/dT приближается к бесконечности и может становиться отрицательным при отрицательном ΔV .

б. Стандартное состояние при любых данных давлении и температуре. Если нужно рассчитать кривую реакции, показанную на рис. 2.1, используя стандартные состояния при P и T , расчет выполняется следующим образом. Поскольку стандартное состояние в каждом случае представлено чистой фазой при данных P и T , мы рассматриваем лишь равновесия между чистыми фазами, и каждый компонент всегда пребывает в своем стандартном состоянии. Следовательно,

$$(\mu_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}})_{P,T} = \mu_{\text{CaSiO}_3}^0 \quad (2.33)$$

и условия равновесия компонентов, участвующих в реакции (2.23), будут

$$\begin{aligned} (\mu_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}})_{P,T} + (\mu_{\text{CO}_2}^{\text{фл}})_{P,T} - (\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}})_{P,T} - (\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}})_{P,T} &= \Delta G = 0, \\ \mu_{\text{CaSiO}_3}^0 + \mu_{\text{CO}_2}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0 - \mu_{\text{SiO}_2}^0 &= \Delta G^0 = 0. \end{aligned} \quad (2.34)$$

В этом случае из уравнения (2.17) получаем следующее выражение для μ_i^0 :

$$\mu_i^0 = (H_i)_{1,T} - T(S_i)_T + \int_1^P V_j dP. \quad (2.35)$$

Подстановка уравнения (2.35) для каждого компонента, участвующего в реакции, в уравнение (2.34) дает

$$\begin{aligned} & (H_{\text{волл}})_{1,T} + (H_{\text{CO}_2})_{1,T} - (H_{\text{ка}})_{1,T} - (H_{\text{кв}})_{1,T} - \\ & - T[(S_{\text{волл}})_T + (S_{\text{CO}_2})_T - (S_{\text{ка}})_T - (S_{\text{кв}})_T] + \\ & + \int_1^P (V_{\text{волл}} + V_{\text{CO}_2} - V_{\text{кв}} - V_{\text{ка}}) dP = 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

или

$$\Delta H_{1,T} - T\Delta S_T + \int_1^P \Delta V dP = 0. \quad (2.37)$$

Принимая, что объемы твердых фаз не зависят от давления и температуры и что CO_2 ведет себя как идеальный газ, из уравнения (2.37) получаем

$$\Delta H_{1,T} - T\Delta S_T + (P-1)\Delta V_{\text{TB}} + RT \ln P = 0. \quad (2.38)$$

Уравнение (2.38) совершенно аналогично уравнениям (2.29) и (2.31); это свидетельствует о том, что изменение стандартного состояния не влияет на результат. Преобразования, выполненные при изменении стандартного состояния от 1 бар и T до других значений P и T , состоят в удалении объемных членов из выражения активности по уравнению (2.26) (изотерма Вант-Гоффа) и включении их в термодинамические свойства стандартного состояния.

2.7. Подробнее об изотерме Вант-Гоффа

Условием равновесия обсуждавшейся выше реакции (2.23) является равенство

$$\begin{aligned} & \underbrace{\mu_{\text{CaSiO}_3}^0 + RT \ln a_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}}}_{(\mu_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}})_{P,T}} + \underbrace{\mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln a_{\text{CO}_2}^{\text{фл}}}_{(\mu_{\text{CO}_2})_{P,T}} - \\ & - \underbrace{\mu_{\text{CaCO}_3}^0 - RT \ln a_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}}}_{(\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}})_{P,T}} - \underbrace{\mu_{\text{SiO}_2}^0 - RT \ln a_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}}}_{(\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}})_{P,T}} = 0. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Преобразование уравнения (2.39) дает изотерму Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}} \cdot a_{\text{CO}_2}^{\text{фл}}}{a_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}}} \right), \quad (2.40)$$

где ΔG^0 — разница между химическими потенциалами реагентов и продуктов в их стандартных состояниях (например, 1 бар, T; P бар, T; 1 бар, 298 и т.д.), и a_i^j — активность компонента i в фазе j при интересующих условиях давления, температуры и состава. Член в скобках в правой стороне уравнения (2.40), содержащий активности, известен как *константа равновесия*, K , реакции:

$$K = \left(\frac{a_{\text{CaSiO}_3}^{\text{волл}} \cdot a_{\text{CO}_2}^{\text{фл}}}{a_{\text{CaCO}_3}^{\text{ка}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}}} \right). \quad (2.41)$$

Зная значения термодинамических свойств стандартных состояний компонентов, участвующих в реакции (2.23), по уравнению (2.40) можно рассчитать линию равновесия в P — T-пространстве уже обсуждавшимся способом. Кривая равновесия подобного типа может быть построена как для чистых сосуществующих кальцита, волластонита, кварца и CO_2 , так и для сосуществующих природных *многокомпонентных фаз*. Дополнительными данными, необходимыми для построения кривой равновесия фаз, содержащих примеси являются составы реагирующих фаз и соотношения между активностями компонентов и составами фаз (см. гл. 3).

Соотношения, аналогичные (2.40) и (2.41), могут быть записаны для любого равновесия, относящегося к рассматриваемой ассоциации. В общем случае равновесия между компонентами A, B, C и D реакция имеет вид



где w, x, y, z — количества молей компонентов, участвующих в реакции.

При равновесии имеем

$$w\mu_A^a + x\mu_B^b = y\mu_C^c + z\mu_D^d,$$

$$w\mu_A^0 + wRT \ln a_A^a + x\mu_B^0 + xRT \ln a_B^b = y\mu_C^0 + yRT \ln a_C^c + z\mu_D^0 + zRT \ln a_D^d. \quad (2.43)$$

Определив следующим образом ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = y\mu_C^0 + z\mu_D^0 - w\mu_A^0 - x\mu_B^0, \quad (2.44)$$

и преобразуя уравнение (2.43), получаем

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{(a_C^c)^y \cdot (a_D^d)^z}{(a_A^a)^w \cdot (a_B^b)^x} \right). \quad (2.45)$$

В этом случае константа равновесия

$$K = \left(\frac{(a_C^c)^y \cdot (a_D^d)^z}{(a_A^a)^w \cdot (a_B^b)^x} \right). \quad (2.46)$$

Поскольку вообще за стандартное состояние компонента берется чистая фаза при некоторых давлении и температуре, то μ^0 обычно можно заменить на молярную свободную энергию однокомпонентной фазы в $P - T$ -условиях стандартного состояния. Если за стандартное состояние компонента А берется чистый А в фазе а при некоторых P и T , тогда

$$\mu_A^0 = G_a^0, \quad \mu_B^0 = G_b^0 \quad \text{и т.д.} \quad (2.47)$$

2.8. Неидеальные газы

Если принять за стандартное состояние газового вещества i чистый газ при P^0 бар и T , то активность компонента i в чистом газе при P бар и T определяется соотношением

$$RT \ln a_i = \int_{P^0}^P V_i dP. \quad (2.48)$$

Если газ идеальный, a_i равна отношению (P/P^0) данного давления к давлению в стандартном состоянии (уравнение (2.15)). Однако в результате межмолекулярных взаимодействий реальные газы не подчиняются уравнению состояния (2.9), за исключением условий очень низких давлений. Уравнение (2.15), следовательно, в общем случае неприменимо, и чтобы рассчитать $(\mu_i)_{P,T}$ и a_i реального газа, необходимо знать действительные соотношения давление - объем - температура ($P - V - T$) (см. приложение 1).

Правая часть уравнения (2.48), согласно определению, для чистого газа интегрируется от P^0 до P следующим образом:

$$\int_{P^0}^P V_i dP = RT \ln \left(\frac{f}{f^0} \right), \quad (2.49)$$

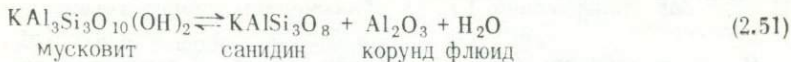
где f - фугитивность (термодинамическое давление) газа при P бар и f^0 - фугитивность газа при P^0 бар. Фугитивность компонента i в чистом газе связана с давлением на этот газ, как можно видеть из сравнения уравнений (2.49) и (2.15):

$$= P \Gamma_i; \quad f_i^0 = P^0 \Gamma_i^0. \quad (2.50)$$

Переменная Γ_i представляет коэффициент фугитивности газа i при данных давлении и температуре, т.е. при P и T для f_i и при P^0 и T для f_i^0 . При низких давлениях межмолекулярные расстояния увеличиваются, межмолекулярные взаимодействия соответственно уменьшаются, и реальные газы по своим свойствам приближаются к модели идеального газа. В этих условиях Γ_i приближается к 1,0, а $f_i - kP$.

2.9. Расчет реакции с участием неидеального газа

Изменения энтальпии и энтропии в реакции разложения мусковита



были определены Чаттерджи и Иоханнесом [25] путем исследования фазового равновесия. Эти авторы обнаружили, что в интервале температур 600 – 800°C, в пределах ошибки эксперимента, изменения энтальпии и энтропии реакции (2.51) при давлении 1 бар могут быть приняты постоянными при следующих значениях:

$$\Delta H_{1,T}^0 = +23\,460 \text{ кал (98\,157 Дж);}$$

$$\Delta S_T^0 = +39,2 \text{ э.е. (164,0 Дж/К} \cdot \text{ моль).}$$

Условием равновесия между компонентами в реакции (2.51) является соотношение

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{сa}}^{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} \cdot a_{\text{кор}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{фл}}^{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{муск}}^{\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2}} \right).$$

В петрологических расчетах принято пользоваться смешанным стандартным состоянием: для твердых компонентов принимается состояние при данных T и P , для флюидных компонентов состояние при давлении в 1 бар и при данной температуре. В этом случае ΔG^0 включает данные для 1 бар и T по всем компонентам, а члены PV только для твердых фаз (уравнения (2.27) и (2.2.37)):

$$\Delta G^0 = \Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 + (P-1)V_{\text{сa}} + (P-1)V_{\text{кор}} - (P-1)V_{\text{муск}}. \quad (2.52)$$

Если все фазы чистые, то твердые компоненты (стандартное состояние при данных P , T) всегда находятся в их стандартном состоянии ($a_i = 1$) и уравнение (2.52) принимает вид

$$\Delta G^0 = \Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 + (P-1)\Delta V_{\text{тв}}^0 = -RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2.53)$$

Если H_2O ведет себя как идеальный газ, его активность относительно стандартного состояния при 1 бар, T легко определить (см. уравнение (2.15)). В действительности, однако, $P - V - T$ -соотношения для газообразной H_2O существенно отличаются от за-

конов идеальных газов, так что простое уравнение состояния (2.9) может применяться только при очень низких давлениях. В этом случае активность H_2O при P и T определяется уравнениями (2.48) и (2.49):

$$RT \ln a_{H_2O} = RT \ln \left(\frac{f_{H_2O}}{f_{H_2O}^0} \right) = RT \ln \left(\frac{P \Gamma_{H_2O}}{P^0 \Gamma_{H_2O}^0} \right) \quad (2.54)$$

Бернем и др. [21] составили таблицы значений f_{H_2O} и Γ_{H_2O} для H_2O при температурах 20–1000°C и давлениях от 100 до 10 000 бар (приложение 1). За исключением низких температур (< 200°C), $\Gamma_{H_2O}^0$ при 1 бар очень близок к 1,0, так что (при $P^0 = 1,0$) активность воды становится равной ее фугитивности:

$$RT \ln a_{H_2O} = RT \ln f_{H_2O} = RT \ln P \Gamma_{H_2O} \quad (2.55)$$

Таблицы величин f_{H_2O} можно, следовательно, использовать для определения a_{H_2O} при любых желаемых температуре и давлении.

В качестве примера рассчитаем температуру, при которой чистые мусковит, санидин, корунд и H_2O (флюид) будут сосуществовать при 3000 бар ($P_{H_2O} = P_{общ}$). Подстановка измеренных Чаттерджи и Иоханнесом величин $\Delta H_{1,T}^0$, ΔS_T^0 и $\Delta V_{ТВ}^0 (= -0,1515)$ кал/бар) в уравнение (2.53) дает

$$23460 - T(39,2) - (2999) \cdot 0,1515 = -RT \ln a_{H_2O} \quad (2.56)$$

Преобразуя уравнение (2.56) и принимая $a_{H_2O} = f_{H_2O}$ получаем

$$-\frac{23460}{RT} + \frac{39,2}{R} + \frac{2999 \times 0,1515}{RT} = \ln f_{H_2O} \quad (2.57)$$

Уравнение (2.57) не может быть решено непосредственно в отношении T , так как f_{H_2O} не равна P_{H_2O} при давлении в 3000 бар. Однако оно может быть решено за несколько минут методом последовательных приближений к равновесной температуре. Если подставить $T = 973$ К (700°C) в уравнение (2.57), то расчетная равновесная f_{H_2O} составит 2515 бар. В таблицах Бернема и др. f_{H_2O} в 2515 бар соответствует P_{H_2O} в 3550 бар. Это означает, что при 973 К для стабилизации мусковита в присутствии санидина, корунда и воды требуется давление свыше 3000 бар. Следовательно, при $P_{H_2O} = 3000$ бар и $T = 700^\circ\text{C}$ мусковит нестабилен. Поскольку мусковит имеет более низкую энтропию, чем продукты реакции (2.51), равновесная температура должна быть ниже 700°C. При 923 К (650°C) равновесная f_{H_2O} , вычисленная по уравнению (2.57), составляет 1320 бар, а $P_{H_2O} = 2250$ бар. Таким образом, при 3000 бар и 650°C мусковит более стабилен, чем санидин, корунд и вода. Поэтому при допущении

$P_{H_2O} = P_{общ}$ равновесная температура для 3000 бар располагается между 650 и 700°С.

Для установления линии равновесия с точностью в пределах ошибки эксперимента необходимы два последующих приближения по температуре:

$$943 \text{ K (670}^\circ\text{C)} f_{H_2O} = 1722 \text{ бар, } P_{H_2O} = 2800 \text{ бар;}$$

$$953 \text{ K (680}^\circ\text{C)} f_{H_2O} = 1960 \text{ бар, } P_{H_2O} = 3080 \text{ бар.}$$

Линейная интерполяция этих двух результатов фиксирует температуру равновесия в 950 К (677°С) при $P_{H_2O} = 3000$ бар.

Для более подробного ознакомления со стандартными состояниями при расчете равновесий дегидратации читатель отсылается к работе Андерсона [3].

Выводы

1. Химический потенциал μ_i^j компонента i в фазе j при данных условиях (давление, температура, состав) связан с величиной μ_i^0 в стандартном состоянии соотношением

$$\mu_i^j = \mu_i^0 + RT \ln a_i^j, \quad (2.58)$$

где a_i^j — активность компонента i в фазе j при рассматриваемых условиях.

2. Если j — чистая фаза, сложенная только компонентом i , то активность i , согласно уравнению (2.58), зависит от выбранного стандартного состояния:

а) за стандартное состояние принят чистый компонент i (фаза j) при любых данных давлении и температуре:

$$RT \ln a_i^j = 0.$$

$$a_i^j = 1;$$

б) за стандартное состояние принят чистый компонент i в фазе j при давлении P^0 и любой данной температуре:

$$RT \ln a_i^j = \int_{P^0}^P V_j dP. \quad (2.59)$$

3. В любых конкретных расчетах используются такие стандартные состояния, которые наиболее удобны и облегчают проведение расчетных манипуляций с имеющимися в распоряжении термодинамическими данными. Действительная величина μ_i^j в рассматриваемых условиях не зависит от выбранного стандартного состояния.

4. Для идеального газа интегрирование уравнения (2.59) дает

$$RT \ln a_i^j = RT \ln (P/P^0).$$

Если газ неидеален, интегрирование уравнения (2.59) дает отношение фугитивностей (f) этого газа при рассматриваемом давлении и при давлении в стандартном состоянии:

$$RT \ln a_i^j = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (2.60)$$

Фугитивность связана с давлением соотношением

$$f_i = P \Gamma_i.$$

Γ_i представляет собой коэффициент фугитивности, зависящий от давления и температуры. Величины Γ_i известны (приблизительно) для многих чистых газов, представляющих интерес для геологии.

Для реакции типа



условием равновесия является

$$(\Delta G^0) = - RT \ln \left(\frac{(a_C^c)^y \cdot (a_D^d)^z}{(a_A^a)^w \cdot (a_B^b)^x} \right), \quad (2.62)$$

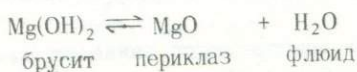
где (ΔG^0) — разница между суммами стандартных химических потенциалов компонентов для продуктов и реагентов, $a_A^a \dots a_D^d$ активности компонентов A...D в фазе a...d в данных условиях давления, температуры и состава.

Задачи к главе 2

1. Рассчитать активность компонента $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ в чистом пироповом гранате ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) при 10 кбар и $800^\circ C$, принимая за стандартное состояние компонента чистый пироп при 1 бар и $800^\circ C$.

$V_{\text{пи}}$ (при 1 бар, 298 К) = $113,29 \text{ см}^3 = 2,7077 \text{ кал/бар}$ (принимается постоянным).

2. Реакция



имеет следующие приближенные значения $\Delta H_{1,T}^0$, ΔS_T^0 при 1 бар, 900 К и $\Delta V_{\text{ТВ}}^0$ при 1 бар, 298 К:

$$\Delta H_{1,T}^0 = 15100 \text{ кал}; \quad \Delta S_T^0 = 29,6 \text{ э.е.}$$

$$\Delta V_{\text{ТВ}}^0 = -0,3198 \text{ кал/бар (принимается постоянным).}$$

Полагая $\Delta S_P = 0$, рассчитать температуру равновесия чистого брусита, чистого периклаза и чистого водного флюида при давлении 1000 бар. Представить расчеты для двух случаев, в которых:

а) H_2O ведет себя как идеальный газ;

б) Γ_{H_2O} при 1000 бар = 0,65; $\Gamma_{H_2O}^0$ при 1 бар = 1,0.

Решения задач к главе 2

1. Активность компонента в чистой однокомпонентной фазе при любых давлении и температуре, принимая состояние при 1 бар и данной температуре за стандартное, определяется уравнением (2.7):

$$RT \ln a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{пи} = \int_1^P V_{пи} dP.$$

При допущении независимости V от P и T это выражение принимает вид

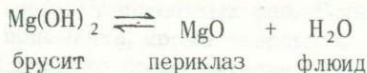
$$RT \ln a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{пи} = (P - 1) \times 2,7077.$$

Подставляя $P = 10\ 000$ и $T = 1073$ ($800^\circ C$), получаем

$$\ln a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{пи} = \frac{9999 \times 2,7077}{1,987 \times 1073},$$

$$a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{пи} = \underline{3,273 \times 10^5}.$$

2. Условием равновесия продуктов и реагентов реакции



является равенство

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{MgO}^{пер} \cdot a_{H_2O}^{фл}}{a_{Mg(OH)_2}^{ору}} \right).$$

Если принять состояние чистых твердых фаз при данных температуре и давлении за стандартное ($a_{MgO}^{пар} = 1$ и $(a_{Mg(OH)_2}^{бру}) = 1$) это уравнение принимает вид

$$\Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 + (P - 1)\Delta V_{ТВ}^0 = -RT \ln a_{H_2O}.$$

а) Принимая, что H_2O — идеальный газ со стандартным состоянием при 1 бар, T , $a_{H_2O} = P/1$, получаем

$$15\ 100 - T(29,6) + 999(-0,3198) = -RT \ln 1000,$$

$$14781 = 15,874 T,$$

$$T = 931 \text{ K}.$$

б) Для неидеальных газов

$$a_i = \frac{P \Gamma}{P^0 \Gamma^0},$$

в этом случае $\Gamma^0 = 1,0$, $\Gamma = 0,65$ и $P/P^0 = 1000$.

Отсюда получаем

$$15100 - T(29,6) + 999(-0,3198) = -RT \ln(0,65 \times 1000),$$

$$14781 = 16,73 T,$$

$$T = 883 \text{ K}.$$

Для этого случая очевидно, что допущение поведения H_2O при высоких давлениях как идеального газа не позволяет точно рассчитать линию равновесия.

Глава 3

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА И ЖИДКОСТИ

3.1. Введение

Расчет условий равновесия термодинамическими методами применялся в предыдущих главах только к ассоциациям чистых твердых и жидких фаз. Однако в породах минеральные, флюидные и жидкие фазы никогда не бывают чистыми и даже редко приближаются к однокомпонентным фазам. Следовательно, ясно, что термодинамические расчеты для чистых фаз могут применяться к породам лишь на качественном уровне и что, прежде чем могут быть сделаны количественные расчеты, важно выяснить влияние смеси-мости в многокомпонентных фазах. К счастью, количество данных по термодинамическим свойствам многокомпонентных твердых и жидких силикатных фаз и сложных флюидов в настоящее время все более возрастает. В тех же случаях, когда сведения о свойствах смешения недостаточны, часто возможно сделать обоснованные приближенные оценки, допускающие количественные расчеты. Эта глава посвящена обсуждению типов моделей, которые можно использовать для оценки термодинамических свойств многокомпонентных твердых и жидких фаз, а также анализу некоторых результатов исследования многокомпонентных фаз. Большая часть обсуждаемых положений приемника, кроме твердых и жидких фаз, также и к флюидным, но последние более детально будут рассмотрены в главе 5.

3.2. Энтропия смешения

Рассмотрим один моль твердого раствора между MgO (периклаз) и FeO (вюстит). Энтропия твердого раствора $(Mg, Fe)O$ может быть представлена двумя составляющими — термической и смешения, кратко затронутых в главе 1. При условии, что структуры и объемы двух чистых конечных членов (в данном случае MgO и FeO), а также их твердые растворы близки, термическая составляющая молярной энтропии должна мало отличаться от суммы термических энтропий этих двух конечных членов, т.е.

$$S_{\text{терм}} = X_{MgO} S_{\text{пер}} + X_{FeO} S_{\text{вюс}} \quad (3.1)$$

где $S_{\text{терм}}$ — термическая составляющая молярной энтропии, $S_{\text{вюс}}$ и $S_{\text{пер}}$ — молярные энтропии чистых FeO и MgO соответственно, а X — мольные доли компонента в твердом растворе. (Очевидно, что

в чистых FeO и MgO энтропия представлена лишь термической составляющей).

Участие энтропии смешения в энтропии твердого раствора (Mg, Fe)O определяется соотношением Больцмана:

$$S_{\text{mix}} = k \ln Q, \quad (3.2)$$

где S_{mix} — энтропия смешения, k — константа Больцмана (равная газовой постоянной R , деленной на число Авогадро A) и Q ("способность к перестановкам")¹⁾ — общее число вероятных конфигураций атомов в смеси.

Общее число вероятных конфигураций атомов в смеси (Mg, Fe)O можно легко вычислить по математическим формулам соединений. Предположим, имеется N позиций, заполненных N_{Fe} атомов железа (неотличимых друг от друга) и N_{Mg} атомов магния (отличающихся друг от друга) и N_{Mg} атомов магния (отличающихся от железа, но не друг от друга). Если N_{Fe} и N_{Mg} атомов случайным образом распределены среди N позиций, общее число вероятных конфигураций определяется соотношением

$$Q = \frac{N!}{N_{\text{Fe}}! N_{\text{Mg}}!}, \quad (3.3)$$

где ! означает факториал [$N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \dots 1$].

Подстановка уравнения (3.3) и (3.2) дает

$$S_{\text{mix}} = k \ln \frac{N!}{N_{\text{Fe}}! N_{\text{Mg}}!} = k \ln N! - k \ln N_{\text{Fe}}! - k \ln N_{\text{Mg}}!. \quad (3.4)$$

Поскольку числа позиций и атомов, участвующих в смешении, очень велики (произведения числа Авогадро, $6,02 \times 10^{23}$ на моль), к факториалам уравнения (3.4) можно применить аппроксимацию Стирлинга:

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (\text{для больших чисел}).$$

Это дает

$$S_{\text{mix}} = k(N \ln N - N_{\text{Fe}} \ln N_{\text{Fe}} - N_{\text{Mg}} \ln N_{\text{Mg}}). \quad (3.5)$$

Вводя ограничение, что N равно сумме N_{Mg} и N_{Fe} , и группируя члены этого выражения, получаем

$$S_{\text{mix}} = -kN \left[\left(\frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mg}}} \right) \ln \left(\frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mg}}} \right) + \left(\frac{N_{\text{Mg}}}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mg}}} \right) \ln \left(\frac{N_{\text{Mg}}}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mg}}} \right) \right] \quad (3.6)$$

Доля катионных позиций в твердом растворе (Mg, Fe)O, занятых

¹⁾ Обычно обозначается как термодинамическая вероятность. — Прим. ред.

атомами железа, равна

$$X_{\text{Fe}} = \left(\frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mg}}} \right). \quad (3.7)$$

Таким образом, если мы рассматриваем один моль (число Авогадро формульных единиц) твердого раствора, уравнение (3.6) принимает вид

$$S_{\text{mix}} = -nR(X_{\text{Fe}} \ln X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mg}} \ln X_{\text{Mg}}). \quad (3.8)$$

В уравнении (3.8) n — число позиций в каждой формульной единице, по которым приходит смешение, и R — газовая постоянная. Для случая раствора $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ $n = 1$. Для других твердых растворов n можно получить, рассматривая формулу фазы, например:

$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ оливин	$n = 2$ (предполагая отсутствие смешения по позициям Si)
$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ гранат	$n = 3$ (предполагая отсутствие смешения по позициям Al и Si)
$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2\text{O}_6$ пироксен	$n = 1$ (нет смешения по позициям Ca или Si)

Если позиции фазы, по которым происходит смешение, заняты более чем двумя типами атомов, формулу энтропии смешения (уравнение (3.8)) можно развернуть, введя доли всех присутствующих атомов. Например, если взять гранат $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, энтропию смешения можно будет записать как

$$S_{\text{mix}} = -3R(X_{\text{Ca}} \ln X_{\text{Ca}} + X_{\text{Mg}} \ln X_{\text{Mg}} + X_{\text{Fe}} \ln X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}} \ln X_{\text{Mn}}). \quad (3.9)$$

где

$$X_{\text{Ca}} = \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}} \right),$$

$$X_{\text{Mg}} = \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}} \right) \quad \text{и т.д.}$$

Для случая смешения i отдельных веществ по позициям на формульную единицу уравнение (3.9) может быть обобщено следующим образом:

$$S_{\text{mix}} = -nR \left(\sum_i X_i \ln X_i \right). \quad (3.10)$$

3.3. Свободная энергия идеального раствора

Рассмотрим систему, сложенную X_A молями окисла $A_n\text{O}$ и X_B молями окисла $B_n\text{O}$ (где $X_A + X_B + 1$), находящуюся при некото-

ром давления P и температуре T . Если каждая фаза чистая, то, принимая эту чистую фазу при P и T за стандартное состояние, определяем общую свободную энергию системы как

$$G^0 = X_A \mu_{A_nO}^0 + X_B \mu_{B_nO}^0. \quad (3.11)$$

Предположим теперь, что A_nO и B_nO смешались с образованием единого гомогенного твердого раствора $(A, B)_nO$ с атомами A и B случайным образом распределенными по n позициям на формульную единицу. Если твердый раствор $(A, B)_nO$ является идеальным, то изменение свободной энергии системы будет связано только с энтропией смешения $A - B$ при отсутствии теплоты смешения ($H_{mix} = 0$). В этом случае свободная энергия твердого раствора (G_{SS}^{mix}) определяется соотношением

$$G_{SS} = \underbrace{X_A \mu_{A_nO}^0 + X_B \mu_{B_nO}^0}_{G^0} + \underbrace{n RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}_{G_{mix}}. \quad (3.12)$$

Участие G_{mix} в G_{SS} выражается как

$$G_{mix} = H_{mix} - TS_{mix} = -TS_{mix}. \quad (3.13)$$

3.4. Активности компонентов в идеальных растворах

Для расчета равновесий многокомпонентных природных фаз, пользуясь методами, изложенными в главах 1 и 2, необходимо определить химические потенциалы или активности компонентов этих фаз.

Молярная свободная энергия твердого раствора типа $(A, B)_nO$ определяется уравнением (3.12). Свободную энергию системы или фазы можно также выразить суммой химических потенциалов составляющих ее компонентов при составе, кратном числу молей каждого компонента (уравнение (1.4)).

В этом случае

$$G_{SS} = X_A \mu_{A_nO} + X_B \mu_{B_nO}. \quad (3.14)$$

Подставляя $(1 - X_A)$ вместо X_B в уравнении (3.14) и дифференцируя по X_A , можно показать, что μ_{A_nO} определяется равенством

$$\mu_{A_nO} = G_{SS} + (1 - X_A) \left(\frac{\partial G_{SS}}{\partial X_A} \right)_{PT}. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) — общее уравнение для вывода парциальных молярных количеств из молярных свойств любого бинарного раствора. В данном случае принято выражать парциальную молярную свободную энергию (химический потенциал) компонента через общую свободную энергию фазы.

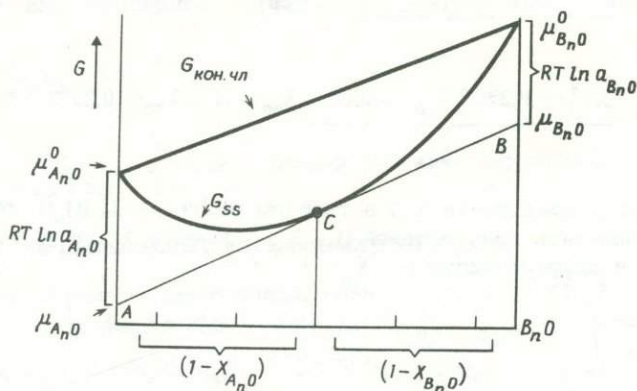


Рис. 3.1. Вывод $\mu_{B_n^0}$, $\mu_{A_n^0}$ и $a_{B_n^0}$, $a_{A_n^0}$ в точке С из G_{SS} и G_{SS}/X_A (представлено линией АСВ).

Вывод $\mu_{A_n^0}$ и $\mu_{B_n^0}$ из величин G_{SS} и $(\partial G_{SS} / \partial X_A)$ графически представлен на рис. 3.1. Согласно уравнению (3.15), касательная в точке С, будучи продолжена к точкам $X_A = 1$ и $X_A = 0$, дает соответственно $\mu_{A_n^0}$ и $\mu_{B_n^0}$, отвечающие составу С.

Аналогичные уравнения (3.15) выражения для мольных объемов, энтальпий и т.д. могут быть записаны следующим образом:

$$\bar{V}_{A_n^0} = V_{SS} + (1 - X_A) \left(\frac{\partial V_{SS}}{\partial X_A} \right)_{P, T} \quad (3.16)$$

$$\bar{H}_{A_n^0} = H_{SS} + (1 - X_A) \left(\frac{\partial H_{SS}}{\partial X_A} \right)_{P, T}$$

Пример. Рентгенометрическими исследованиями твердых растворов альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) – санидин (KAlSi_3O_8) установлены размеры элементарной ячейки, из которых Вальдбаум и Томпсон [136] получили следующее уравнение для мольных объемов:

$$V_{SS} = 2,394 + 0,2978 X_{op} - 0,0894 X_{op}^2 \text{ кал/бар},$$

где X_{op} – мольная доля ортоклазового компонента. Дифференцируя по X_{op} , получаем

$$\left(\frac{\partial V_{SS}}{\partial X_{op}} \right) = 0,2978 - 0,1788 X_{op}.$$

Сравнение с уравнением (3.16) и рис. 3.1 дает следующие выражения для \bar{V}_{op} и $\bar{V}_{аб}$:

$$\bar{V}_{op} = \underbrace{2,394 + 0,2978 X_{op} - 0,0894 X_{op}^2}_{V_{SS}} + (1 - X_{op})(0,2978 - 0,1788 X_{op})$$

$$\bar{V}_{a6} = \underbrace{2,394 + 0,2978 X_{op} - 0,0894 X_{op}^2}_{V_{SS}} - (1 - X_{op})(0,2978 - 0,1788 X_{op})$$

Активность компонента A_nO в твердом растворе $(A, B)_nO$ теперь можно получить подстановкой $(1 - X_A)$ вместо X_B в уравнении (3.12) и дифференцируя по X_A :

$$\left(\frac{\partial G_{SS}}{\partial X_A} \right)_{P, T} = \mu_{A_nO}^0 - \mu_{B_nO}^0 + nRT [\ln X_A - \ln(1 - X_A)]. \quad (3.17)$$

Умножая правую часть уравнения (3.17) на $(1 - X_A)$ и подставляя в уравнение (3.15), получаем

$$\mu_{A_nO} = G_{SS} + (1 - X_A) \mu_{A_nO}^0 - (1 - X_A) \mu_{B_nO}^0 + nRT (1 - X_A) [\ln X_A - \ln(1 - X_A)].$$

Подставляя выражение для G_{SS} (уравнение (3.12)), имеем

$$\mu_{A_nO} = \mu_{A_nO}^0 + nRT \ln X_A. \quad (3.18)$$

Рассмотрим теперь выражение для активности компонента i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (3.19)$$

Из этого выражения можно видеть, что активность компонента A_nO в твердом растворе, принимая за стандартное состояние A_nO чистый A_nO при данных давлении и температуре, определяется равенством:

$$a_{A_nO} = X_{A_nO}^n. \quad (3.20)$$

Уравнение (3.20) применимо к любому идеальному твердому раствору, содержащему n позиций на формальную единицу, по которым происходит смешение, и имеющему только один определенный тип позиций (в данном случае позиции A, B). Хотя это соотношение выведено для простого бинарного твердого раствора, оно применимо к твердым растворам с любым количеством компонентов, например,

а) для граната $(Ca, Fe, Mn, Mg)_3Al_2Si_3O_{12}$: при условии идеальности

$$a_{Ca_3Al_2Si_3O_{12}} = X_{Ca}^3,$$

где $X_{Ca} = \left(\frac{Ca}{Ca + Fe + Mn + Mg} \right)$ в позиции с восьмерной координацией в ячейке кубического граната;

б) для клинопироксена $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2\text{O}_6$: при условии идеальности

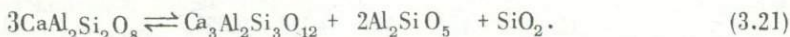
$$a_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6} = X_{\text{Fe}}^1,$$

где

$$X_{\text{Fe}} = \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}} \right) \quad \text{в позиции M1 клинопироксена.}$$

3.5. Расчеты равновесий с идеальными растворами

Сосуществование плагиоклаза, граната, силлиманита и кварца контролируется равновесием



плагиоклаз гранат силлиманит кварц

Принимая за стандартные состояния всех компонентов чистые фазы при данных давлении и температуре, изменение стандартной свободной энергии этой реакции можно выразить соотношением

$$\begin{aligned} (\Delta G^0)_{P, T} &= \Delta H_{1, T}^0 - T\Delta S_T^0 + (P-1)\Delta V_{\text{ТВ}}^0 = \\ &= -10\,300 + 31,83T - 1,3045(P-1) \text{ кал} \\ &= -43\,095 + 133,18T - 5,458(P-1) \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Равновесие любой ассоциации этих четырех фаз независимо от сложности должно удовлетворять условию

$$(\Delta G^0)_{P, T} = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{гр}}^{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} \cdot a_{\text{силл}}^2 \cdot a_{\text{кв}}}{a_{\text{пл}}^3 \cdot a_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}} \right). \quad (3.22)$$

Допустим, что все фазы в такой ассоциации чистые, состоящие только из компонентов, данных в реакции (3.21). Активность каждого компонента при использовании стандартного состояния P, T равна 1,0, в таком случае уравнение (3.22) принимает вид

$$\begin{aligned} (\Delta G^0)_{P, T} &= -RT \ln 1 = 0 \\ &= -10\,300 + 31,83T - 1,3045(P-1). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Это уравнение теперь может быть решено для расчета $P - T$ линии, вдоль которой эти четыре фазы должны быть в равновесии. Например,

$$P = \frac{-10\,300 + 900 \times 31,83}{1,3045} + 1 = 14\,065 \text{ бар}$$

и при 1200 К

$$P = \frac{-10\,300 + 1200 \times 31,83}{1,3045} + 1 = 21\,385 \text{ бар.}$$

Однако в породах, содержащих рассматриваемую ассоциацию, не все из этих фаз чистые, поэтому полученные результаты всегда применимы. Обычно силлиманит близок к чистому Al_2SiO_5 , кварц является почти чистым SiO_2 , однако природный плагиоклаз представляет собой твердый раствор $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, а природный гранат — твердый раствор состава приблизительно $(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})_3 \cdot \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Рассмотрим породу, содержащую чистый кварц, чистый силлиманит, плагиоклаз состава $0,2 X_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}$ и гранат с $X_{\text{Ca}} = \text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn}) = 0,05$. Если гранатовый твердый раствор идеален, активность компонента $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ определяется соотношением

$$a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{гр}} = [\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn})]^3 = 0,05^3. \quad (3.24)$$

Хотя смешение в ряду плагиоклазов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ происходит более чем по одной позиции на формульную единицу, экспериментально установлено, что, возможно, вследствие ограничений, связанных с балансом зарядов (см. разд. 3.6), активность приблизительно равна мольной доле:

$$a_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}^{\text{пл}} \cong X_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}^{\text{пл}} = 0,2.$$

Подставляя эти два выражения активности в уравнение (3.22), получаем

$$-10300 + 31,83T - 1,3045(P-1) = -RT \ln \left(\frac{0,05^3}{0,2^3} \right) = -3RT \ln \left(\frac{0,05}{0,2} \right).$$

Это уравнение теперь можно решить для расчета $P - T$ -линии, вдоль которой эта сложная ассоциация находится в равновесии.

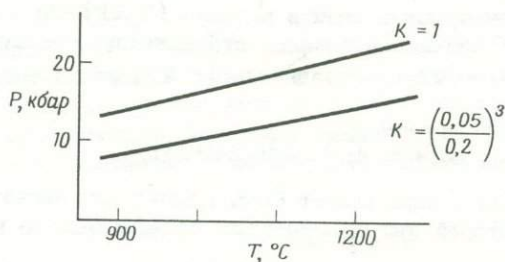


Рис. 3.2. Расчетные равновесные координаты чистых фаз плагиоклаза $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, граната $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, силлиманита и кварца (линия обозначена $K = 1$) в сравнении с той же линией для фаз, содержащих примеси ($K = 0,05/0,2$)³.

При 900 К

$$P = \frac{-10300 + 900 \times 31,83 + 1,987 \times 3 \times 900 \times \ln 0,25}{1,3045} + 1 = 8364 \text{ бар.}$$

При 1200 К

$$P = \frac{-10300 + 1200 \times 31,83 + 1,987 \times 3 \times 1200 \times \ln 0,25}{1,3045} + 1 = 13784 \text{ бар.}$$

Очевидно, что в этом случае влияние твердого раствора заключается в значительном понижении равновесного давления природной ассоциации по сравнению с простой системой, сложенной чистыми компонентами. Расчетные кривые P-T для простой и усложненной систем показаны на рис. 3.2.

3.6. Влияние на активность местного баланса заряда

Рассмотрим твердый раствор клинопироксена $(Ca^{2+}, Na^+)_{M2} (Al^{3+}, Mg^{2+})_{M1} Si_2 O_6$, где верхние индексы M2 и M1 обозначают два различных типа позиций в структуре C2/c клинопироксена. Если по обоим катионным позициям в формульной единице наблюдается полный беспорядок, то "предельные" активности компонентов $CaMgSi_2 O_6$ и $NaAlSi_2 O_6$ определяются (по аналогии со случаем, когда $n = 2$; см. разд. 3.2 и 3.7) соотношениями

$$a_{CaMgSi_2 O_6}^{к\lambda\mu} = X_{Ca}^{M2} \cdot X_{Mg}^{M1},$$

$$a_{NaAlSi_2 O_6}^{к\lambda\mu} = X_{Na}^{M2} \cdot X_{Al}^{M1},$$

где

$$X_{Ca}^{M2} = \left(\frac{Ca}{Ca + Na} \right)_{M2},$$

$$X_{Al}^{M1} = \left(\frac{Al}{Al + Mg} \right)_{M1} \text{ и т.д.}$$

Однако поскольку ионы Ca^{2+} и Na^+ и ионы Al^{3+} и Mg^{2+} имеют различные заряды, очевидно, что полный беспорядок по обоим позициям вызовет появление в структуре участков локального дисбаланса заряда. Таким образом, хотя $NaAlSi_2 O_6$ и $CaMgSi_2 O_6$ и являются нейтральными "молекулами", полный беспорядок по обоим позициям приведет к образованию участков состава " $NaMgSi_2 O_6^-$ " и " $CaAlSi_2 O_6^+$ ", которые, по-видимому, энергетически неблагоприятны. Вероятно, вследствие этого в структуре клинопироксена существует некоторое количество спаренных ионов (Na с Al и Ca с Mg) для сохранения локального баланса заряда. Эффект спаривания, бе-

зусловно, ведет к понижению конфигурационной энтропии (энтропии смешения) твердого раствора и к изменению соотношений активность - состав.

Рассмотрим клинопироксен, в котором смешение Al - Mg по позиции M1 совершенно случайно, но возле каждого атома Al в позиции M1 находится атом в одной из трех ближайших позиций M2 для сохранения локального баланса заряда. Если, в крайнем случае, компенсирующий заряд атома Na находится всегда в *одной и той же* ближайшей позиции M2, то позиции M2 не влияют на энтропию твердого раствора. Это происходит потому, что позиции атомов Na полностью определяются позициями атомов Al. Таким образом, общая энтропия смешения - это только та энтропия, которая возникает вследствие беспорядка по позиции M1:

$$S_{mix} = -R(X_{Al}^{M1} \ln X_{Al}^{M1} + X_{Mg}^{M1} \ln X_{Mg}^{M1}), \quad (3.25)$$

и соотношения активность - состав для твердого раствора (при условии идеальности) аналогичны случаю смешения по одной позиции:

$$a_{NaAlSi_2O_6}^{кпп} = X_{Al}^{M1},$$

$$a_{CaMgSi_2O_6}^{кпп} = X_{Mg}^{M1}.$$

Если замещающий атом Na "выбирает" различные позиции M2, то общая симметрия пироксена должна понизиться, поскольку в пространственной группе C2/c со сравнительно высокой симметрией все три позиции M2 эквивалентны. Этот вывод согласуется с наблюдением, что природные жадеитовые клинопироксены (омфациты) имеют более низкую симметрию (P2), чем диопсид (C2/c), и что позиции M2 подразделяются на четыре отдельных типа [26].

Гангули [45] показал, что соотношения активность - состав в природных и синтетических омфацитовых клинопироксенах очень близки к упорядоченной модели однопозиционного смешения, описанной выше. Подобные соотношения наблюдались в плагиоклазе и в глиноземистых ортопироксенах [143]. В плагиоклазе происходит замещение $Na^+Al^{3+}Si^{4+}$ на $Ca^{2+}Al^{3+}Al^{3+}$, а в ортопироксене - замещение $Al^{3+}Al^{3+}$ на $Mg^{2+}Si^{4+}$, и, несмотря на многопозиционное смешение, оба эти ряда близки к локально упорядоченной идеальной модели с однопозиционным смешением:

$$a_i \approx X_i.$$

3.7. Подробнее о многопозиционной смесимости

Хотя идеальные соотношения активность - состав для смешения по двум различным типам позиций в формульной единице были уже представлены в связи с клинопироксенами $(CaNa)(AlMg)Si_2O_6$, ввиду обилия в естественных породах многопозиционных твердых раст-

воров необходимо подробнее обсудить для этих фаз отклонения активностей от условий идеальности.

Рассмотрим твердый раствор граната, образованный компонентами $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, в котором происходит смешение по кубическим и октаэдрическим позициям структуры. При условии идеальной случайной смесимости по обоим типам позиций молярная свободная энергия твердого раствора $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (стандартное состояние при любых данных P и T) определяется соотношением

$$G_{SS} = X_{\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} \mu_{\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^0 + X_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} \mu_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^0 + X_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} \mu_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^0 + 3RT (X_{\text{Ca}}^{\text{куб}} \ln X_{\text{Ca}}^{\text{куб}} + X_{\text{Mg}}^{\text{куб}} \ln X_{\text{Mg}}^{\text{куб}}) + 2RT (X_{\text{Al}}^{\text{окт}} \ln X_{\text{Al}}^{\text{окт}} + X_{\text{Fe}}^{\text{окт}} \ln X_{\text{Fe}}^{\text{окт}}); \quad (3.26)$$

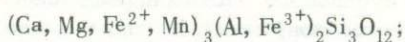
где верхние индексы "куб" и "окт" означают соответственно, кубическую и октаэдрическую позиции в твердом растворе. $X_{\text{Al}}^{\text{окт}} = [\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe})]_{\text{окт}}$; $X_{\text{Ca}}^{\text{куб}} = [\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})]_{\text{куб}}$ и т.д. Сравнивая это выражение с уравнением (3.18), легко можно видеть, что химический потенциал компонента $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в этом твердом растворе выражается как

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{гр}} &= \mu_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^0 + 3RT \ln X_{\text{Mg}}^{\text{куб}} + 2RT \ln X_{\text{Al}}^{\text{окт}} = \\ &= \mu_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^0 + RT \ln X_{\text{Mg}}^{\text{куб}^3} \cdot X_{\text{Al}}^{\text{окт}^2}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Сравнение уравнения (3.27) с (3.19) выражает активность компонента $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в твердом растворе граната:

$$a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{гр}} = X_{\text{Mg}}^{\text{куб}^3} \cdot X_{\text{Al}}^{\text{окт}^2}. \quad (3.28)$$

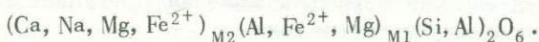
Результаты, аналогичные уравнению (3.28), можно применить к любому твердому раствору, в котором осуществляется смесимость по более чем одному типу позиций и в котором в каждой позиции атомы распределены совершенно беспорядочно. Например,



$$a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{гранат}} = X_{\text{Ca}}^{\text{куб}^3} \cdot X_{\text{Al}}^{\text{окт}^2},$$

где $X_{\text{Ca}} = [\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn})]$ и т.д. (заметим, что в этом случае отсутствуют ограничения по балансу заряда).

То же самое для клинопироксена:



При условии полного беспорядка по M2, M1 и тетраэдрическим позициям (локальный баланс заряда отсутствует) и идеальной смесимости по каждому типу позиций

$$a_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{кпп}} = X_{\text{Ca}}^{\text{M2}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} \cdot X_{\text{Si}}^{\text{тет}^2},$$

$$a_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{кпп}} = X_{\text{Na}}^{\text{M2}} \cdot X_{\text{Al}}^{\text{M1}} \cdot X_{\text{Si}}^{\text{тет}^2},$$

где

$$X_{\text{Na}}^{\text{M2}} = \left(\frac{\text{Na}}{\text{Ca} + \text{Na} + \text{Mg}_{\text{M2}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{M2}}^{2+}} \right)$$

и так далее.

Ортопироксен $(\text{Mg}, \text{Fe})_{\text{M2}}^{2+}(\text{Mg}, \text{Fe})_{\text{M1}}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (нет ограничений по балансу заряда) имеет

$$a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{орп}} = X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} \quad (\text{в ортопироксене } X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} \neq X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}).$$

3.8. Неидеальные растворы

Приложение представлений об идеальных растворах к силикатным минералам во многих случаях позволяет выполнить достаточно точные расчеты равновесий в сложных системах (см. гл. 4). Однако строго говоря, все силикатные твердые растворы в какой-то степени отклоняются от идеальности, потому что H_{mix} никогда не бывает точно равна нулю, и во многих случаях эти отклонения бывают столь велики, что образуются разрывы смесимости (например, щелочные полевые шпаты, ильмениты). Вследствие этого при использовании соотношений активность - состав в термодинамических расчетах часто необходимо принимать во внимание неидеальность. Следующий раздел посвящен модели неидеального раствора простейшего типа (симметричный регулярный раствор), которая применима ко множеству силикатных твердых растворов. В таких растворах теплота смешения не равна нулю, но энтропия смешения принимается идеальной.

В дальнейшем обсуждении будет неоднократно подчеркиваться, что, как и в случае с моделями идеального раствора, неидеальные модели содержат большое количество допущений, которые в каждом конкретном случае могут иметь или не иметь значение. Важно, чтобы читатель, прежде чем пользоваться соотношениями активность - состав, выведенными из простой модели, ясно представлял себе те ограничения, которые эти допущения налагают на его результаты.

3.9. Симметричные регулярные растворы

Молярная свободная энергия смешения бинарного регулярного раствора (A, B)_nO определяется соотношением:

$$G_{\text{mix}} = \underbrace{nRT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}_{G_{\text{идеальн. mix}}} + \underbrace{nX_A X_B W_G}_{G^{XS}}. \quad (3.29)$$

Вклад неидеальности в свободную энергию, G^{XS} представляет симметричную функцию состава:

$$G^{XS} = nX_A X_B W_G = nX_A (1 - X_A) W_G, \quad (3.30)$$

где W_G — энергия или параметр взаимодействия А — В. Напомним, что, как нами принято, энтропия смешения не изменяется при неидеальном взаимодействии и упорядочения или кластеризации атомов не происходит.

Сравнивая уравнения (3.30) и (3.12), можно видеть, что общая свободная энергия регулярного твердого раствора выражается как

$$G_{SS} = X_A \mu_{A_nO}^0 + (1 - X_A) \mu_{B_nO}^0 + nRT[X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)] + nX_A(1 - X_A) W_G. \quad (3.31)$$

Из касательной к кривой G_{SS} (ср. уравнение (3.15)) в точке интересующего состава получаем

$$\mu_{A_nO} = \mu_{A_nO}^0 + nRT \ln X_A + nW_G(1 - X_A)^2. \quad (3.32)$$

Отклонение активностей от таковых для идеальных растворов можно удобно выразить путем введения коэффициентов активности γ_i . Коэффициент активности для любого n -позиционного твердого раствора определяется следующим образом:

$$a_{A_nO} = (X_A \gamma_A)^n.$$

По определению, следовательно, имеем

$$\begin{aligned} \mu_{A_nO} &= \mu_{A_nO}^0 + nRT \ln X_A \gamma_A \\ &= \mu_{A_nO}^0 + nRT \ln X_A + nRT \ln \gamma_A. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Величины γ для симметричного регулярного раствора могут быть получены из уравнений (3.33) и (3.32):

$$RT \ln \gamma_A = W_G(1 - X_A)^2 = W_G X_B^2. \quad (3.34)$$

На рис. 3.3 показана молярная свободная энергия бинарного твердого раствора $(A, B)_nO$ для некоторых значений температуры и давления, при которых кривая G_{SS} в точке перегиба делится на две части, в соответствии с относительными величинами G^{XS} и TS_{mix} . В точках X и Y эти две части свободной энергии имеют общую касательную. Следовательно, в этих точках составы X и Y

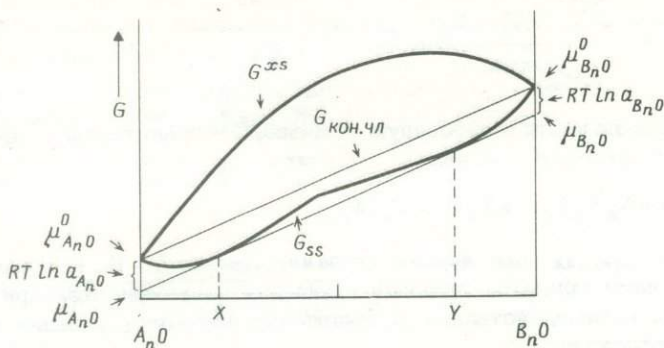


Рис. 3.3. Свободная энергия симметричного регулярного твердого раствора (А, В)_nO при некоторых давлении и температуре.

Заметим, что твердые растворы между X и Y нестабильны по отношению к составам в точках X и Y, которые определяют края симметричной области разрыва смеси-мости.

находятся в равновесии, поскольку

$$(\mu_{B_nO})_X = (\mu_{B_nO})_Y, \quad (3.35)$$

$$(\mu_{A_nO})_X = (\mu_{A_nO})_Y.$$

Это удовлетворяет условию равновесного сосуществования двух фаз состава X и Y. Все составы, лежащие между этими точками на кривой G_{SS} , нестабильны по отношению к составам X и Y и должны, следовательно, реагировать при этих условиях с образованием X и Y. Эти две точки представляют собой два края области *несмеси-мости* в этой системе.

Хотя W_G строго регулярного раствора можно иметь только одну величину при любом давлении, при применении модели регулярного раствора к реальным растворам W_G оказывается зависимой как от давления, так и от температуры. Пользуясь обычной формой выражения для G, этот параметр взаимодействия может быть определен через $W_{H_1 \text{ бар}}$, W_S и W_V следующим образом:

$$W_G = W_{H_1 \text{ бар}} - TW_S + (P-1)W_V, \quad (3.36)$$

где $W_{H_1 \text{ бар}}$, W_S и W_V — члены, из которых складываются свойства смещения твердого раствора, относящиеся соответственно к избыточной (при 1 бар) энтальпии, энтропии и объему. По аналогии с уравнением (3.30)

$$H_{1 \text{ бар}}^{XS} = n X_A X_B W_{H_1 \text{ бар}};$$



Рис. 3.4. Объемы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и V^{XS} растворов высококи альбит – санидин [136].

Заметим, что V^{XS} обнаруживает несколько асимметричную зависимость от состава.

$$S^{XS} = n X_A X_B W_S \quad (\text{для истинно регулярных растворов } S^{XS} = 0); \quad (3.37)$$

$$V^{XS} = n X_A X_B W_V.$$

Для твердых растворов, представляющих геологический интерес, H_1^{XS} бар и S^{XS} в общем не были определены и должны оцениваться по температурной зависимости W_G , исходя из модели раствора. Избыточный объем V^{XS} для большинства твердых растворов может быть установлен по рентгенометрическим данным. Избыточный объем есть разница между объемом твердого раствора, вычисленным путем линейной интерполяции из объемов конечных членов, и измеренным объемом (рис. 3.4); в идеальном растворе избыточный объем по определению должен равняться нулю.

3.10. Оценка W_{GS} и коэффициентов активности по симметричному сольвусу диаграммы состояния

Если в системе $A_nO - B_nO$ существует область несмесимости, то в принципе возможно рассчитать коэффициенты активности и избыточные функции твердого раствора $(A, B)_nO$ при допущении, что последний описывается моделью регулярного раствора. При таком косвенном подходе к определению коэффициентов активности вводятся несколько важных ограничений, которые читателю необходимо иметь в виду:

1. Область несмесимости должна быть симметричной, т.е. гребень поверхности несмесимости должен приходиться на $X_A = 0,5$, и если при какой-то температуре один ее край лежит на $X_A = 0,85$, $X_B = 0,15$, то другой также должен отвечать составу $X_B = 0,85$, $X_A = 0,15$.

2. Структуры A_nO , B_nO и всех твердых растворов $(A, B)_nO$ должны быть одинаковыми.

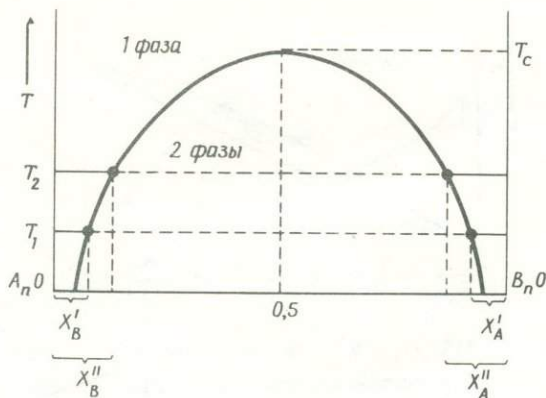


Рис. 3.5. Симметричная область несмесимости. По условиям симметричной модели раствора $X'_B = X'_A$, $X_A = X_B = 0,5$ при T_c .
 T_c — температура верхнего предела несмесимости.

3. Энтропия смешения должна быть идеальной, т.е. не должно происходить упорядочения А и В в обогащенные А и обогащенные В домены. Если же упорядочение происходит, то какую-то часть серии твердых растворов можно рассматривать как симметрично-регулярную при условии, что схема упорядочения хорошо охарактеризована.

Если учитывать эти важные ограничения, то дальнейшее исследование области несмесимости типа, показанного на рис. 3.5 для определения W_G при любой температуре и давлении, является сравнительно простым.

Обозначив две фазы, сосуществующие при T_1 , верхними индексами α (обогащенная А) и β (обогащенная В), имеем при этой температуре следующие условия:

$$\mu_{B_nO}^{\alpha} = \mu_{B_nO}^{\beta},$$

$$\mu_{A_nO}^{\alpha} = \mu_{A_nO}^{\beta},$$

$$xRT_1 \ln a_{B_nO}^{\alpha} = nRT_1 \ln a_{B_nO}^{\beta}, \quad (3.38)$$

$$nRT_1 \ln a_{A_nO}^{\alpha} = nRT_1 \ln a_{A_nO}^{\beta}. \quad (3.39)$$

Применяя соотношения регулярного раствора (3.24), преобразуем уравнение (3.38) следующим образом:

$$nRT_1 \ln X_B^{\alpha} + n(1 - X_B^{\alpha})^2 W_G = nRT \ln X_B^{\beta} + n(1 - X_B^{\beta})^2 W_G. \quad (3.40)$$

(Аналогичные соотношения для X_A можно вывести из уравнения (3.39). Преобразование уравнения (3.40) дает

$$RT_1 \ln \frac{X_B^\alpha}{X_B^\beta} = W_G (1 - X_B^\beta)^2 - W_G (1 - X_B^\alpha)^2. \quad (3.41)$$

W_G для данной температуры легко можно рассчитать по уравнению (3.41), исходя из измеренных величин X_B^α , X_B^β и температуры. Подстановка этого значения W_G в уравнение (3.34) позволяет рассчитать коэффициенты активности для любого состава твердого раствора (A, B) в O при температуре T_1 . Аналогичным образом можно вычислить W_G для всех температур вплоть до T_c и затем определить W_S и $W_{H_1 \text{ бар}}$ из соотношения

$$W_G = W_{H_1 \text{ бар}} - TW_S + (P-1)W_V. \quad (3.42)$$

Член давление - объем в уравнении (3.42) обычно очень мал; при необходимости его можно вывести путем сравнения V^{XS} с измеренными объемами твердых растворов (см. разд. 3.9 и урав. (3.37)).

3.11. Многокомпонентные симметричные регулярные растворы

В тройных симметричных растворах избыточные молярные свободные энергии растворов и коэффициенты активности компонентов определяются равенствами

$$G^{XS} = nX_1X_2W_{12} + nX_1X_3W_{13} + nX_2X_3W_{23}, \quad (3.43)$$

$$RT \ln \gamma_1 = X_2^2W_{12} + X_3^2W_{13} + X_2X_3(W_{12} + W_{13} - W_{23}), \quad (3.44)$$

$$RT \ln \gamma_2 = X_1^2W_{12} + X_3^2W_{23} + X_1X_3(W_{12} + W_{23} - W_{13}). \quad (3.45)$$

В этих уравнениях W_{ij} обозначает энергию взаимного обмена $i-j$, а X_i - мольную долю.

Распространяя эти уравнения на четырехкомпонентные растворы, получаем

$$RT \ln \gamma_1 = X_2^2W_{12} + X_3^2W_{13} + X_4^2W_{14} + X_2X_3(W_{12} + W_{13} - W_{23}) + X_2X_4(W_{12} + W_{14} - W_{24}) + X_3X_4(W_{13} + W_{14} + W_{34}). \quad (3.46)$$

Несмотря на то что в фазах, представляющих геологический интерес присутствует много малых компонентов, необходимость исследовать симметричные растворы с числом компонентов свыше трех-четырех возникает очень редко. Рассмотрение уравнений для G^{XS} и γ_i показывает, что пока компонент j присутствует в умеренной концентрации, или W_{ij} не является слишком высокой, взаимодействие между i и j не оказывает существенного влияния на γ_i . В качестве примера рассмотрим трехкомпонентный раствор при температуре 1000 К с $X_1 = 0,5$, $X_2 = 0,05$, $X_3 = 0,45$, $W_{12} = W_{13} = W_{23} =$

= 2500 кал (10 460 Дж). В этом трехкомпонентном растворе γ_1 определяется согласно уравнению (3.44):

$$RT \ln \gamma_1 = 568,75 \text{ кал (2380 Дж)},$$

$$\gamma_1 = 1,33.$$

Если влиянием компонента 2 пренебречь, получаем следующий результат

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= W_{13} X_3^2 \\ &= 506,25 \text{ кал (2118 Дж)}, \end{aligned}$$

$$\gamma_1 = 1,29.$$

Влияние мольной доли 0,05 компонента 2 очень мало, и в этом случае для большинства расчетов им можно пренебречь. Поскольку большинство твердых растворов состоит только из двух, трех или четырех главных компонентов, то, чтобы оценить их активности, необходимо исследовать взаимодействие только между этими главными составляющими. (Если требуется установить активности малых компонентов, тогда, конечно, следует рассмотреть взаимодействие между интересующими компонентами и главными.)

Существует большое количество усложненных моделей растворов, которые ближе, чем симметричная регулярная модель, отвечает свойствам силикатов. Наиболее часто в геологической литературе используется асимметричная регулярная модель [130], которая применялась к щелочным полевым шпатам, (K, Na) слюдам, оливинам и многим другим фазам. Описание этих моделей можно найти у Кинга [70] и Саксены [113].

3.12. Дополнительные предостерегающие замечания по моделям растворов

Если измеренные соотношения активность – состав какого-либо твердого раствора хорошо совпадают с определенной идеальной или неидеальной моделью в широком диапазоне температуры и состава, имеет смысл использовать эту модель для экстраполяции экспериментальных данных на неисследованные области температура – состав. Этими моделями можно также воспользоваться для вывода соотношений активность – состав косвенным путем с помощью областей несмесимости (разд. 3.10) или по распределению элементов между фазами или позициями [114], [46]. При таком косвенном подходе принимается, что термодинамические свойства твердого раствора подчиняются соответствующим уравнениям, во многих случаях, без экспериментального подтверждения (за исключением V^{XS}). Свойства смешения, выведенные из сольвусов, следовательно, не обязательно точно отражают свойства фазы и могут содержать

Таблица 3.1

Источники данных по свойствам смешения силикатных твердых растворов

Фаза	Метод	Источник
1. Щелочные полевые шпаты $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8$	M.G., I.P.	Томпсон и Вальдбаум [131]
2. Плагноклаз $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$	E - 700°C	Орвилль [99]
3. Плагноклаз $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$	I.P.	Саксена и Риббе [115]
4. Оливин $Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$	E - 1150, 1200°C	Нафцигер и Муан [90]
5. Оливин $Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$	E - 1204°C	Китаяма и Кацура [71]
6. Оливин $Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$	E + модель раствора	Вильямс [139]
7. Оливин $Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$	E - 1160, 1300°C	Нафцигер [89]
8. Оливин $Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$	E - 1150°C	Швердтфегер, Маун, Даркен [120]
9. Пироксен $Fe_2Si_2O_6 - Mg_2Si_2O_6$	E	[90], [71], [139]
10. Ортопироксен $Fe_2Si_2O_6 - Mg_2Si_2O_6$	I.P.	Саксена и Гхозе [114]
11. Ортопироксен $Mg_2Si_2O_6 - MgAl_2SiO_6$	I.P.	Вуд и Банно [143]
12. Слюда $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 - NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	M.G.	Эйгстер и др. [37]
13. Слюда $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 - KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	E	Уонс и Эйгстер [141], см. также [140]
14. Гранат $Ca_3Al_2Si_3O_{12} - Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	E - 1000 - 1300°C	Хенсен и др. [60]
15. Гранат $(Ca, Mg, Fe, Mn)_3Al_2Si_3O_{12}$	Nat	Гангули и Кеннеди [46]
16. Магнетит $Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4$	M.G., I.P.	Рамбл [111]

E — измерено непосредственно в эксперименте; M.G. — установлено по области несмесимости с помощью модели раствора; I.P. — экспериментально изучено распределение элементов по позициям и между фазами; соотношения активность — состав выведены с помощью модели раствора; Nat — по распределению элементов между фазами породы с помощью модели раствора для принятой температуры кристаллизации.

Порядок надежности данных в общем должен быть: E > M.G. = I.P. > Nat.

значительные ошибки, особенно при низких концентрациях одного из компонентов. Пауэлл [102] показал возможность ошибки при косвенном подходе на примере применения асимметричной регулярной модели Томпсона [130] и двух других более сложных моделей (Ван Лаара и квази-химической) к области несмесимости в системе санидин - высокий альбит. Он показал, что хотя все три модели удовлетворяют области несмесимости, полученные в результате значения γ_i сильно различаются и могут вызвать существенные несоответствия между равновесиями, рассчитанными по разным моделям растворов.

Для расчетов лучше всего использовать экспериментально измеренные значения γ_i (см. табл. 3.1). Хотя косвенные определения γ_i , по-видимому, менее точны, при отсутствии экспериментальных данных все-таки лучше использовать их, чем считать твердый раствор идеальным.

3.13. Смешение во флюидной фазе

Хотя предыдущие рассуждения относительно энтропий и свободных энергий смешения касались непосредственно свойств твердых растворов, многое в них применимо также к смешению компонентов флюидов и расплавов.

Рассмотрим один моль флюида $H_2O - CO_2$ содержащий X_{H_2O} молей H_2O и X_{CO_2} молей CO_2 при некотором давлении P и температуре T . Если смесь молекул H_2O и CO_2 в этом флюиде идеальна, его молярная свободная энергия определяется соотношением

$$G_{f1} = X_{H_2O} \mu'_{H_2O} + X_{CO_2} \mu'_{CO_2} + RT(X_{H_2O} \ln X_{H_2O} + X_{CO_2} \ln X_{CO_2}), \quad (3.47)$$

где μ'_{H_2O} и μ'_{CO_2} - химические потенциалы чистых H_2O и CO_2 при P и T (не обязательно в условиях стандартного состояния). По аналогии с уравнением (3.18) химические потенциалы H_2O и CO_2 в этом двухкомпонентном флюиде равны

$$\begin{aligned} \mu_{H_2O} &= \mu'_{H_2O} + RT \ln \Lambda_{H_2O}, \\ \mu_{CO_2} &= \mu'_{CO_2} + RT \ln X_{CO_2}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Если за стандартные состояния H_2O и CO_2 принимаются чистые флюиды при данных P и T имеем

$$\begin{aligned} \mu'_{H_2O} &= \mu^0_{H_2O}, \\ \mu'_{CO_2} &= \mu^0_{CO_2} \end{aligned} \quad (3.49)$$

и

$$\begin{aligned} a_{H_2O} &= X_{H_2O}, \\ a_{CO_2} &= X_{CO_2}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Если же в качестве стандартного состояния флюидного вещества берется чистый флюид при некотором давлении P^0 и данной температуре, то для определения μ'_{H_2O} и μ'_{CO_2} применяются следующие соотношения (разд. 2.9):

$$\begin{aligned}\mu'_{H_2O} &= \mu^0_{H_2O} + RT \ln \left(\frac{P\Gamma_{H_2O}}{P^0\Gamma^0_{H_2O}} \right), \\ \mu'_{CO_2} &= \mu^0_{CO_2} + RT \ln \left(\frac{P\Gamma_{CO_2}}{P^0\Gamma^0_{CO_2}} \right).\end{aligned}\quad (3.51)$$

Сложение уравнений (3.51) и (3.48) дает следующий результат для химических потенциалов и активностей H_2O и CO_2 в сложном флюиде:

$$\begin{aligned}\mu_{H_2O} &= \mu^0_{H_2O} + RT \ln \left(\frac{P\Gamma_{H_2O}}{P^0\Gamma^0_{H_2O}} \cdot X_{H_2O} \right), \\ \mu_{CO_2} &= \mu^0_{CO_2} + RT \ln \left(\frac{P\Gamma_{CO_2}}{P^0\Gamma^0_{CO_2}} \cdot X_{CO_2} \right),\end{aligned}\quad (3.52)$$

$$\begin{aligned}a_{H_2O} &= \frac{P\Gamma_{H_2O}}{P^0\Gamma^0_{H_2O}} \cdot X_{H_2O}, \\ a_{CO_2} &= \frac{P\Gamma_{CO_2}}{P^0\Gamma^0_{CO_2}} \cdot X_{CO_2}.\end{aligned}\quad (3.53)$$

Уравнения (3.51), (3.52) и (3.53) могут применяться для флюидных фаз, содержащих любое число компонентов, совершенно аналогично подобным уравнениям для твердых растворов, при условии, что смесимость всех компонентов идеальна. Конечно, смешение газовых веществ в общем не может быть вполне идеальным, в связи с чем необходимо вводить коэффициенты активности γ_i :

$$a_{H_2O} = \left(\frac{P\Gamma_{H_2O}}{P^0\Gamma^0_{H_2O}} \right) \cdot X_{H_2O} \gamma_{H_2O}.\quad (3.54)$$

К сожалению, мы располагаем небольшим количеством данных по коэффициентам активности компонентов во флюидных фазах при давлениях и температурах, интересных с геологической точки зрения. В нашем распоряжении имеются некоторые сведения о смесимости

$H_2O - CO_2$ [52, 7], но свойства многокомпонентных флюидов и активности компонентов, отличных от H_2O и CO_2 , к моменту написания этой книги еще не определены. Поэтому при решении геологических задач принимают, что газообразные вещества, будучи сами по себе неидеальными, дают идеальные смеси [38], и к ним применяют уравнения (3.51), (3.52) и (3.53). Такое допущение, вероятно, не вносит больших ошибок в расчеты равновесий с участием флюидных компонентов, поскольку такие реакции обычно сопровождаются большими энтальпийными и энтропийными эффектами. Вообще чем больше энтальпийный эффект реакции, тем меньше погрешность в расчете температуры равновесия, вызванная ошибкой в определении активности одного из участвующих в этой реакции компонентов (разд. 4.2).

Выводы

1. Принимая за стандартное состояние чистую фазу при любых данных температуре и давлении, активность компонента $A_n F_m Si_x O_y$ в твердом растворе $(A, B, C)_n (D, E, F)_m Si_x O_y$ выражается как

$$a_{A_n F_m Si_x O_y} = (X_A \gamma_A)^n_{\text{поз 1}} \cdot (X_F \gamma_F)^m_{\text{поз 2}}, \quad (3.55)$$

где

$$(X_A)_{\text{поз 1}} = \left(\frac{A}{A + B + C} \right)_{\text{поз 1}} \quad \text{и т.д.,}$$

$a \gamma_A$ и γ_F — коэффициенты активности атомов А и F в двух позициях, по которым происходит смешение.

2. В идеальном растворе все γ_i равны 1,0 и уравнение (3.55) принимает вид

$$a_{A_n F_m Si_x O_y} = (X_A)^n_{\text{поз 1}} \cdot (X_F)^m_{\text{поз 2}}.$$

3. Для неидеальных растворов коэффициент активности γ_A не равен 1,0. Однако он может находиться в простой зависимости от минерального состава. Если, например, интересующая позиция может считаться симметричным регулярным раствором, то

$$RT \ln \gamma_A = X_B^2 W_G \quad (\text{бинарный раствор } A - B)$$

или

$$RT \ln \gamma_A = X_B^2 W_{AB} + X_C^2 W_{AC} + X_B X_C (W_{AB} + W_{AC} - W_{BC}) \quad (\text{тройной раствор } A - B - C).$$

W_i может зависеть от температуры и давления, но при данных P, T не зависит от состава.

4. Активность компонента во флюидной фазе, принимая за стандартное состояние чистый флюид при любых данных температуре и

давлении, определяется равенством

$$a_i = X_i \gamma_i. \quad (3.56)$$

Если же стандартное состояние берется при любой данной температуре в некотором стандартном давлении P^0 , получаем следующее выражение для активности:

$$a_i = \frac{P}{P^0 \gamma} X_i \gamma_i. \quad (3.57)$$

Для большинства смешанных флюидов, представляющих интерес для геологии, за исключением $H_2O - CO_2$, коэффициенты активности неизвестны, поэтому обычно принимается $\gamma_i = 1,0$.

Задачи к главе 3

Напишите идеальные соотношения активность - состав (используя стандартные состояния при интересующих P и T) для компонентов конечных членов следующих твердых растворов:

(а) $(K, Na)(Fe^{2+}, Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH, F)_2$ биотит,

(б) $(Mg, Fe^{2+})_{M_2}(Mg, Fe^{2+})_{M_1}Si_2O_6$ ортопироксен.

2. Дана формула природного клинопироксена:

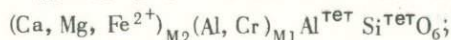
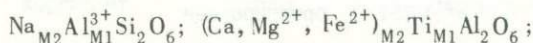
Количества ионов на 6 атомов кислорода [(30], стр. 114, ан. № 2)

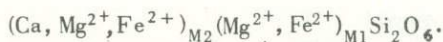
Si	1,929	} тет
Al	0,071	
Al	0,049	} M1
Ti	0,014	
Fe ³⁺	0,024	
Cr	0,026	
Mg	0,891	} M1 + M2
Fe ²⁺	0,170	
Ca	0,78	} M2
Na	0,024	

Рассчитать активность компонента $CaMgSi_2O_6$, принимая, что Fe^{2+} и Mg^{2+} поделены поровну между позициями M_1 и M_2 и что формульная единица содержит обе позиции в равных количествах. При расчете ввести два ограничения:

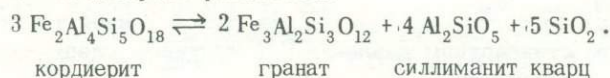
(а) Полный беспорядок по всем типам позиций.

(б) Происходит смешение следующих "молекул" со сбалансированным зарядом:





3. Рассмотреть равновесие



Энтальпия, энтропия и объемный эффект реакции при 1 бар для чистых компонентов имеют следующие величины:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1 \text{ бар}} &= 38\,250 \text{ кал (160,04 кДж)}, \\ \Delta S^\circ &= +26,20 \text{ э.е. (109,6 Дж/К} \cdot \text{ моль)}, \\ \Delta V^\circ &= -164,2 \text{ см}^3 = -3,924 \text{ кал/бар}. \end{aligned}$$

Принимая за стандартные состояния всех компонентов чистые фазы при данных давлениях и температурах и считая $\Delta G_P = 0$ и ΔV° постоянным, рассчитать:

- (а) равновесные давления при 900 и 1100 К для всех чистых фаз;
- (б) давления при 900 и 1100 К, при которых следующие сложные фазы будут равновесными (раствор считать идеальным):
 кордиерит $(Mg_{0,6} Fe_{0,4})_2 Al_4 Si_5 O_{18}$,
 гранат $(Fe_{0,7}, Mg_{0,2}, Ca_{0,07} Mn_{0,03}) (Al_{0,98} Fe_{0,02}^{3+} Si_3 O_{12})$,
 силлиманит — чистый,
 кварц — чистый.

Решения задач к главе 3

1. (а) $(K, Na) (Fe^{2+}, Mg)_3 AlSi_3 O_{10} (OH, F)_2$ биотит.

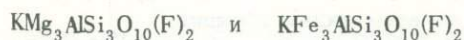
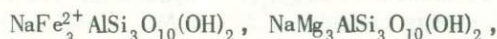
Принимая, что смешение по трем отдельным типам позиций случайно:

$$a \text{ биотит } KFe_3^{2+} AlSi_3 O_{12} (OH)_2 = (X_K)_a (X_{Fe^{2+}})_b^3 \cdot (X_{OH})_c^2,$$

$$a \text{ Na } NaMg_3^{2+} AlSi_3 O_{12} F_2 = (X_{Na})_a (X_{Mg^{2+}})_b^3 \cdot (X_F)_c^2,$$

где X_S — атомные доли по трем типам позиций а, b и с.

Аналогичные соотношения для компонентов



можно легко написать.

(б) $(Mg, Fe^{2+})_{M2} (Mg, Fe^{2+})_{M1} Si_2 O_6$ ортопироксен

$$a \text{ орп } Mg_2 Si_2 O_6 = (X_{Mg})_{M1} \cdot (X_{Mg})_{M2},$$

$$a_{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{орп}} = (X_{\text{Fe}})_{\text{M1}} \cdot (X_{\text{Fe}})_{\text{M2}},$$

где

$$(X_{\text{Fe}})_{\text{M1}} = \left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \right)_{\text{M1}} \quad \text{и т. д.}$$

Следует заметить, что активности компонентов $\text{Fe}_{\text{M1}}\text{Mg}_{\text{M2}}\text{Si}_2\text{O}_6$ и $\text{Mg}_{\text{M1}}\text{Fe}_{\text{M2}}\text{Si}_2\text{O}_6$ также можно вывести, но они менее полезны, чем активности конечных членов, так как отсутствуют данные по их стандартному состоянию.

2. Количества позиций каждого типа в формульной единице клинопироксена следующее: $(\text{M2})_1(\text{M1})_1(\text{Tet})_2\text{O}_6$.

Число позиций M1 в формульной единице, оставшихся после заполнения их Al, Ti, Fe^{2+} и Cr и занятых Fe^{2+} и Mg^{2+} равно 0,887. После заполнения позиций M2 Ca и Na оставшиеся 0,196 позиций на формульную единицу заполняются Fe и Mg. Размещение атомов железа и магния по оставшимся позициям M1 и M2 в равных пропорциях дает

$$(X_{\text{Mg}})_{\text{M1}} = 0,735, \quad (X_{\text{Fe}})_{\text{M1}} = 0,14,$$

$$(X_{\text{Mg}})_{\text{M2}} = 0,156, \quad (X_{\text{Fe}})_{\text{M2}} = 0,03.$$

(Заметьте, что в результате аналитических ошибок имеется некоторый дефицит катионов в обеих позициях M1 и M2.)

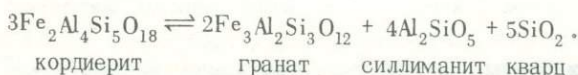
(а) Принимая полный беспорядок по каждому типу позиций и идеальное смешение, имеем

$$a_{\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6} = (X_{\text{Ca}})_{\text{M2}} (X_{\text{Mg}})_{\text{M1}} (X_{\text{Si}})_{\text{тет}}^2 = 0,78 \times 0,735 \times \left(\frac{1,929}{2} \right)^2 = \underline{0,533}.$$

(б) Если считать раствор смесь молекул со сбалансированными зарядами, то независимо от нахождения атома Mg в M1 обе тетраэдрические позиции должны быть заняты Si. Последний, следовательно, не участвует в образовании S_{mix} . Позиция M2 может быть занята Ca, Mg или Fe^{2+} (но не Na^+). По аналогии с уравнением (3.25) $a_{\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6}$ получается из выражения

$$a_{\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6} = (X_{\text{Mg}})_{\text{M1}} \cdot \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}} \right)_{\text{M2}} = 0,735 \times \left(\frac{0,78}{0,976} \right) = \underline{0,587}.$$

3. Реакция



При равновесии имеем

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{ГР}^2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{СИЛП}^4} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{\text{КВ}^5}}{a_{\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}}^{\text{КОРД}^3}} \right)$$

(а) Принимая за стандартные состояния чистые фазы при данных P и T , условия равновесия для сосуществования чистых фаз можно получить из соотношения

$$\Delta G^0 = \Delta H_1^0 - T\Delta S^0 + (P-1)\Delta V^0 = -RT \ln 1 = 0$$

(поскольку для чистых фаз все $a_i = 1,0$).

При 900 К

$$38250 - 900 \times 26,2 - (P-1) \times 3,9241 = 0,$$

$$P = \underline{3738 \text{ бар.}}$$

При 1100 К

$$38250 - 1100 \times 26,2 - (P-1) \times 3,9241 = 0,$$

$$P = \underline{2403 \text{ бар}}$$

(б) В породе $a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{СИЛП}}$ и $a_{\text{SiO}_2}^{\text{КВ}}$ равны 1,0, поскольку обе фазы чистые (постоянного состава). Фазы переменного состава обладают идеальными активностями, определяемыми соотношениями

$$a_{\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}}^{\text{КОРД}} = \left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \right) = 0,4^2 = 0,16,$$

$$a_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{ГР}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{с}})^3 \cdot (X_{\text{Al}}^{\text{ОКТ}})^2 = 0,7^3 \cdot 0,98^2 = 0,329.$$

Подставляя эти значения в вышеприведенное выражение константы равновесия, получаем

$$\Delta G_0 = 38250 - 26,2 T - 3,9241(P-1) = -RT \ln \left(\frac{0,329^2}{0,16^3} \right).$$

При 900 К

$$38250 - 900 \times 26,2 - 3,9241 \times (P-1) = -1,987 \times 900 \times 3,2743,$$

$$P = \underline{5231 \text{ бар.}}$$

При 110° К

$$38250 - 1100 \times 26,2 - 3,9241 \times (P-1) = -1,987 \times 1100 \times 3,2743,$$

$$P = \underline{4227 \text{ бар.}}$$

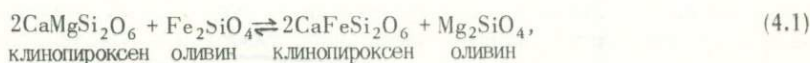
На основании этих данных может быть построена линия ($P - T$) для равновесного сосуществования сложных фаз в породе.

ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ И ГЕОБАРОМЕТРИЯ

4.1. Введение

Главы 1 – 3 были посвящены обсуждению термодинамических свойств чистых фаз и химических потенциалов и активностей компонентов в простых и многокомпонентных минералах и флюидах. Сведения, изложенные в предыдущих главах, теперь можно использовать для построения геотермометров и геобарометров, которые дают возможность оценить условия кристаллизации пород.

Калибровка минерального геотермометра/барометра для сложных составов основана на одном важном принципе, уже несколько раз упоминавшемся, но который полезно здесь повторить. Предположим, мы имеем термодинамические данные для стандартного состояния по реакции



$$\Delta G^0 = 2G_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6}^{\text{кпн}} + G_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}} - G_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}} - 2G_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{кпн}} \quad (\text{при некоторых } P, T).$$

Эти данные позволяют рассчитать константу равновесия K для любых давлений и температур по соотношению

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6}^{\text{кпн}^2} \cdot a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}}}{a_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{кпн}^2} \cdot a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}}} \right). \quad (4.2)$$

Если, например, за стандартные состояния всех компонентов были взяты чистые фазы при данных температурах и давлениях, уравнение (4.2) принимает вид

$$\Delta H_{1 \text{ бар}, T} - T \Delta S_T^0 + (P - 1) \Delta V^0 = -RT \ln K \quad (4.3)$$

(принимая ΔV^0 независимым от давления и температуры). Уравнение (4.3) можно использовать для расчета K при любых P и T , если известны энтальпийный, энтропийный и объемный эффекты реакции (4.1) при 1 бар. Форма этого уравнения показывает, что если K постоянна, то существует только одно равновесное давление при каждом значении температуры, и что величина K определяет поло-

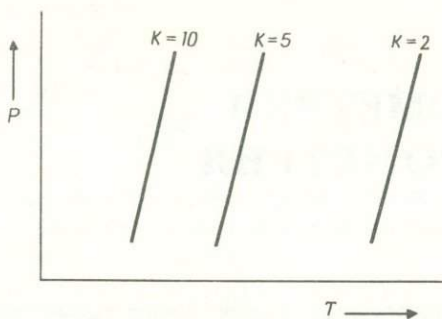


Рис. 4.1а. Кривые равновесий с константами K , представляющие потенциальные геотермометры.

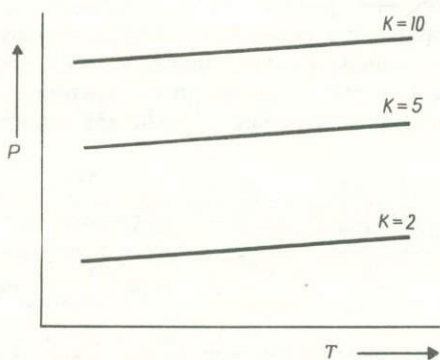


Рис. 4.1б. Потенциальные геобарометры.

жение кривой равновесия в $P - T$ -пространстве. Термодинамические данные стандартного состояния для простой реакции (4.1) можно применить к любой равновесно кристаллизующейся паре клинопироксен - оливин независимо от сложности их составов. Имея данные по стандартному состоянию и активностям $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, Mg_2SiO_4 и остальных компонентов сложных фаз, можно рассчитать константу равновесия многокомпонентной ассоциации и получить кривую $P - T$ для этой ассоциации.

На рис. 4.1 показаны гипотетические примеры зависимости K от давления и температуры для ассоциации, которые могут являться хорошими геотермометрами (рис. 4.1а) или геобарометрами (рис. 4.1б).

Факторы, влияющие на наклон кривой, определяемой константой K на диаграмме давление - температура, легко можно выявить дифференцированием уравнения (4.3) по T при постоянном давлении

нии и по P при постоянной температуре¹⁾:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{+\Delta H_{1,бар} + (P-1)\Delta V^0}{RT^2}, \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V^0}{RT}. \quad (4.5)$$

Если правая часть уравнения (4.4) значительно больше правой части уравнения (4.5), значит, K гораздо больше зависит от температуры, чем от давления, и это равновесие может представлять собой хороший геотермометр. Для хорошего геобарометра условие обратное (см. рис. 4.1).

4.2. Выбор равновесий, полезных для целей геотермометрии/барометрии

Для любой породы, содержащей четыре или пять фаз (минеральных и флюидных), обычно можно написать множество сбалансированных по массе реакций наподобие (4.1), в которых участвуют компоненты присутствующих в породе фаз. Любая из них или все они могут в принципе использоваться для расчета давления, температуры, P_{H_2O} и других интенсивных переменных исходя из фазовых составов и констант равновесия реакций. Если, например, требуется установить температуру и давление, любые два равновесия образуют одно пересечение двух линий, определяемых константами K_1 и K_2 , и таким образом однозначно фиксируют давление и тем-

¹⁾ На самом деле непосредственным дифференцированием легко получить только уравнение (4.5), так как все члены, кроме $p\Delta V^0$ и K , постоянны. Выражение (4.4) должно быть получено иначе. Полагая $-\Delta S_T^0 = \frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}$, дифференцируем уравнение (4.2) по T : $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = -R \ln K - RT \frac{\partial \ln K}{\partial T}$, и, затем подставляя результат в (4.3), получим выражение $\Delta H_{1,бар,T} + T[-R \ln K - RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P] + (P-1)\Delta V^0 = -RT \ln K$, которое после перестановок и приведения подобных членов превращается в уравнение (4.4): $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{1,бар} + (P-1)\Delta V^0}{RT^2}$. Следует заметить, что в термодинамической литературе обычно это выражение, широко известное как уравнение Вант-Гофа, записывается в виде $\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{P,T}}{RT^2}$, где $\Delta H_{P,T}$ содержит теплоту, эквивалентную работе увеличения (или уменьшения) объема системы при изменении давления от 1 бар до P . - Прим. ред.

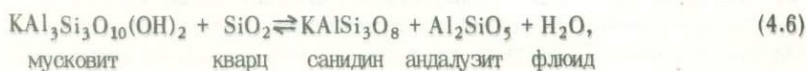
пературу. Очевидно, что одни равновесия могут обеспечить более точное определение интенсивных параметров, чем другие, и данный раздел посвящен критериям, которые могут помочь в этом выборе.

1. Перспективны лишь те равновесия, для которых достаточно точные термодинамические данные по стандартным состояниям либо известны (напр., Роби и Вальдбаум [108]), либо могут быть установлены по экспериментам с простыми системами (гл. 7 и разд. 4.3).

2. Соотношения между составами сложных фаз и активностями соответствующих компонентов в этих фазах должны быть как можно лучше определены. На практике это означает, что реакции с участием главных компонентов вообще более перспективны по сравнению с компонентами-примесями¹⁾, поскольку с ростом концентрации γ_i приближается к 1,0.

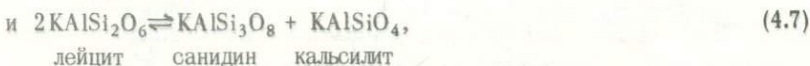
3. Равновесие, рассматриваемое как потенциальный геотермометр, должно иметь как можно большее ΔH (уравнение (4.4)). Хороший геобарометр должен иметь максимальный объемный эффект.

Чем больше величина ΔH (положительная или отрицательная), тем быстрее изменяется K с температурой. Это означает, что ошибка в определении ΔH или соотношений активность = состав для сложных фаз вызовет относительно небольшую погрешность в T , если ΔH велика, и значительную погрешность, если ΔH мала. Рассмотрим, например, два равновесия:



$$\Delta H_{1\text{бар}} = 21\,400 \text{ кал} (89\,540 \text{ Дж}) [25],$$

$$K_6 = \frac{a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{кпш}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{анд}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{фи}}}{a_{\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}}^{\text{муск}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}}}$$



$$\Delta H_{1\text{бар}} = -2600 \text{ кал} (-10\,880 \text{ Дж}) \text{ (по данным экспериментов [116])},$$

$$K_7 = \frac{a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}^{\text{кпш}} \cdot a_{\text{KAlSiO}_4}^{\text{кст}}}{a_{\text{KAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{лц}^2}}$$

Кривые равновесия реакций (4.6) и (4.7), где все фазы, кроме санидина, имеют постоянный состав, рассчитаны с использованием

¹⁾Пожалуй, как раз наоборот — для примесей распределение близко к идеальному и хорошо описывается линейными зависимостями K_D . — *Прим. ред.*

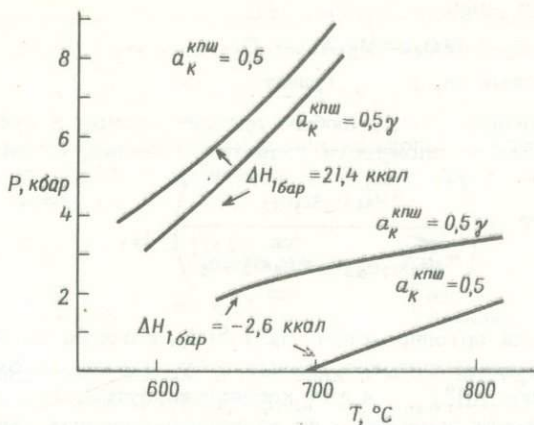


Рис. 4.2. Расчетная P – T-диаграмма равновесия щелочного полевого шпата $(K_{0,5}Na_{0,5})AlSi_3O_8$ с другими фазами (постоянного состава), участвующими в реакциях (4.6) (верхние линии) и (4.7) (нижние линии).
Объяснение см. в тексте.

величин ΔS^0 и $\Delta V_{ТВ}^0$ по данным Роби и Вальдбаума [108] (рис. 4.2). Полевошпатовый твердый раствор в каждом случае брался состава $0,5 KAlSi_3O_8$ и $0,5 NaAlSi_3O_8$, но для компонента $KAlSi_3O_8$ использовались два набора соотношений активность – состав:

$$(1) \quad a_{KAlSi_3O_8}^{кпш} = X_{KAlSi_3O_8}^{кпш},$$

$$(2) \quad a_{KAlSi_3O_8}^{кпш} = X_{KAlSi_3O_8}^{кпш} \gamma_{KAlSi_3O_8}.$$

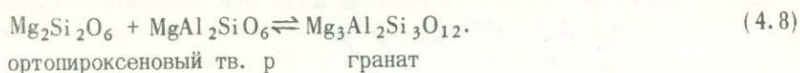
Коэффициент активности $\gamma_{KAlSi_3O_8}$ (равный $\sim 1,35$, но зависящий от температуры и давления) был взят по модели асимметричного регулярного раствора Томпсона и Вальдбаума [131].

Из рис. 4.2 можно видеть, что ошибка, привносимая в расчет температуры равновесия допущением идеальности раствора, для реакции (4.6) составляет всего около $20^\circ C$, тогда как для реакции (4.7) – уже около $150^\circ C$. Поэтому при большой величине $\Delta H_{1бар}$ даже для неидеальных фаз можно применять соотношения идеального раствора. Если $\Delta H_{1бар}$ мало, то для надежной оценки температуры необходимо точно знать соотношения активность – состав.

4.3. Содержание глинозема в ортопироксенах, сосуществующих с гранатами

Содержание глинозема в ортопироксене, сосуществующем с гранатом при любых давлениях и температуре, можно рассматривать

в виде простого равновесия [142, 143]:



Условием равновесия между любым ортопироксеном и любым гранатом независимо от сложности является, конечно, соотношение

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{ГР}}}{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{ОРП}} \cdot a_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{ОРП}}} \right) \quad (4.9)$$

Поскольку для ортопироксена $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$, который не был синтезирован, термодинамические данные отсутствуют, необходимо для него оценить $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ и ΔS^0 косвенным путем. Вуд и Банно [143] вычислили эти параметры из экспериментальных данных по составам глиноземистых ортопироксенов в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, сосуществующих с гранатом при известных давлениях и температурах. В системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ гранат представляет собой чистый $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, а ортопироксен может рассматриваться как бинарный твердый раствор состава $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{MgAl}_2\text{SiO}_6$, так что равенство (4.9) принимает вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln 1 + RT \ln (a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{ОРП}} \cdot a_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{ОРП}}) \quad (4.10)$$

Принимая для $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ простейшие соотношения между активностью и составом ($a_i = X_i$), взяв в качестве стандартного состояния чистые фазы при интересующих давлениях и температурах и допустив постоянство ΔV^0 из уравнения (4.10) получаем

$$\Delta H_{1\text{бар}}^0 - T\Delta S_T^0 + (P - 1)\Delta V^0 = RT \ln (X_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{ОРП}} \cdot X_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{ОРП}}) \quad (4.11)$$

(в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$).

По экспериментально измеренным величинам $X_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{ОРП}}$ и $X_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{ОРП}}$ в сочетании с рентгенометрическими определениями ΔV^0 можно оценить $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ и ΔS_T^0 при условии, что имеются данные не менее двух экспериментов, и принимая идеальность твердого раствора.

Существуют данные, свидетельствующие о том, что уравнение (4.11) нельзя непосредственно применить к данным Макгрегора [82] поскольку ортопироксены $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ имеют избыточные объемы смешения (V^{XS}) и поэтому при высоких давлениях не могут быть идеальными. Вуду и Банно [143] удалось частично обойти это затруднение, допустив идеальность при 1 бар и приняв, что вся неидеальность связана с членом уравнения (4.11), содержащим давление и объем. Можно легко показать, что коэффициент активности компонента i при P бар (уравнения (4.40) и

(4.43)) при условии независимости от давления молярных и парциальных молярных объемов определяется выражением

$$RT \ln \gamma_i^P = RT \ln \gamma_i^{1\text{бар}} + (P - 1) (V_i - V_i^0). \quad (4.12)$$

Прибавляя выражение этого типа для каждого из компонентов $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ к уравнению (4.11) и принимая $\gamma_i^{1\text{бар}}$ равным 1,0, получаем

$$\Delta H_{1\text{бар}} - T \Delta S_T^0 + (P - 1) (V_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^0 - \bar{V}_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{орп}} - \bar{V}_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{орп}}) = RT \ln (X_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{орп}} \cdot X_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{орп}}). \quad (4.13)$$

Все данные Макгрегора в пределах ошибки эксперимента удовлетворяют уравнению (4.13), давая $\Delta H_{1\text{бар}}^0 = -7012$ кал и $\Delta S_T^0 = -3,89$ э.е. Эти термодинамические данные теперь можно использовать для расчета линии P-T любой ассоциации ортопироксен - гранат при условии, что свойства смешения более сложных фаз, присутствующих в породе, известны.

Для применения к породам равновесия (4.8) можно допустить, что сложные фазы гранат и ортопироксен ведут себя как идеальные растворы [143]. Соответствующие соотношения активность - состав (см. гл. 3) будут выражены следующим образом:

$$\begin{aligned} a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{ГР}} &= (X_{\text{Mg}})_{\text{куб}}^3 (X_{\text{Al}})_{\text{окт}}^2, \\ (a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{орп}})_{1\text{бар}} &= (X_{\text{Mg}})_{\text{M2}} (X_{\text{Mg}})_{\text{M1}}, \\ (a_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{орп}})_{1\text{бар}} &= (X_{\text{Mg}})_{\text{M2}} (X_{\text{Al}})_{\text{M1}}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (4.9), получим

$$\Delta H_{1\text{бар}} - T \Delta S_T^0 + (P - 1) \Delta V^0 = -RT \ln \left[\frac{(X_{\text{Mg}}^{\text{ГР}})_{\text{куб}}^3 \cdot (X_{\text{Al}}^{\text{ГР}})_{\text{окт}}^2}{(X_{\text{Mg}}^{\text{орп}})_{\text{M2}}^2 (X_{\text{Mg}}^{\text{орп}})_{\text{M1}} (X_{\text{Al}}^{\text{орп}})_{\text{M1}}} \right]. \quad (4.15)$$

Возможность приложения уравнения (4.15) к сложным системам была проверена с помощью экспериментальных данных по системам $\text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaSiO}_3 - \text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и на модельных составах пород [142]. Рассчитанные давления для проанализированных составов ($X_{\text{Mg}}^{\text{ГР}}$, $(X_{\text{Al}}^{\text{орп}})_{\text{M1}}$ и т.д.) сосуществующих сложных ортопироксенов и гранатов в большинстве случаев очень хорошо совпадают с экспериментально установленными давлениями (рис. 4.3).

Зная, что в большинстве силикатных твердых растворов наблю-

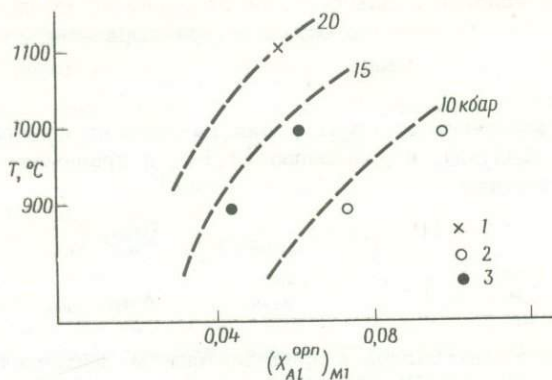


Рис. 4.3. Экспериментальные данные по составам ортопироксенов, сосуществующих с гранатами в системе $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [142].

Эти кривые были рассчитаны с помощью уравнения (4.15) при допущении идеальности растворов обеих фаз.

1 — 20 кбар; 2 — 10 кбар; 3 — 15 кбар.

дается неидеальность (гл. 3), читатель может быть удивлен тем, что допущение идеальности раствора в этом случае столь действенно. Это объясняется следующим:

во-первых, в реакции (4.8) весьма велики $\Delta H_{16\text{бар}}$ и ΔV^0 , что снижает ошибку, вызванную принятием несоответствующей модели раствора (разд. 4.2);

во-вторых, причину этого можно выяснить, рассматривая формы константы равновесия реакции (4.8):

$$K = \frac{a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{ГР}}}{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{орп}} \cdot a_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{орп}}},$$

которая может быть выражена через распределение по позициям следующим образом:

$$K_a = \frac{(X_{\text{Mg}}^{\text{ГР}} \gamma_{\text{Mg}}^{\text{ГР}})_{\text{куб}}^3 \cdot (X_{\text{Al}}^{\text{ГР}} \gamma_{\text{Al}}^{\text{ГР}})_{\text{окт}}^2}{(X_{\text{Mg}}^{\text{орп}} \gamma_{\text{Mg}}^{\text{орп}})_{\text{M2}}^2 \cdot (X_{\text{Mg}}^{\text{орп}} \gamma_{\text{Mg}}^{\text{орп}})_{\text{M1}} \cdot (X_{\text{Al}}^{\text{орп}} \gamma_{\text{Al}}^{\text{орп}})_{\text{M1}}} \quad (4.16)$$

Неидеальности большинства силикатных твердых растворов (см. примеры в табл. 3.1) имеют сходный характер и величину (при $\gamma_i > 1$), и поэтому величины коэффициентов активности в выражении константы равновесия (4.16) имеют тенденцию к взаимному сокращению. В результате выражение (4.16) приближается к "идеальной" константе равновесия в уравнении (4.15). Тенденция к сокращению коэффициентов активности в выражении констан-

ты равновесия свойственна большинству реакций с участием силикатных твердых растворов и означает, что допущение идеальности раствора часто может быть сделано со значительной уверенностью.

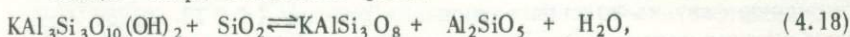
4.4. Равновесия с участием флюидной фазы

Равновесия с участием флюидной фазы часто являются полезными индикаторами температуры кристаллизации. На рис. 4.4 показаны три изученные экспериментально реакции, которые характеризуют условия метаморфизма известковых (4.17), пелитовых (4.18) и ультраосновных (4.19) пород при температурах в диапазоне 500 – 850°C.

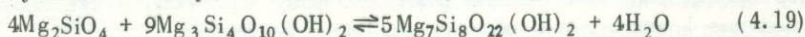
Рассмотрим реакции:



кальцит кварц волластонит флюид



мушкетер кварц санидин андалузит флюид



форстерит тальк антофиллит флюид

Линии равновесия всех этих реакций (а следовательно, и константы K) зависят больше от температуры, чем от давления, обнаруживая качества потенциальных геотермометров. Кроме того, все реакции с участием флюидной фазы имеют большие энтальпийные эффекты и поэтому могут быть количественно экстраполированы на сложные системы с помощью приближенных (например; идеаль-

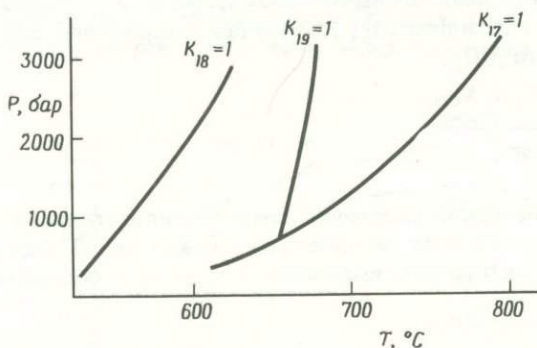


Рис. 4.4. Линии $K = 1$ для реакций (4.17), (4.18), (4.19) с участием флюидных фаз.

За стандартные состояния всех компонентов приняты чистые фазы при данных P и T . В каждом случае низкотемпературной ассоциации отвечают левые части реакций, написанных в тексте.

ных) соотношений активность — состав для минеральных фаз (разд. 4.2).

Трудность, возникающая при использовании этих равновесий для оценки температуры, состоит в том, что состав флюида, сопровождающего метаморфизм, неизвестен. Эксперименты, с помощью которых были получены показанные на рис. 4.4 линии равновесия, выполнены с флюидными фазами, представляющими чистую H_2O (4.18, 4.19) или чистую CO_2 (4.17). В породах флюидная фаза, так же как и минеральные фазы, не обязательно бывает чистой. Например, обычное нахождение в метаморфизованных доломитовых известняках таких гидратированных фаз, так тальк и тремолит, указывает на то, что флюидная фаза, присутствовавшая при метаморфизме этих пород, содержала компоненты H_2O и CO_2 . Следовательно, важно в таких системах определить зависимость условий равновесия от состава флюида. Влияние добавления H_2O в углекислотную флюидную фазу на условия равновесия реакции (4.17) может быть приближенно рассчитано следующим образом. Предположим, что порода содержит смешанную флюидную фазу $H_2O - CO_2$ и что общее давление флюида равно общему давлению нагрузки:

$$P_{\text{фл}} = P_{\text{нагр}} .$$

Общее давление флюида равно сумме парциальных давлений компонентов H_2O и CO_2 :

$$P_{\text{фл}} = P_{CO_2} + P_{H_2O} ,$$

где $P_{CO_2} = P_{\text{фл}} X_{CO_2}$ и $P_{H_2O} = P_{\text{фл}} X_{H_2O}$, а X_{CO_2} и X_{H_2O} — мольные доли компонентов CO_2 и H_2O во флюидной фазе. Принимая, что H_2O и CO_2 будучи неидеальными газами, образуют идеальную смесь (напр., Эйгстер и Скиппен [38]), получаем выражение для активности компонента CO_2 :

$$a_{CO_2} = \frac{P_{\text{фл}} \Gamma_{CO_2} X_{CO_2}}{P^0 \Gamma_{CO_2}^0} . \quad (4.20)$$

Если за стандартное состояние принять гипотетическое, при котором CO_2 является чистым идеальным газом при 1 бар (см. приложение 1); то активность выразится следующим образом:

$$a_{CO_2} = P_{\text{фл}} \Gamma_{CO_2} X_{CO_2} . \quad (4.21)$$

Если энтальпия и энтропия реакции (4.17) для стандартного состояния известны или могут быть оценены по кривой равновесия (гл. 7), то с помощью соотношения (4.21) можно рассчитать температуру равновесия при заданных P и X_{CO_2} . Принимая, что $\Delta V_{\text{ТВ}}^0$ не зависит от давления и температуры, и считая все фазы, кроме флюида, чистыми по составу, получаем выражение для изотермы

Вант-Гоффа:

$$-RT \ln a_{\text{CO}_2} = -RT \ln P \Gamma_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2} = \Delta H_{1\text{бар},T}^0 - T\Delta S_T^0 + (P-1)\Delta V_{\text{ТВ}}^0. \quad (4.22)$$

Это выражение можно преобразовать и решить в отношении температуры следующим образом:

$$T = \frac{\Delta H_{1\text{бар},T}^0 + (P-1)\Delta V_{\text{ТВ}}^0}{\Delta S_T^0 - R \ln P \Gamma_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2}}. \quad (4.23)$$

Гринвуд [51] применил такой подход к реакции (4.17) и экспериментально подтвердил, что предположение об идеальной смешимости H_2O и CO_2 во флюиде при 1 – 2 кбар и 550 – 700°C является допустимым (рис. 4.5). На рис. 4.5 можно видеть, что если флюид богаче CO_2 , чем H_2O , то линия равновесия по температуре отклоняется не более, чем на 50°C от равновесной температуры чисто углекислого флюида. Во многих случаях поэтому пренебрежение сложным флюидным составом и допущение равенства P_{CO_2} давлению флюида не вызовет большой ошибки в расчете температуры равновесия.

Следует отметить еще два обстоятельства:

1. Хотя точное определение состава флюидной фазы в породах затруднительно, некоторую информацию часто можно получить при исследовании флюидных включений (наприм., Реддер [109]). Поэтому нет необходимости задаваться точным составом флюида.

2. В предыдущем изложении подразумевалось, что присутствие многокомпонентного флюида осложняет использование простых равновесий для целей геотермометрии. Это не всегда справедливо. Если появление H_2O в доломитовых мраморах вызывает появление подходящих равновесий с участием обоих компонентов H_2O и CO_2 ,

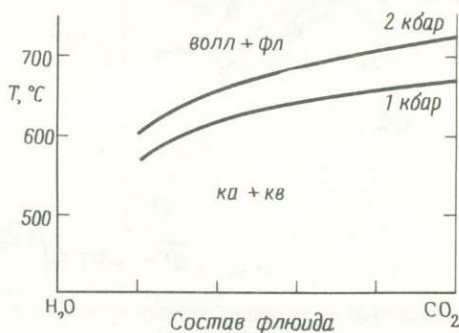


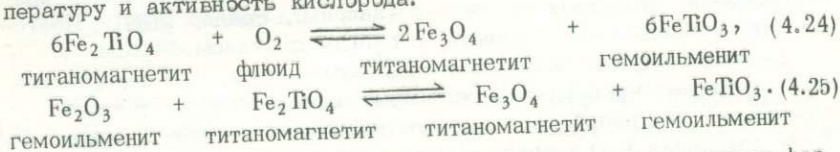
Рис. 4.5. Линии равновесия кальцита, кварца, волластонита и флюида $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, рассчитанные при допущении идеальной смешимости во флюидной фазе [51].

то возникновение определенных минеральных ассоциаций может сделать возможной оценку как температуры, так и состава флюидной фазы [124, 125].

Читателю, интересующемуся метаморфизованными пелитовыми породами, следует ознакомиться с работой Эйгстера и Скиппена [38], показавших, что состав флюидной фазы в равновесии с графитом (обычный минерал метапелитов) сильно зависит от a_{O_2} и температуры. При низких температурах и низкой активности кислорода вода преобладает в составе флюидной фазы, сосуществующей с графитом, тогда как при высоких температурах и высоком значении a_{O_2} преобладает CO_2 . Другими веществами, присутствие которых существенно влияет на $P_{фл}$, являются CH_4 , CO и H_2 . Зная активность кислорода (см. разд. 4,5 и работу Рамбла [112]), в принципе возможно рассчитать $P_{фл}$, температуру и состав флюида [67].

4.5. Окисный железотитановый термометр/кислородный барометр

Многие изверженные и метаморфические породы содержат два твердых раствора железотитановых окислов: титаномагнетиты ($Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4$) и гемоильмениты ($Fe_2O_3 - FeTiO_3$). Можно записать следующие две реакции между четырьмя главными компонентами этих двух фаз, при помощи которых можно определить температуру и активность кислорода:



Приняв стандартные состояния твердых фаз в виде чистых фаз при P и T , а стандартное состояние кислорода — в виде чистого O_2 при 1 бар и T , при равновесии имеем:

$$\begin{aligned}
 (\Delta H_{1бар, T})_{24} - T(\Delta S_T^0)_{24} + \int_1^P (\Delta V_{ТВ}^0)_{24} dP = \\
 = -RT \ln \left(\frac{a_{Fe_3O_4}^{TM^2} \cdot a_{FeTiO_3}^{Gi^6}}{a_{Fe_2TiO_4}^{TM^6} \cdot a_{O_2}^{фл}} \right), & \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\Delta H_{1бар, T})_{25} - T(\Delta S_T^0)_{25} + \int_1^P (\Delta V_{ТВ}^0)_{25} dP = -RT \ln \left(\frac{a_{Fe_3O_4}^{TM} \cdot a_{FeTiO_3}^{Gi}}{a_{Fe_2O_3}^{Gi} \cdot a_{Fe_2TiO_4}^{TM}} \right). & \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

(Следует обратить внимание на то, что многие авторы вместо активности кислорода a_{O_2} пользуются в уравнениях (4.26) и

(4.27) фугитивностью кислорода f_{O_2} . Чтобы быть последовательными и не противоречить изложенному в главах 2 и 3, мы предпочитаем пользоваться понятием фугитивности только в применении к чистой флюидной фазе. Номенклатуру многочисленных результатов исследований изменить, конечно, нельзя.) Чтобы использовать уравнения (4.26) и (4.27) для определения температуры и активности кислорода в любой конкретной породе, требуется много данных по составам и термодинамическим параметрам: $\Delta H_{1\text{бар}}^0$, ΔS_T^0 , P , $\Delta V_{T\text{в}}^0$, соотношения активность – состав для твердых фаз и составы сосуществующих многокомпонентных фаз. Однако Линдсли [79, 80] вместо измерения этих термодинамических параметров экспериментально определил составы сосуществующих титаномагнетита и геммоильменита при известных температурах и активностях кислорода. Эти данные были затем использованы Баддингтоном и Линдсли [18] для непосредственной калибровки окисного железотитанового термометра/кислородного барометра для фаз в системе $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$ (рис. 4.6). В связи с приложением этой экспериментальной калибровки к горным породам сразу же возникают две проблемы:

1) Все эксперименты Линдсли были выполнены при низких давлениях, и PV -члены в уравнениях (4.26) и (4.27) не учитывались.

2) Для приложения этих данных к более сложным системам следует выяснить влияние дополнительных составляющих на активности компонентов в этих двух фазах.

К счастью, в конкретном случае отсутствие этих важных данных не сильно ограничивает применение кривых, показанных на

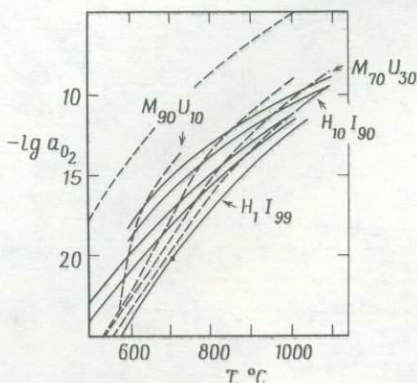


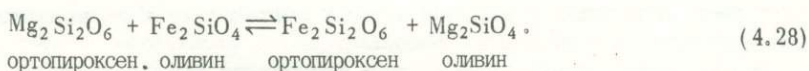
Рис. 4.6. Диаграмма зависимости активности (фугитивности) кислорода от температуры для сосуществующих железотитановых окислов.

Сплошными линиями показаны составы твердого раствора геммоильменита, а пунктирными – составы твердого раствора магнетита (M) – ульвошпинели (U). Т и a_{O_2} могут быть определены по пересечению соответствующих кривых состава.

рис. 4.6, к горным породам. Влияние давления не могло быть экспериментально установлено Линдсли [80], но, вероятно, до давлений порядка 10 кбар оно невелико [111]. Концентрации других компонентов (MgO , ZnO , V_2O_5 и др.), помимо главных четырех, малы даже в природных твердых фазах, и их влияние можно оценить достаточно уверенно. Таким образом, работа Баддингтона и Линдсли имеет большое значение для петрологов, пытающихся определить величины интенсивных параметров, свойственные периоду кристаллизации пород. Это особенно справедливо для изучения быстро закаливаемых вулканических пород (напр., Кармайкл [22, 23]), так как в лавах составы окислов соответствуют температурам кристаллизации и не изменяются при охлаждении. В более медленно остывающих интрузивных и метаморфических породах железотитановые окислы имеют тенденцию к изменению равновесия после кристаллизации и, следовательно, не всегда сохраняют информацию о действительных физических условиях образования.

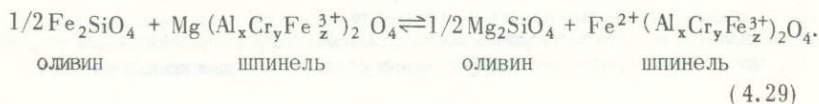
4.6. Обменные равновесия $Fe^{2+} - Mg$

Распределение атомов железа и магния между сосуществующими силикатными минералами может быть описано при помощи простых равновесий типа



Константы равновесия большинства обменных реакций $Fe - Mg$ вследствие малой величины ΔV^0 (напр., Рамберг и Де-Воре [103] Банно [6]) почти не зависят от давления; это обстоятельство вызвало многочисленные попытки откалибровать данные обменные равновесия как геотермометры. Однако, к сожалению, большинство железомagneзиальных обменных реакций имеют столь же малую величину $\Delta H_{16ар}^0$, как и ΔV^0 , так что температурная зависимость K (уравнение (4.3)) недостаточно велика, чтобы можно было сделать точные температурные оценки. Возможно, что единственными обменными равновесиями, имеющими достаточно большую величину $\Delta H_{16ар}^0$, являются реакции с участием граната (клинопироксен - гранат, кордиерит - гранат и т.д.), а также с железомagneзиальной шпинелью.

Ирвин [63] и Джексон [65] обсудили термодинамический подход к распределению Fe^{2+} и Mg между сосуществующими оливином и шпинелью. Эти авторы рассмотрели реакцию обмена в отношении простых компонентов Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 оливина и сложных компонентов $Fe^{2+}(Al_x, Cr_y, Fe_z^{3+})_2O_4$ и $Mg^{2+}(Al_x, Cr_y, Fe_z^{3+})_2O_4$ шпинели:



В реакции (4.29) x , y и z — атомные доли в октаэдрической позиции шпинели в рассматриваемой оливин-шпинелевой паре. Джексон [65] получил термодинамические данные для этой реакции и с их помощью произвел калибровку эмпирического коэффициента распределения K_D для использования его в качестве геотермометра. Константа равновесия реакции (4.29) равна

$$K = \frac{a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}^{1/2}} \cdot a_{\text{Fe}(\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_z^{3+})_2\text{O}_4}^{\text{шп}}}{a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}^{1/2}} \cdot a_{\text{Mg}(\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_z^{3+})_2\text{O}_4}^{\text{шп}}} \quad (4.30)$$

Эмпирический коэффициент распределения определяется соотношением

$$K_D = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{ол}} \cdot X_{\text{Fe}}^{\text{шп}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{ол}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{шп}}}, \quad (4.31)$$

где

$$X_{\text{Mg}}^{\text{ол}} = \left(\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}} \right), \quad X_{\text{Fe}}^{\text{шп}} = \left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \right)_{\text{шп}}$$

Если смешение Fe^{2+} и Mg^{2+} по обоим фазам идеально (как принимал Джексон), то K_D равен K , и температуры можно рассчитывать, пользуясь термодинамическими данными для стандартного состояния.

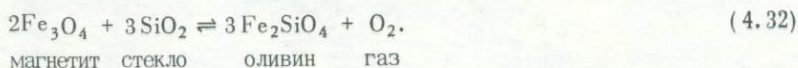
Хотя оливин-шпинелевый геотермометр дает, по-видимому, правдоподобные температуры для обогащенных хромитом слоев комплекса Стиллуотера [65] и для некоторых ультраосновных интрузий [81], Эванс и Райт [40] обнаружили, что для гавайских толеитовых лав этот метод дает завышение температуры ликвидуса на 1000°C . Причинами такого большого расхождения могут быть: допущение идеальной смешимости Fe^{2+} — Mg в минеральных фазах, ошибки в термодинамических данных и трудности точного определения отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в шпинели по микрозондовым анализам. Таким образом, оказывается, что этот конкретный геотермометр пока еще ненадежен.

4.7. Расчет равновесий с участием твердых фаз и расплава

Методы, сходные с описанными выше, могут быть использованы для расчета условий равновесия твердых фаз с расплавом, если термодинамические свойства многокомпонентных расплавов известны (см. гл. 5). Хотя свойства смешения сложных расплавов до сих пор еще недостаточно поняты, Николс и Кармайкл [95] и Бэкон и Кармайкл [5] описали простой и потенциально эффективный подход к расчету условий магмообразования.

Рассмотрим лаву, быстро закаленную на поверхности земли

(давление 1 бар). В процессе охлаждения расплав выделяет несколько минеральных фаз, которые, если условия приближаются к равновесным, отражают активности компонентов в этой силикатной жидкости. Предположим, что минералами, выделившимися при за-
калке любой конкретной лавы, являются оливин, клинопироксен, плагиоклаз, ильменит и магнетит. Активность кислорода и температуру, зафиксированные закаленной ассоциацией, можно рассчиты-
вать по данным Баддингтона и Линдсли для сосуществующих твердых растворов ильменита и магнетита (разд. 4.6). В таком случае мы можем записать равновесие:

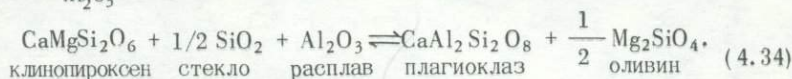


Зная температуру и активность кислорода при закалке, а также составы оливина и магнетита, из константы равновесия можно вычислить активность кремнезема (a_{SiO_2}) в расплаве по отношению к стандартному состоянию в виде стекла:

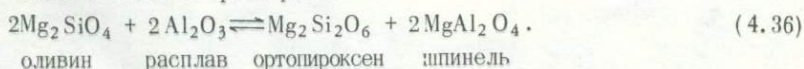
$$K_{32} = \left(\frac{a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{оп}^2} \cdot a_{\text{O}_2}^{\text{г}}}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{MT}^2} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{\text{жид}^3}} \right). \quad (4.33)$$

Бэкон и Кармайкл [5] принимали, что все твердые растворы идеальны и что термодинамические свойства стекла SiO_2 (известны) близки к таковым жидкого SiO_2 (не известны).

Исходя из допущения равновесия минералов основной массы с расплавом, для большого числа возможных компонентов расплава можно записать соотношения, подобные (4.32). Активность глинозема ($a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$), например, фиксируется равновесием:



Теперь необходимо рассмотреть активности компонентов, определяемые любой ассоциацией твердых фаз, с которой лава может находиться в равновесии при высоких давлениях и температурах. Предположим, нужно рассчитать условия, при которых лава будет равновесна с минералами: оливином, ортопироксеном и шпинелью, присутствующими в шпинелевом лерцолите. Если составы твердых фаз известны, активности компонентов SiO_2 и Al_2O_3 в любой жидкости сосуществующей со шпинелевым лерцолитом, определяются равновесиями:



Отсюда для любых P и T имеем

$$\ln a_{\text{SiO}_2}^{\text{жидк}} = \frac{\Delta H_{35}}{RT} - \frac{\Delta S_{35}^0}{R} + (P-1) \frac{\Delta V_{35}^0}{RT} + \ln a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{орп}} - \ln a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{орп}}, \quad (4.37)$$

$$2 \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{жидк}} = \frac{\Delta H_{36}^0}{RT} - \frac{\Delta S_{36}^0}{R} + (P-1) \frac{\Delta V_{36}^0}{RT} + \ln a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^{\text{ашп}^2} \cdot a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{орп}} - \ln a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{орп}^2}. \quad (4.38)$$

(В этих уравнениях принято, что ΔV^0 не зависит от давления и что составы твердых фаз и активности компонентов известны.)

Для определения условий равновесия между расплавом и твердыми фазами необходимо знать изменения a_{SiO_2} и $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ в данной лаве в зависимости от давления и температуры. Активности этих двух компонентов при 1 бар и температуре закалки определяются по составам минералов основной массы. Однако для экстраполяции этих данных в область более высоких температур и давлений требуются дополнительные данные. Влияние давления на активности компонентов в расплаве может быть рассчитано при рассмотрении уравнений

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4.39)$$

или

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i. \quad (4.40)$$

В уравнении (4.40) X_i — мольная доля i (SiO_2 или Al_2O_3) в лаве, определяемая по химическому анализу, а γ_i вычисляется из активности при 1 бар и T. Дифференцирование уравнения (4.40) по давлению при постоянных температуре и составе (X_i) дает

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} = \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial P} \right)_{T, X_i} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} \quad (4.41)$$

С помощью уравнений (1.39) и (1.40) это выражение упрощается до

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} = \left(\frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT} \right). \quad (4.42)$$

Николс и Кармайкл [95] и Бэкон и Кармайкл [5] принимали, что мольные и парциальные мольные объемы SiO_2 и Al_2O_3 в расплаве при любой данной температуре не зависят от давления. Если это допущение справедливо, оно позволяет проинтегрировать уравнение

(4.42), чтобы получить зависимость активности от давления:

$$\ln \gamma_i^{P \text{ бар}} = \ln \gamma_i^{1 \text{ бар}} + (P - 1) \left(\frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT} \right). \quad (4.43)$$

Температурные зависимости γ_{SiO_2} и $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ в расплаве пока не определены. Поскольку эти расплавы не идеальны ($a_{\text{SiO}_2} \neq X_{\text{SiO}_2}$), упомянутые авторы попытались экстраполировать γ_i в область более высоких температур с помощью простейшей из возможных моделей. Они приняли, что эти расплавы ведут себя как регулярные растворы. При справедливости этого допущения модель регулярного раствора дает следующее соотношение для γ_i в зависимости от температуры (см. уравнение 3.34) для расплава постоянного состава:

$$\ln \gamma_i = \frac{C}{T}, \quad (4.44)$$

где C — сумма всех параметров регулярного раствора для многокомпонентного расплава, определяемая из a_i при известных X_i , $P_1 \text{ бар}$ и температуре закалки:

$$\ln a_i = \ln X_i + \frac{C}{T}. \quad (4.45)$$

Подставляя уравнение (4.43) в (4.45), получим выражение для активностей SiO_2 и Al_2O_3 в расплаве:

$$\ln a_{\text{SiO}_2}^{\text{распл}} = \ln X_{\text{SiO}_2}^{\text{распл}} + \frac{C_{\text{SiO}_2}}{T} + (P - 1) \left(\frac{\bar{V}_{\text{SiO}_2} - V_{\text{SiO}_2}^0}{RT} \right), \quad (4.46)$$

$$\ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{распл}} = \ln X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{распл}} + \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{T} + (P - 1) \left(\frac{\bar{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3} - V_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0}{RT} \right). \quad (4.47)$$

Приравнивая правую часть уравнения (4.46) к правой части уравнения (4.37), получаем уравнение с двумя неизвестными (P и T) для условий, при которых расплав (лава) и перцолит будут равновесны. Та же процедура с уравнениями (4.47) и (4.38) дает в итоге два уравнения с двумя неизвестными (P и T), решив которые, можно получить давление и температуру равновесия.

Бэкон и Кармайкл [5] применили такой подход для определения условий равновесия некоторых базанитовых лав с содержащимися в них следующими минеральными ассоциациями: (а) ксенолиты шпинелевого перцолита; (б) мегакристы клинопироксена и плагиоклаза; (в) фенокристы.

Результаты, представленные на рис. 4.7, показывают возможный путь магмы (при изменении $P - T$ -условий) от равновесия с перцолитовым источником до финальной закалки на земной поверхности.

Очевидно, что использованный этими авторами метод представ-



Рис. 4.7. Изменение $P - T$ -условий при кристаллизации базанитовой лавы из Нижней Калифорнии [5].

ляет потенциально могучий инструмент для петрологических исследований. Читателю, однако, следует иметь в виду, что было сделано множество допущений:

1. Коэффициенты активности в расплавах при постоянном составе подчиняются соотношениями регулярного раствора.

2. Фазы основной массы, выделившиеся при закалке, равновесны с жидкой фазой.

3. Принимается, что лавы при подъеме от материнского очага к поверхности не изменяют состава.

4. Объемы компонентов расплава не зависят от давления.

Допущения 1,2 и 4, хотя и не подтвержденные до сих пор, к счастью, поддаются экспериментальной проверке. Есть надежда, что соответствующая экспериментальная проверка петрологического подхода "Николса - Кармайкла" будет осуществлена в недалеком будущем.

4.8. Выводы и заключения

Эта глава не претендует на исчерпывающий обзор существующих геотермометров и геобарометров. Из-за недостатка места пришлось опустить значительное число подходящих равновесий, особенно включающих области несмесимости (диопсид - энстатит и др.) и ионный обмен. Нашей задачей было показать, как могут быть созданы геотермометры и геобарометры, и проиллюстрировать на конкретных примерах некоторые задачи (и решения этих задач), связанные с их применением к горным породам. Для определения интенсивных параметров, свойственных периоду кристаллизации породы, может быть использовано любое простое равновесие, если имеются следующие данные: 1) термодинамические свойства участвующих в равновесии компонентов в стандартном состоянии; 2) соотношения активность - состав для многокомпонентных фаз; 3) составы фаз рассматриваемой породы.

Чтобы свести к минимуму возможные ошибки в определении давления и температуры, связанные с неточностями перечисленных данных, следует для оценки давлений использовать равновесия с очень большим объемным эффектом, а для оценки температур — равновесия с большим тепловым эффектом:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T \gg \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P, \quad (4.48)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P \gg \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T. \quad (4.49)$$

Соотношения (4.48) и (4.49) следует применять соответственно для барометров и термометров.

Глава 5

СИЛИКАТНЫЕ РАСПЛАВЫ

5.1. Введение

Температура и давление равновесия сосуществующих минералов в твердых породах могут быть установлены, когда известны термодинамические свойства минеральных и флюидных растворов (гл. 1 - 4). Подобные же методы можно применить для расчета равновесий с участием расплавов (разд. 4.7) при условии, что свойства смешения силикатных расплавов поняты и что минералы и расплавы ведут себя как закрытые системы.

Следует помнить, однако, что при процессах плавления, происходящих в недрах земли, расплавы могут отделяться от остаточных твердых фаз. Последовательная кристаллизация или потеря летучих компонентов могут вызвать дальнейшие изменения состава эволюционирующей магмы. Поэтому магматические процессы редко происходят в условиях закрытой системы.

Хотя составы расплавов, сосуществующих с конкретными минеральными ассоциациями при любых данных давлении и температуре, могут быть определены (для каждого случая) экспериментально, небольшие изменения состава системы могут существенно влиять на результаты. В связи с этим целесообразно развивать термодинамические исследования равновесий кристалл - расплав с тем, чтобы поведение природных систем можно было рассчитывать путем интерполяции ограниченного числа экспериментальных данных.

Эта глава посвящена термодинамическим свойствам силикатных расплавов и некоторым моделям смешения, предложенным для описания их поведения. Хотя количественное моделирование многокомпонентных систем пока еще невозможно, наша цель - описать характер доступной информации и указать на некоторые области, в которых можно достигнуть успеха.

5.2. Плавление в однокомпонентных системах

Рассмотрим чистую минеральную фазу в равновесии с расплавом того же состава, например чистый форстерит при 1 бар и 1890°C. Поскольку чистый кристалл и его расплав находятся в равновесии, имеем



При изменении температуры или давления равновесие между этими двумя фазами может сохраниться лишь в том случае, если изменение химического потенциала в обеих фазах одинаково:

$$d\mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{крист}} = d\mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{распл}} \quad (5.2)$$

Так как эти изменения μ определяются (гл. 1) соотношением

$$d\mu_i^\alpha = \bar{V}_i^\alpha dP - \bar{S}_i^\alpha dT, \quad (5.3)$$

то уравнение (5.2) может быть представлено в виде

$$\bar{V}_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}} \cdot dP - \bar{S}_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}} \cdot dT = \bar{V}_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{распл}} \cdot dP - \bar{S}_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{распл}} \cdot dT. \quad (5.4)$$

Это выражение можно преобразовать и получить уравнение Клаузиуса - Клапейрона

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} = \frac{T_m \Delta V_m}{\Delta H_m}, \quad (5.5)$$

где T_m и H_m - соответственно температура и теплота плавления, а ΔV_m и ΔS_m - объемный и энтропийный эффекты плавления. Поскольку вообще объемы и энтропии жидкостей больше, чем твердых тел, ΔV_m и ΔS_m обычно являются положительными величинами, и температуры плавления с ростом давления повышаются (dT/dP положительно).

Экспериментальные кривые плавления форстерита, энстатита и диопсида показаны на рис. 5.1. Эти кривые отклоняются от прямых линий (уравнение (5.5)) потому, что сжимаемость жидкостей больше, чем твердых тел. Таким образом при увеличении давления ΔV_m уменьшается, вызывая уменьшение наклона (dT/dP) кривых плавления. Этот эффект можно описать с помощью полуэмпиричес-

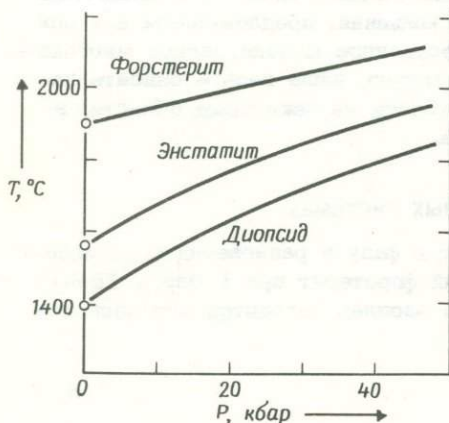


Рис. 5.1. Влияние давления на температуры плавления силикатных минералов.

кого уравнения Симона:

$$P = P_0 + a[(T/T_0)^c - 1], \quad (5.6)$$

где a и c — константы для данного минерала. Значения a и c для энстатита и диопсида приведены в работе Бойда и др. [17]:

	T_0 (K)	a (кбар)	c
Диопсид	1665	23,3	4,64
Энстатит	1830	28,5	5,01

Другое уравнение было найдено для описания поведения при плавлении нескольких чистых элементов. Оно имеет вид

$$T = T_0 + aP - bP^2, \quad (5.7)$$

где a и b — константы. Уравнение (5.7) предсказывает наличие максимума на кривой плавления, за которым температуры плавления понижаются. Такие максимумы наблюдаются в некоторых металлических системах, но ни в одной силикатной системе они пока не обнаружены.

Если для любых давлений и температур известен один из эффектов плавления — энтропийный или объемный, — то другой может быть получен из уравнения (5.5) путем дифференцирования уравнения (5.6):

$$\frac{dP}{dT} = ac(T/T_0)^{c-1} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}.$$

5.3. Равновесие кристалл — жидкость; влияние других компонентов

Чтобы учесть эффекты смешения в многокомпонентных системах, следует изменить выражение химических потенциалов уравнения (5.1). В случае, например, оливинового твердого раствора, кристаллизующегося из многокомпонентного расплава, при равновесии имеем:

$$\mu_{Mg_2SiO_4, \text{он}}^0 + RT \ln a_{Mg_2SiO_4, \text{он}}^{\text{он}} = \mu_{Mg_2SiO_4, \text{распл}}^0 + RT \ln a_{Mg_2SiO_4, \text{распл}}^{\text{распл}}. \quad (5.8)$$

Это уравнение можно преобразовать:

$$\ln \frac{a_{Mg_2SiO_4, \text{распл}}^{\text{распл}}}{a_{Mg_2SiO_4, \text{он}}^{\text{он}}} = - \frac{\mu_{Mg_2SiO_4, \text{распл}}^0}{RT} + \frac{\mu_{Mg_2SiO_4, \text{он}}^0}{RT}. \quad (5.9)$$

Но, поскольку

$$\frac{\mu_i^0}{RT} = \frac{H_i^0}{RT} - \frac{S_i^0}{R}, \quad (5.10)$$

дифференцирование уравнения (5.9) по температуре дает

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{a_{\text{распл}}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}{a_{\text{ол}}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}} \right) = \left(\frac{H_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{распл}}^0 - H_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{ол}}^0}{RT^2} \right), \quad (5.11)$$

где $(H_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{распл}}^0 - H_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{ол}}^0)$ — теплота растворения чистого оливина Mg_2SiO_4 в чистом расплаве Mg_2SiO_4 при температуре T . В точке плавления T_0 это будет просто теплота плавления ΔH_m^0 или $\Delta H_{(T_0)}^0$.

Чтобы получить отношение активностей Mg_2SiO_4 в жидкой и кристаллической фазах, зная энтальпию плавления ΔH_m^0 при данной температуре, можно проинтегрировать уравнение (5.11). Значение ΔH_m^0 чистого кристаллического вещества при 1 бар обычно известно для температур вблизи точки плавления (T_0), а для других температур может быть вычислено по формуле

$$\int_{T_0}^T d\Delta H = \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT. \quad (5.12)$$

Подставляя в уравнение (5.11) и допуская постоянство ΔC_p , получим следующее выражение:

$$\partial \ln \left(\frac{a_{\text{распл}}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}{a_{\text{ол}}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}} \right) = \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{(T_0)}^0 + \Delta C_p (T - T_0)}{T^2} dT. \quad (5.13)$$

После интегрирования получаем

$$\ln \left(\frac{a_{\text{распл}}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}{a_{\text{ол}}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}} \right) = \frac{1}{R} [(\Delta H_{(T_0)}^0 - \Delta C_p T_0) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C_p \ln T/T_0]. \quad (5.14)$$

Это общее уравнение для определения понижения точки затвердевания минералов, образующих твердые растворы и кристаллизующихся из многокомпонентных расплавов. Оно аналогично уравнению Клаузиуса — Клапейрона (5.5) в том смысле, что оба они описывают условия, необходимые для сохранения равновесия при изменении физических или химических параметров. В уравнении (5.5) для сохранения равновесия чистой минеральной фазы с ее собственным расплавом изменения давления компенсируются изменениями

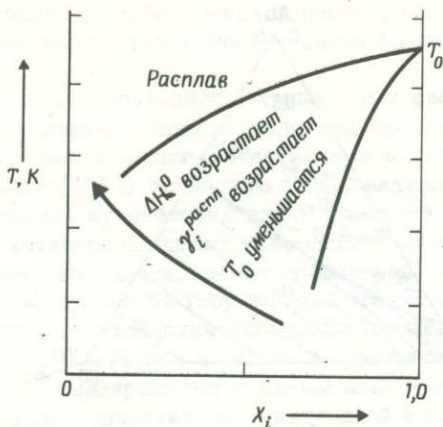


Рис. 5.2. Выплаживание кривых ликвидуса по мере увеличения ΔH_m^0 и $\gamma_i^{\text{распл}}$ и снижения T_0 .

температуры (dT/dP). В уравнении (5.13) изменения *валового состава* понижают активности компонентов в минеральных фазах и расплаве, и для сохранения равновесия при постоянном давлении требуется понижение температуры ($\partial \ln a_i / \partial T$). Для минералов, кристаллизующихся в виде чистых фаз, $a_i^{\text{крист}}$ в знаменателе уравнения (5.14) становится равным 1,0 (ср. уравнение (5.15)).

Если известны соотношения активность – состав для обеих фаз, а также точка плавления (T_0), теплота плавления ($\Delta H_{(T_0)}^0$ и ΔC_p), то с помощью этого уравнения можно рассчитать поверхности ликвидуса и солидуса (рис. 5.2).

Напротив, чтобы получить соотношения активность – состав для конкретных силикатных расплавов, можно использовать многочисленные данные по равновесиям.

В качестве примера применения уравнения (5.14) рассмотрим фазовую диаграмму системы диопсид – альбит – анортит, которая часто используется как упрощенная модель базальтового состава. Хотя это и не строго тройная система, поскольку существует твердый раствор глиноземистых компонентов в диопсиде [100, 117] количество такого твердого раствора при 1 бар мало [76], так что систему можно считать тройной с $a_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{Ди}} = 1,0$ (рис. 5.3).

Диопсид плавится инконгруэнтно¹⁾ [10, 76] около 1392°С. Для ΔH_m^0 Роби и Вальдбаум [108] дают величину 18 500 кал/моль, причем ΔC_p неизвестно. Если принять $\Delta C_p = 0$, то для диопсидового компонента ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) уравнение (5.14) принимает вид

¹⁾ По-видимому, опечатка, при 1 бар диопсид плавится конгруэнтно. Прим. ред.

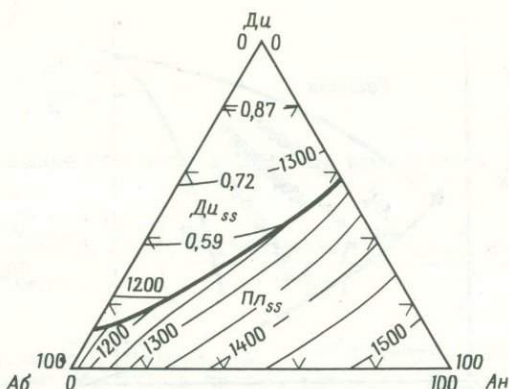


Рис. 5.3. Система диопсид – альбит – анортит с полями ликвидусов клинопироксена ($Ди_{ss}$) и плаггиоклаза ($Пл_{ss}$).

$$\ln\left(\frac{a_{Ди}^{распл}}{1}\right) = \frac{1}{R} \left[18\,500 \left(\frac{1}{1664,7} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (5.15)$$

Таким образом, активность диопсидового компонента в расплаве может быть установлена для любой желаемой температуры T . Например, вдоль изотермы 1250°C $a_{Ди}^{распл} = 0,59$. Аналогичным образом вдоль изотермы 1300°C $a_{Ди}^{распл} = 0,72$, а при 1350°C $a_{Ди}^{распл} = 0,87$. Таким путем можно отстроить диаграмму в изолиниях активности и отсюда получить соотношения активность – состав для компонентов в силикатных расплавах (рис. 5.3).

Следует отметить, что эти величины в принципе не очень чувствительны к ошибкам в нашем знании величин ΔH_m^0 и ΔC_p . Например, если $\Delta C_p = 1,0, 5,0$ или $10,0$ кал/моль \cdot К при 1250°C (согласно Кубашевскому и др. [72], для Fe_2SiO_4 она равна $7,0$), то $a_{Ди}^{распл}$ при 1250°C оказывается равной соответственно $0,596, 0,600$ или $0,607$. Ясно, что в этом случае не требуется знания величины ΔC_p с большой точностью, и даже допущение о равенстве ее нулю не вызовет значительных ошибок. Похоже, что это справедливо во всех случаях, когда ΔH_m^0 велика. Ошибки в 500 кал для ΔH_m^0 и $T = \pm 5^{\circ}\text{C}$ оказывают одинаковое влияние на расчетную величину активностей.

5.4. Соотношения активность – состав для расплавов простых солей

Если бы удалось понять свойства смесимости силикатных расплавов, то для расчета влияний изменения состава на наблюдаемые фазовые соотношения можно было бы использовать уравнения типа

(5.14). Правильному выбору модели раствора для каждого конкретного случая способствуют исследования физических свойств расплавов.

Измерения электропроводности силикатных расплавов показывают, что расплавленные силикаты являются проводниками ионного типа с относительно свободными катионами и неподвижными силикатными анионами [12]. В полностью ионизованном расплаве соли в результате сильных кулоновских взаимодействий возникает тенденция окружения катионов анионами или анионов катионами. Таким образом, вероятность, что катион займет позицию аниона, или наоборот, практически равна нулю. Эта упорядоченность на коротких расстояниях делает возможным статистическое исследование, подробно описанному для твердых растворов в главе 3, при рассмотрении расплавленной соли как квазирешетки с двумя наборами специфических "позиций" или энергетических ям — катионной и анионной матрицами.

Рассмотрим смесь двух расплавленных солей M^+B^- и L^+y^- . Если L^+ и M^+ — достаточно сходные катионы, а B^- и y^- — близкие анионы, то смешение как в катионной матрице, так и в анионной матрице будет приближаться к идеальному. Общая конфигурационная энтропия смешения этих двух компонентов, следовательно, определяется соотношением

$$S_{\text{mix}} = S_{\text{к.м.}} + S_{\text{а.м.}}, \quad (5.16)$$

где к.м. и а.м. означают соответственно катионную и анионную матрицы.

Отсюда в соответствии с уравнением (3.8)

$$S_{\text{mix}} = -R[(X_L \ln X_L + X_M \ln X_M) + (X_B \ln X_B + X_y \ln X_y)], \quad (5.17)$$

где X_L, X_M и т.д. — ионные доли в соответствующей матрице, т.е.

$$X_{M^+} = \frac{n_{M^+}}{n_{L^+} + n_{M^+}}. \quad (5.18)$$

Таким образом, для компонента АВ в идеальной смеси расплавленных солей имеем (ср. с уравнением (3.28)):

$$a_{AB} = X_{A^+} \cdot X_{B^-}. \quad (5.19)$$

Эта модель квазирешетки для расплавов солей была разработана Темкиным [128] и уравнение (5.19) известно как *уравнение Темкина*.

5.5. Свойства смешения бинарных силикатных расплавов

Модель Темкина для расплавов солей использовалась многими исследователями для установления соотношений активность — состав в силикатных расплавах. Рассмотрим три основных типа моде-

лей смешения:

1. Простое идеальное смешение (модель Темкина) [105].
2. Квазихимическая модель [132, 133].
3. Полимерные модели [84, 85, 35].

Идеальное смешение (модель Темкина)

Ричардсон [105] предположил, что силикатные расплавы с одинаковым отношением окиси металла к кремнезему могут считаться, согласно модели Темкина, смешивающимися идеально. Было установлено, что это допущение справедливо для большого числа бинарных расплавов (ср. [9]). Обратите внимание, что эта модель не подразумевает, что, например, ортосиликаты плавятся по схеме



но просто образующиеся силикатные ионы не изменяются заметно в различных системах и, таким образом, в анионной матрице отсутствует энтропия смешения, т.е.

$$S_{\text{mix}} = S_{\text{к. м.}} + 0. \quad (5.21)$$

Этот вопрос более детально будет обсуждаться ниже.

Из уравнений (5.21) и (5.19) можно видеть, что модель Ричардсона может быть использована для определения соотношений активность - состав компонентов смешанных силикатных расплавов, имеющих одинаковое отношение окись металла/кремнезем. Например, в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ активности компонентов Mg_2SiO_4 и Fe_2SiO_4 в бинарных расплавах, согласно этой модели, определяются соотношением

$$a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{распл}} = X_{\text{Mg, к. м.}}^2 \quad \text{и} \quad a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{распл}} = X_{\text{Fe, к. м.}}^2. \quad (5.22)$$

Поскольку твердые растворы форстерит - фаялит близки к идеальным (по позициям) [120, 139] активности этих компонентов в твердых фазах приближенно могут быть выражены как

$$a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}} = X_{\text{Mg}}^{\text{Mg}^1} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{Mg}^2} = X_{\text{Mg}}^2, \text{ ол.} \quad (5.23)$$

$$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}} = X_{\text{Fe}}^{\text{Fe}^1} \cdot X_{\text{Fe}}^{\text{Fe}^2} = X_{\text{Fe}}^2, \text{ ол.}$$

Соотношения активность - состав из уравнений (5.22) и (5.23) можно подставить в уравнение понижения точки затвердевания (5.14) и получить выражения

$$2 \ln \left(\frac{X_{\text{Mg}}^{\text{распл}}}{X_{\text{Mg}}^{\text{ол}}} \right) = \frac{1}{R} \int_{2164}^T \frac{\Delta H_{\text{Фo}}^0(T_0)}{T^2} + \frac{\int_{2164}^T \Delta C_p \cdot dT}{T^2} \quad (5.24)$$

$$2 \ln \left(\frac{X_{\text{Fe}}^{\text{распл}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{оп}}} \right) = \frac{1}{R} \int_{1479,5}^T \frac{\Delta H_{\text{фа}}^0(T_0) + \int_{1479,5}^T \Delta C_P \cdot dT}{T^2} dT \quad (5.25)$$

Располагая величинами

$\Delta H_{\text{фо}}^0 = 34\,240$ кал/моль (установлено по фазовой диаграмме),

$\Delta H_{\text{фа}}^0 = 25\,010$ кал/моль (установлено по фазовой диаграмме)

$\Delta C_P(\text{фо}) = \Delta C_P(\text{фа}) = 7,45$ кал/моль·град [98],

можно использовать уравнения (5.24) и (5.25) для расчета отношений ($X_{\text{Mg}}^{\text{распл}}/X_{\text{Mg}}^{\text{оп}}$) и ($X_{\text{Fe}}^{\text{распл}}/X_{\text{Fe}}^{\text{оп}}$), необходимых для поддержания равновесия при различных температурах (Т), как показано в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Температура (К)	1479,5	1548	1600	1683	1738	1768
$\text{Fe}_{\text{распл}}/\text{Fe}_{\text{оп}} (= a):$	1,0	1,21	1,39	1,70	1,93	2,06
$\text{Mg}_{\text{распл}}/\text{Mg}_{\text{оп}} (= b):$	—	0,23	0,27	0,34	0,40	0,43

Эти значения можно использовать для однозначного определения кривых ликвидуса и солидуса путем одновременного решения следующих двух уравнений:

$$X_{\text{Fe}}^{\text{распл}} = a X_{\text{Fe}}^{\text{оп}}, \quad (5.26)$$

$$(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{распл}}) = b(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{оп}}), \quad (5.27)$$

где а и в — величины отношений, приведенных в табл. 5.1. Таким образом,

$$X_{\text{Fe}}^{\text{распл}} = \frac{a(1-b)}{a-b}; \quad X_{\text{Fe}}^{\text{оп}} = \frac{(1-b)}{(a-b)}. \quad (5.28)$$

На рис. 5.4 приведено сравнение составов сосуществующих оливинов и расплавов, рассчитанных по уравнению (5.28), с экспериментальными данными Боуэна и Шерера [15] для тех же температур. Несмотря на неточность исходных величин $\Delta H_{\text{фо}}^0$, $\Delta H_{\text{фа}}^0$, ΔC_P и $T_0(\text{фо})$ расчетная и экспериментальная фазовые диаграммы достаточно хорошо согласуются. Следует подчеркнуть, что расчеты такого рода не заменяют непосредственных экспериментальных наблюдений. Смысл перерасчета уже довольно хорошо исследованных фазовых диаграмм состоит лишь в проверке точности предложенной термодинамической модели.

Ценность термодинамического подхода заключается в возможности предсказывать эффекты, возникающие при изменении условий

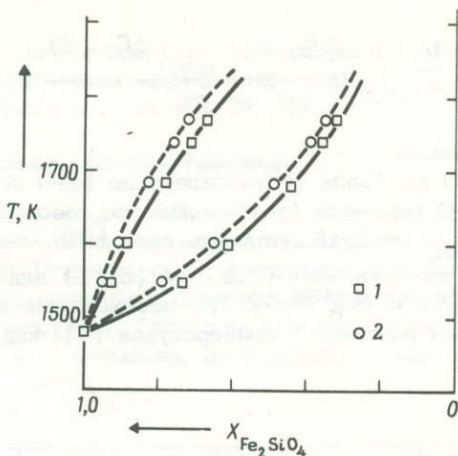


Рис. 5.4. Сравнение экспериментальной фазовой диаграммы системы $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ с рассчитанной на основе модели Ричардсона.
1 — экспериментальные значения; 2 — расчетные значения.

(давления, a_{H_2O} , a_{CO_2} , a_{SiO_2} и т.д.), по сравнению с конкретными экспериментами. Например, добавление воды в систему диопсид — форстерит — кремнезем вызывает расширение поля форстерита по мере повышения содержания H_2O [74, 75]. Увеличение общего давления или P_{CO_2} производит обратный эффект [74, 33, 34, 88], а изме-

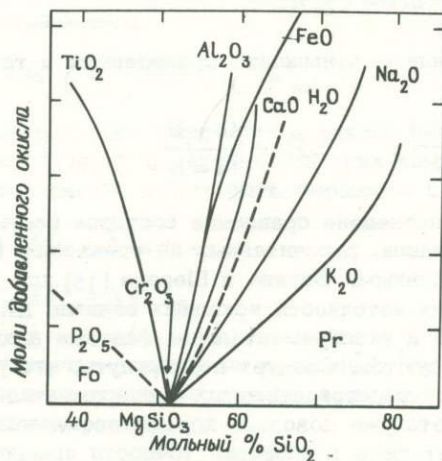


Рис. 5.5. Влияние добавления различных оксидов на положение котектики форстерит — протозенстатит в системе $MgO - SiO_2$ — другой оксид по Кусиро [77].

нения содержаний других добавляемых окисных компонентов также может оказывать существенное влияние на соотношения при плав-лении, установленные в более простых системах, как показано на рис. 5.5.

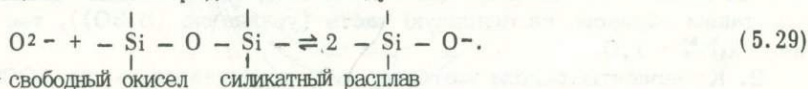
Очевидно, что поведение при плавлении и кристаллизации, уста-новленное экспериментально в простых системах, должно меняться, если в рассматриваемой природной системе присутствуют другие ком-поненты. Точное предсказание возможных последствий изменения условий имеет большое значение для тех, кто не располагает экспе-риментальной базой, а также помогает экспериментаторам выбирать условия проведения экспериментов.

Идеальная модель Темкина была использована выше для опре-деления активностей компонентов силикатных расплавов с фиксиро-ванным содержанием кремнезема. В природе же в большинстве слу-чаев минералы кристаллизуются из расплавов с весьма различными отношениями окисел металла/кремнезем (см. поле форстерита в системе $MgO - SiO_2$). В этих случаях для определения активностей в расплавах простая модель Ричардсона неприменима.

К силикатным расплавам с различными содержаниями SiO_2 при-меняют две более сложные модели смешения, которые будут кратко описаны ниже.

Силикатные расплавы с различными содержаниями кремнезема. Модель Тупа и Сэймиса (квазихимическая).

Рассмотрим смещение основного окисла (например, CaO) с вы-сококремнеземистым силикатным расплавом (например, SiO_2). По мере добавления основного окисла трехмерный силикатный каркас последовательно разрушается на более простые полимеры. Этот процесс можно представить следующей схемой:



Вслед за Финчемом и Ричардсоном [41] Туп и Сэймис [132, 133] ввели упрощающее допущение о том, что в реакции (5.29) "реак-ционная способность" кислородных мостиков в силикатном полимере не зависит от молекулярных размеров отдельных частиц полиани-она. Оказалось, что это допущение применимо ко многим органичес-ким полимерным системам и является результатом слабой переда-чи влияния связей вдоль полимерной молекулы.

Принимая независимость реакционной способности кислородных мостиков от молекулярного веса, реакцию (5.29) можно выразить следующим образом:



где O^{2-} - ион свободного окисла, O^0 - кислородный атом мостика, O^- - кислород с одной свободной связью.

Следует заметить, что выражение (5.30) представляет не реакцию между отдельными молекулами, а лишь форму записи, выражаемую тремя квазихимическими кислородными частицами.

Использование квазихимических частиц для описания свойств смешения силикатных расплавов может рассматриваться как усовершенствование модели регулярного раствора, описанной в главе 3. Совершенный регулярный раствор обладает теплотой смешения, но S_{mix} считается идеальной. Силикатные расплавы с различным содержанием кремнезема едва ли будут обнаруживать большие величины теплот смешения, потому что теплоты смешения означают существование сил притяжения или отталкивания между смешивающимися компонентами.

Более тщательное исследование включает эти эффекты, учитывая реакции между компонентами, выраженные таким образом, чтобы образовать реагирующие частицы. Эта усовершенствованная модель регулярного раствора отражает неидеальное поведение при смешении (например, А и В) в смысле идеальной смесимости этих квазихимических (реагирующих) частиц. Это сходно с изменением стандартного состояния (см. гл. 2) со включением члена $RT \ln a_i$ в выражение μ_i^0 (ср. значение члена $\int VdP$ в выражении стандартного состояния при 1 бар, Т и Р,Т). Вообще следует отметить, что неидеальное поведение часто можно существенно упростить путем рационального выбора компонентов.

Чтобы применить модель квазихимического смешения (5.30) для определения активностей в силикатных расплавах, Туп и Сэймис приняли следующие положения:

1. В бинарных силикатных расплавах типа $MO - SiO_2$ выдерживается модель Темкина. Вся свободная энергия смешения приходится, таким образом, на анионную часть (уравнение (5.30)), так как $X_{M^{2+}}^{K.M.} = 1,0$.

2. Компоненты окисла металла, MO , диссоциированы на 100%.

3. Реакционная способность кислородных мостиков не зависит от размеров и конфигурации молекул.

Введя эти допущения, Туп и Сэймис рассмотрели реакцию, обратную по отношению к (5.30):



Если считать, что квазихимические частицы смешиваются идеально, условия равновесия реакции (5.31) выражаются следующим образом:

$$K = \frac{a_{O^0} \cdot a_{O^{2-}}}{a_{O^-}^2} = \frac{X_{O^0} \cdot X_{O^{2-}}}{X_{O^-}^2} \quad (5.32)$$

Тогда изменение свободной энергии в реакции основного оксида MO с SiO_2 (5.30) определяется соотношением

$$\Delta G^0 = -RT \ln (1/K) = RT \ln K \quad (5.33)$$

Поскольку один моль O^{2-} реагирует с O^0 с образованием 2 молей O^- , свободная энергия смешения на моль образованного силикатного расплава выражается как

$$G_{\text{mix}} = RT \ln K \left(\frac{1}{2} n_{\text{O}^-} \right), \quad (5.34)$$

где n_{O^-} представляет собой число молей частиц O^- в расплаве. Оно рассчитывается при допущении, что 1 моль MO производит 1 моль иона O^{2-} ; 1 моль SiO_2 выделяет 2 моля O^0 и что O^{0+} , O^{2-} и O^0 связаны соотношением (5.32). В этом случае n_{O^-} определяется квадратным уравнением:

$$n_{\text{O}^-}^2 (4K - 1) + n_{\text{O}^-} (2 + 2X_{\text{SiO}_2}) + 8X_{\text{SiO}_2} (X_{\text{SiO}_2} - 1) = 0. \quad (5.35)$$

Уравнения (5.35) и (5.34) позволяют рассчитать кривые G_{mix} при различных валовых составах (X_{SiO_2}) для заданных величин K. Пример таких кривых показан на рис. 5.6. Можно видеть, что эти расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными величинами, если для каждой системы выбраны соответствующие значения K. Следовательно, константы равновесия K в уравнении (5.32) зависят от присутствующих катионов.

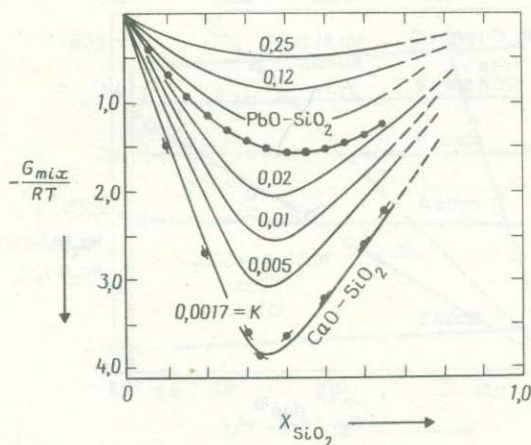


Рис. 5.6. Сравнение величин G_{mix} , рассчитанных по модели Туца и Темкина, с экспериментальными данными для расплавов $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{PbO} - \text{SiO}_2$.

Некоторые приложения модели Тупа и Сэймиса

1. Поглощение H_2O , CO_2 и серы силикатными расплавами. Хорошо известно, что растворимость воды в силикатных расплавах возрастает пропорционально квадратному корню фугитивности воды (рис. 5.7). Используя модель Тупа и Сэймиса, линейную зависимость растворимости воды от квадратного корня f_{H_2O} можно объяснить следующим образом.

Поскольку при поглощении воды вязкость силикатных расплавов заметно уменьшается, по-видимому, по крайней мере в кислых расплавах, вода поглощается расплавом за счет реакции с кислородными мостиками, вызывая деполимеризацию. Если реакционная способность кислородной частицы не зависит от размера молекулы, то поглощение H_2O может быть выражено реакцией



где OH представляет гидроксильную группу OH, присоединенную к силикатному полимеру, т.е. $-\dot{Si}-OH$.

Если квазихимические кислородные частицы смешиваются идеально, то константа равновесия реакции (5.36) выразится следующим образом:

$$K = \frac{X_{OH}^2}{f_{H_2O} X_{O^0}} = \frac{(2X_{H_2O}^{\text{распл}})^2}{f_{H_2O} X_{O^0}}. \quad (5.37)$$

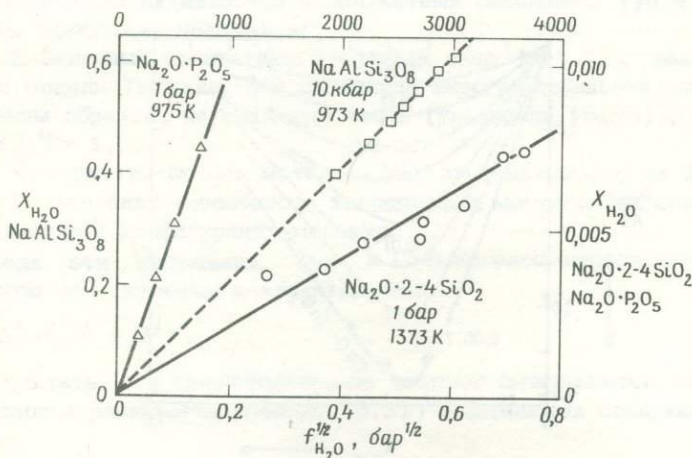
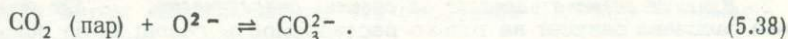


Рис. 5.7. Растворимость воды в некоторых силикатных и фосфатных расплавах в зависимости от фугитивности воды.

Пересчет данных Бернэма и Дэвиса [20] ($NaAlSi_3O_8$), Фрейзера [44] ($Na_2O \cdot P_2O_5$) и Керкиана и Рассела [73] ($Na_2O \cdot 2-4SiO_2$).

Следовательно, равновесное содержание воды ($X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{распл}}$) возрастает пропорционально $(f_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}$. В такой форме можно представить данные Бернема и Дэвиса [20] по системе альбит - H_2O , если принять, что один моль расплава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ содержит восемь молей O^0 . Значения $\ln K$ при различных давлениях вычислены по уравнению (5.37) и нанесены на диаграмму рис. 5.8 в зависимости от обратной температуры ($1/T$).

Растворимость CO_2 в силикатных расплавах может быть выражена аналогичным образом:



Растворимость CO_2 в виде карбоната в силикатных расплавах должна, следовательно, возрастать с увеличением основности расплава. Это было показано в многочисленных экспериментах (напр., [88]).

Растворимость серы в некоторых силикатных расплавах была изучена Финчемом и Ричардсоном [41], которые установили два механизма растворения в зависимости от активности кислорода:

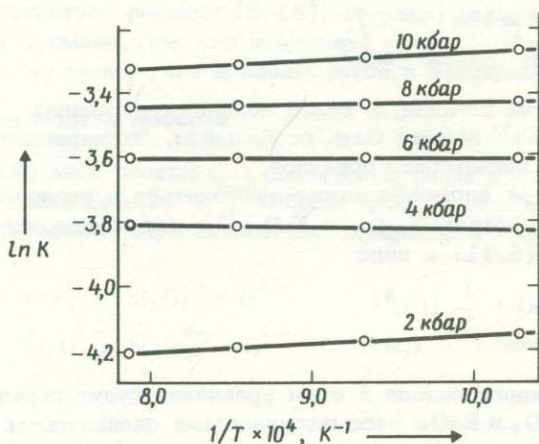
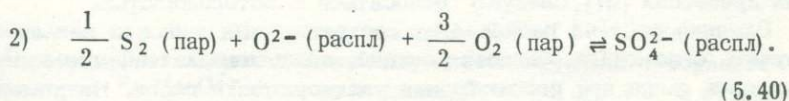
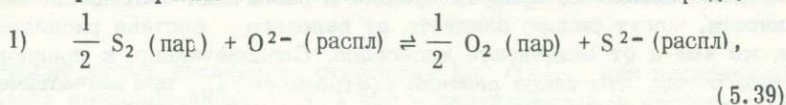


Рис. 5.8. Растворимость H_2O в расплавах $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, выраженная с помощью модели Тула и Сэймиса (по Фрейзеру [44]).

Таким образом, при низкой a_{O_2} сера растворяется в силикатных расплавах преимущественно в виде сульфида S^{2-} и равновесное содержание серы при возрастании a_{O_2} понижается. Однако при дальнейшем увеличении активности кислорода ведущую роль приобретает реакция (5.40), и тогда равновесное содержание серы в расплаве (в виде SO_3^{2-}) с ростом a_{O_2} повышается. В обоих случаях основные расплавы характеризуются более высокой растворимостью серы, чем кислые, поскольку обе реакции зависят от активности аниона кислорода.

2. *Влияние состава расплава на степень окисленности.* От состава расплава зависит не только растворимость газов; было обнаружено, что он оказывает сильное влияние на состояние окисленности компонентов с переменной валентностью при постоянной a_{O_2} . Это наблюдалось во многих системах, в том числе Fe^{3+}/Fe^{2+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} , Eu^{3+}/Eu^{2+} и Cr^{6+}/Cr^{3+} [43]. Поскольку при изменении состава расплава эти отношения, характеризующие степень окисленности, могут изменяться на порядок и более, реакции распределения (гл. 6) с участием элементов, присутствующих в различных состояниях окисленности, могут сильно зависеть от валового состава расплава, так же как и от активности кислорода. Следовательно, к предположению о том, что такие реакции контролируют a_{O_2} при магматических процессах [31], следует относиться с осторожностью.

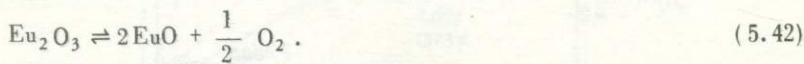
Влияние состава расплава на состояние окисленности нельзя изучать с помощью обычных реакций, аналогичных тем, что записывались выше при рассмотрении растворимости газов. Например, состояние окисленности европия в силикатных расплавах [87] не может быть описано уравнением



расплав расплав расплав пар

Согласно этой реакции, в более основных расплавах (более высокая $a_{O^{2-}}$) Eu^{2+} должен быть стабильным. Экспериментальные же наблюдения показывают обратное.

Причина такой аномалии может заключаться в различных кислотно-основных свойствах Eu_2O_3 и EuO [43], как можно видеть, записав уравнение (5.41) в виде

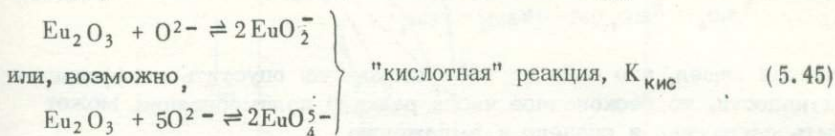
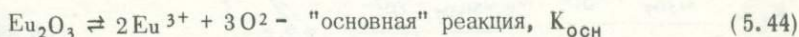


расплав расплав

Активности каждого окисла в этом уравнении будут определяться реакциями Eu_2O_3 и EuO рассматриваемыми силикатными расплавами. EuO является, по-видимому, основным окислом, подобно CaO , диссоциирующему с образованием Eu^{2+} и O^{2-} :



Для Eu_2O_3 однако, оказалось необходимым выражать его поведение как амфотерного окисла:



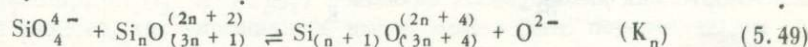
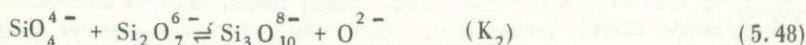
Таким путем было показано, что отношение $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ может быть выражено уравнением вида

$$\frac{\text{Eu}^{3+}}{\text{Eu}^{2+}} = \frac{a_{\text{O}_2}^{1/4}}{\text{const}} [K_{\text{кис}}^{1/2} (a_{\text{O}^{2-}})^{3/2} \cdot \frac{(1 - X_{\text{МО}})}{X_{\text{МО}} + 1/4(1 - X_{\text{МО}})} + \frac{K_{\text{осн}}^{1/2}}{(a_{\text{O}^{2-}})^{1/2}}] \quad (5.46)$$

Согласно этому уравнению, отношение $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ при постоянном составе пропорционально $a_{\text{O}_2}^{1/4}$, что и подтверждается экспериментально как для $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, так и для $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [101]. Если бы Eu_2O_3 вел себя как основной окисел, диссоциирующий с образованием ионов Eu^{3+} и O^{2-} , то в уравнении (5.46) $K_{\text{кис}} \rightarrow 0$ и отношение $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ понижалось бы с увеличением активности окисла (ср. с уравнением (5.41)). Однако если Eu_2O_3 амфотерен и преобладает кислотная реакция (5.45), то член, содержащий $K_{\text{кис}}$, становится большим, так что отношение $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ с увеличением основности *возрастает*, что и наблюдается в экспериментах.

Полимерные модели Массона

Несколько иной подход был развит Массоном с сотрудниками [84, 85], а также Есиным [35]. В более простом варианте рассматривается полимеризация неразветвленных силикатных анионов в расплаве:



Сделав такие же, как у Тула и Сэймиса, допущения, Массон пред-

положил, что $K_1 = K_2 = \dots = K_n = K$, где

$$K_1 = \frac{X_{Si_2O_7} \cdot X_{O^{2-}}}{X_{SiO_4} \cdot X_{SiO_4}} \cdot \frac{\gamma_{Si_2O_7} \cdot \gamma_{O^{2-}}}{\gamma_{SiO_4} \cdot \gamma_{SiO_4}} \quad \text{и т.д.} \quad (5.50)$$

Массон нашел, что если в этом выражении опустить коэффициенты активности, то бесконечное число реакций полимеризации может быть сокращено и сведено к выражению

$$X_{SiO_4} = \frac{1 - X_{O^{2-}}}{1 + K \left(\frac{1}{X_{O^{2-}}} - 1 \right)} \quad (5.51)$$

Ионные доли других полимеров можно затем получить из уравнений (5.47) – (5.49). Суммируя число молей SiO_2 во всех полимерах, можно вывести выражение для X_{SiO_2} через $X_{O^{2-}}$ и K :

$$X_{SiO_2} = \frac{1}{\left[3 - K + \frac{X_{O^{2-}}}{1 - X_{O^{2-}}} + \frac{K(K-1)}{\frac{X_{O^{2-}}}{1 - X_{O^{2-}}} + K} \right]} \quad (5.52)$$

Это уравнение выражает ионную долю свободного окисла ($X_{O^{2-}}$) в зависимости от мольной доли SiO_2 в бинарных силикатных расплавах.

Массон, наконец, использовал уравнение Темкина (5.19) в виде

$$a_{MO} = X_{M^{2+}} \cdot X_{O^{2-}}$$

для расчета соотношений активность – состав окисных компонентов силикатного расплава, которые хорошо согласовались с данными экспериментами (рис. 5.9).

Впоследствии была разработана более общая модель полимеризации [138], учитывающая возможность образования разветвленных силикатных цепочек. В этом случае выражение (5.52) принимает форму

$$\frac{1}{X_{SiO_2}} = 2 + \frac{1}{1 - X_{O^{2-}}} - \frac{3}{1 + X_{O^{2-}} \left(\frac{3}{K} - 1 \right)} \quad (5.53)$$

Следует обратить внимание на то, что эти выражения не содержат коэффициентов активности. Хорошее совпадение теоретических и расчетных активностей окисла позволяет предполагать, что либо

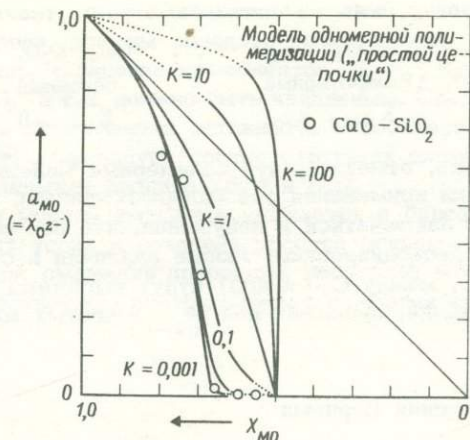


Рис. 5.9. Соотношения активность — состав окисных компонентов в силикатных расплавах.

Кривые рассчитаны по уравнению (5.52) при различных значениях K . Заметим, что при составе чистого МО кривые проходят через $X_{O2-} = 1,0$.

различные полимеры имеют идеальную смесимость, что маловероятно, либо коэффициенты активности в уравнении (5.50) взаимно сокращаются. Для полного сокращения коэффициенты активности (если все они не равны) должны образовывать ряд вида

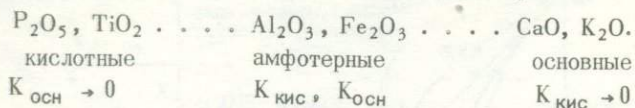
$$\frac{\gamma_{O2-}}{\gamma_{SiO_4}} = \frac{\gamma_{SiO_4}}{\gamma_{Si_2O_7}} = \dots = \frac{\gamma_{Si_n O_{(3n+1)}}}{\gamma_{Si_{(n+1)} O_{(3n+4)}}} \text{ и т. д.}$$

Это означает, что тетраэдрические сегменты силикатных полианионов смешиваются идеально — результат, который может быть полезен для дальнейшей разработки соотношений активность — состав силикатных компонентов в сложных расплавах.

5.6. Свойства смешения в многокомпонентных системах

Расплавы горных пород редко приближаются к простым соотношениям бинарных систем, рассмотренным выше. Чтобы эффективно исследовать магматические системы, необходимо рассмотреть свойства смешения окислов, имеющих отчетливую амфотерную природу (например, Al_2O_3 и Fe_2O_3). Развитие исследований кислотно-основных свойств, как упоминалось выше, может быть перспективным в этом плане, поскольку, как было показано, свойства смешения амфотерных окислов могут рассматриваться для крайних случаев кислотных и основных реакций, характеризуемых константами $K_{\text{кис}}$ и $K_{\text{осн}}$. В принципе, в соответствии с кислотными и основными свой-

ствами, окислы могут быть расположены в ряд:



Следует, однако, отметить, что полимерные модели Массона пока еще не нашли применения вне бинарных систем. Одна из причин этого может заключаться в допущении, что все окислы, кроме SiO_2 , полностью диссоциированы. Любые различия в степени диссоциации (например, между CaO и MgO) будут выражены в изменениях стандартных значений, принятых для $X_{O_2}^0$ в чистых жидких окислах [43].

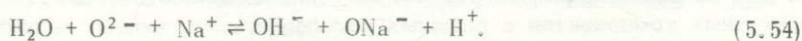
5.7. Модель смешения Бернема

Бернем [19] предложил альтернативный подход к исследованию свойств смесимости силикатных расплавов. Этот метод был развит при исследовании растворимости H_2O в расплавах $NaAlSi_3O_8$ при различных давлениях и температурах [20]. Измерения растворимости показали, что при концентрациях воды в расплаве вплоть до, по крайней мере, 50 мольных % растворимость увеличивается пропорционально квадратному корню фугитивности воды (см. рис. 5.6).

Как упоминалось выше, линейная зависимость растворимости воды от квадратного корня f_{H_2O} означает, что вода в расплаве диссоциирует с образованием двух независимых частиц.

Следует отметить, что причиной наблюдаемой зависимости растворимости воды от квадратного корня ее фугитивности может явиться любая предполагаемая реакция, в результате которой из каждого моля поглощенной расплавом H_2O образуется два моля независимых частиц.

Для объяснения этих наблюдений Бернем [19] предложил описывать поведение воды в альбитовых расплавах следующим равновесием:



Авторам данной книги эта реакция представляется маловероятной, поскольку она предполагает существование свободных протонов в расплаве окисла (см. в разд. 5.5 о модели Туа и Сэймиса). Бернем, однако, показал, что ее можно использовать для расчета растворимости воды в природных расплавах с интервалом составов от базальта до гранитного пегматита. Для этого составы природных расплавов выражались в соответствии со стехиометрией $NaAlSi_3O_8$. Так, например, диопсид ($CaMgSi_2O_6$) принимает вид $Ca_{1,33}Mg_{1,33} \times Si_{2,67}O_8$, SiO_2 превращается в Si_4O_8 . Когда такие пересчеты были сделаны, оказалось, что растворимость воды во многих природных составах, при пересчете на 8 атомов кислорода, хорошо согласуется с таковой для $NaAlSi_3 - O_8$.

Это означает, что компоненты, выраженные формулой с 8 атомами кислорода, должны обладать смесимостью, близкой к *идеальной*. Так, например, смешение компонентов Si_4O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}_{1,33} \times \text{Mg}_{1,33}\text{Si}_{2,67}\text{O}_8$ и т.д. должно быть идеальным. Следовательно, можно использовать соотношения активность — состав такого типа для расчета кривых ликвидуса соответствующих систем с помощью методов, описанных в разделах 5.3 и 5.5.

Хотя эта модель смешения нуждается в более полном изучении, ее очевидный успех в создании простой основы для исследования поведения при смешении природных расплавов может сделать ее наиболее действенным инструментом петрологии изверженных пород.

Глава 6

ПОВЕДЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ - ПРИМЕСЕЙ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах мы касались преимущественно главных компонентов породообразующих минералов и расплавов. В природных системах, однако, многие компоненты присутствуют лишь в виде следов (приблизительно $< 0,1\%$). Низкие концентрации (и активности) этих компонентов часто препятствуют образованию фаз, где они были бы главными составляющими, и они должны, следовательно, поглощаться минеральными твердыми растворами, расплавами и флюидными фазами в виде компонентов-примесей.

В минералах компоненты-примеси могут присутствовать:

- 1) в зонах окклюзии, захваченные в процессе быстрой кристаллизации;
- 2) в интерстициальных дефектах в решетке минерала-хозяина;
- 3) в виде твердых растворов, замещая атомы фазы-хозяина.

Хотя недавние исследования показывают, по-видимому, что образование дефектов может играть важную роль для примесей с очень низким уровнем концентрации в большинстве геологических процессов, этот механизм приводил бы к быстрому насыщению. Во многих случаях поэтому компоненты-примеси в минералах присутствуют в виде твердых растворов. Важно, однако, помнить, что "малые" компоненты могут быть главными составляющими некоторых фаз, как, например, Zr в $ZrSiO_4$ или Cr в $FeCr_2O_4$.

Свойства примесей (т.е. размер, заряд, возможная стабилизация поля лигандов) часто сильно отличаются от свойств главных компонентов фазы-хозяина. Следовательно, свойства смешения компонентов-примесей в минералах и расплавах часто отличаются сильной неидеальностью, и рассеянные элементы могут проявлять сильное "предпочтение" какой-либо одной фазе (жидкой, твердой или флюидной) по сравнению с другими, присутствующими в природной системе. В таких случаях рассеянные элементы могут, например, концентрироваться в растущей минеральной фазе (например, Ni^{2+} в оливине) или оставаться в расплаве как "несовместимые" элементы (например, K, Rb, легкие редкоземельные элементы и т.д.).

Разделение компонентов-примесей между минералами и расплавами в процессах кристаллизации и плавления может приводить к изменениям концентраций примесей на несколько порядков. Количественная характеристика распределения компонентов-примесей может,

следовательно, быть весьма полезной для использования их в качестве высокочувствительных индикаторов магматической эволюции [47].

6.2. Разбавленные растворы и закон Генри

Как отмечалось выше, многие компоненты-примеси сильно взаимодействуют с другими компонентами раствора, тем не менее их низкие концентрации обуславливают простые соотношения активность - состав.

В идеальном растворе отсутствует энтальпия смешения ($H_{\text{mix}} = 0$; $S_{\text{mix}} = S_{\text{конфиг}}$). В этом случае активности компонентов, смешивающихся по одной и той же позиции, определяются законом Рауля:

$$a_i = X_i. \quad (6.1)$$

Если смешивающиеся компоненты взаимодействуют друг с другом ($H_{\text{mix}} \neq 0$), их активности будут в большей или меньшей степени отклоняться от кривой идеального смешения (рис. 6.1). Однако с ростом разбавления компоненты-примеси становятся настолько рассеянными, что оказываются окруженными однородной средой. Хотя такие компоненты могут сильно взаимодействовать с другими присутствующими компонентами, небольшие изменения концентраций компонентов-примесей не могут существенно влиять на окружение в связи с их низкой концентрацией. Коэффициент активности, следовательно, остается постоянным, и активности компонентов-приме-

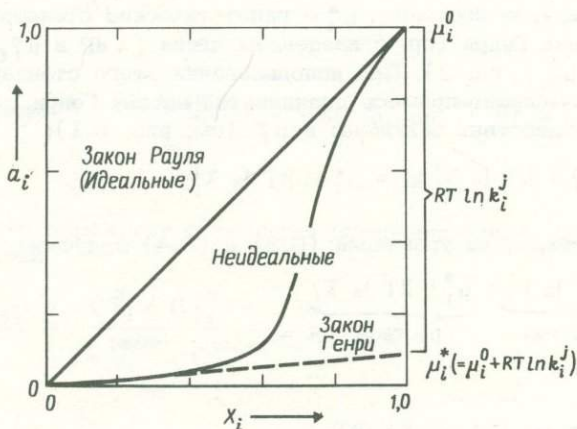


Рис. 6.1. Соотношения $a - X$ для идеальных растворов и для компонентов, подчиняющихся закону Генри.

сей, таким образом, становятся *прямо пропорциональными* их концентрациям (рис. 6.1).

$$a_i^j = k_i^j X_i^j. \quad (6.2)$$

Это уравнение известно как *закон Генри*, а константа пропорциональности k_i^j компонента i в фазе j называется константой закона Генри. Эта константа представляет собой коэффициент активности вещества i в фазе j при *сильном разбавлении*.

Некоторое представление о природе константы закона Генри можно получить, рассматривая раствор компонента i в равновесии с его паром, где последний представляет собой идеальный газ. При равновесии имеем

$$\mu_i^{\text{пар}} = \mu_i^{\text{р-р}} \quad (6.3)$$

и

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i^{\text{пар}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i^{\text{р-р}}, \quad (6.4)$$

где μ_i^0 относится к стандартному состоянию идеального газа при 1 бар.

На рис. 6.1 показано, как может быть построена экстраполяция линейного участка (закона Генри). Продолжение прямой линии пересекает ординату чистого (т.е., уже не рассеянного) компонента i там, где $a_i \neq 1$. Поскольку активность чистого компонента i не равна 1, он не находится в стандартном состоянии (идеальный газ). Отклонение от стандартного состояния идеального газа можно было бы выразить через коэффициент активности. В другом варианте эта разница может быть прибавлена к μ_i^0 , что дает новое стандартное состояние μ_i^* — гипотетическое стандартное состояние закона Генри (ср. с введением члена $\int V dP$ в μ_i^0 бар T , чтобы получить $\mu_{i,T}^0$, гл. 2). При использовании этого стандартного состояния компонент-примесь подчиняется закону Генри, потому что все взаимодействия включены в μ_i^* (см. рис. 6.1):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i^j k_i^j = \mu_i^* + RT \ln X_i^j.$$

Таким образом, из уравнений (6.3) и (6.4) получаем

$$\underbrace{\mu_i^0 + RT \ln P_i}_{\text{идеальный газ}} = \underbrace{\mu_i^* + RT \ln X_i}_{\text{раствор}} \quad (6.5)$$

и отсюда

$$P_i/X_i = \exp(\mu_i^* - \mu_i^0)/RT. \quad (6.6)$$

Поскольку закон Генри для газа в растворе имеет вид

$$P_i = k_i X_i \quad (6.7)$$

(ср. с (6.2)), то

$$k_i = \exp(\mu_i^* - \mu_i^0) / RT. \quad (6.8)$$

Таким образом, константа закона Генри относится к разнице в величине химического потенциала между стандартным состоянием идеального газа (μ_i^0) и стандартным состоянием экстраполированного закона Генри для однородного взаимодействия (μ_i^*) (см. рис. 6.1). Поскольку μ_i^* зависит от силы взаимодействия компонента-примеси с его окружением, константа закона Генри для большинства компонентов, по-видимому, изменяется в зависимости от состава фазы-хозяина (разд. 3.11). Этими эффектами в геологической литературе обычно пренебрегают. Однако недавние экспериментальные исследования подтверждают, что зависимость k_i от состава может быть значительной [32, 126] и что для рассеянных элементов в различных состояниях окисленности, например $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, влияние состава может быть очень существенным [87, 43].

6.3. Коэффициенты распределения

Простые соотношения $a - X$ в области действия закона Генри можно использовать для описания распределения рассеянных элементов между различными фазами. Например, Хекли и Райт [55] проанализировали распределение Ni между оливином и закаленной жидкостью в образцах, взятых при известной температуре из лавового озера Макаопухи на острове Гавайи, а Лиман [78] исследовал эту систему экспериментально. При равновесии

$$\mu_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{распл}} = \mu_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}} \quad (6.9)$$

и

$$\mu_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^0, \text{распл} + RT \ln a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{распл}} = \mu_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^0, \text{ол} + RT \ln a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}} \quad (6.10)$$

Преобразуя это выражение с помощью уравнения закона Генри (6.2), получаем

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{k_{\text{Ni}}^{\text{ол}} \cdot C_{\text{Ni}}^{\text{ол}}}{k_{\text{Ni}}^{\text{распл}} \cdot C_{\text{Ni}}^{\text{распл}}} = RT \ln K \quad (6.11)$$

и

$$K \frac{k_{\text{Ni}}^{\text{распл}}}{k_{\text{Ni}}^{\text{ол}}} = \frac{C_{\text{Ni}}^{\text{ол}}}{C_{\text{Ni}}^{\text{распл}}} = K_D, \quad (6.12)$$

где $C_{N_i}^{оп}$ и $C_{N_i}^{распл}$ — концентрации в частях на миллион (формульные веса сокращаются). K_D представляет собой коэффициент распределения Нернста. Обратите внимание, что он содержит константы закона Генри $k_{N_i}^{оп}$ и $k_{N_i}^{распл}$.

Коэффициент распределения Нернста [91] первоначально был сформулирован для расчета распределения рассеянных элементов между кристаллами и водными растворами. Поскольку главным компонентом любого водного раствора всегда является H_2O , влияние изменения валового состава на наблюдаемые коэффициенты распределения (т.е. на коэффициенты активности или константы закона Генри) минимально. Однако природные петрологические системы представляют гораздо более конденсированную среду с высокими потенциалами взаимодействия, где валовые составы могут изменяться в сравнительно широких пределах. Точная величина константы закона Генри k_i рассеянного компонента i в фазе может, следовательно, варьировать в соответствии с составом этой фазы. Это можно видеть из сравнения данных Сана и др. [126] и Дрейка и Вейла [32] по коэффициентам распределения Sr между плагиоклазом и расплавами, полученных для некоторого интервала температур при различных валовых составах. Данные Сана с сотрудниками и Дрейка с Вейлом можно сравнить при температуре $1150^\circ C$ (табл. 6.1).

Распределение иттербия между гранатом и расплавом представляет еще более крайний случай. Шнетцлер и Филпоттс [119] на основании исследований природных железистых гранатов в дацитовом расплаве сообщают величину $K_D = 40$. В более позднем экспериментальном исследовании Шимицу и Кусиро [123] по системе диоксид — пироп — H_2O при $1275^\circ C$ и 30 кбар была получена величина $K_D = 4,03$. Ясно, что в этом случае влияние валового состава, давления и температуры может быть весьма важным.

Попытка свести к минимуму зависимость от состава была предпринята Хендерсоном и Крачеком [59], которые ввели главный компонент в выражение коэффициента распределения в качестве эталона или "носителя". Например, коэффициент распределения Sr

Таблица 6.1

Сравнение коэффициентов распределения Sr между плагиоклазом и расплавами при $1150^\circ C$ для различных валовых составов.

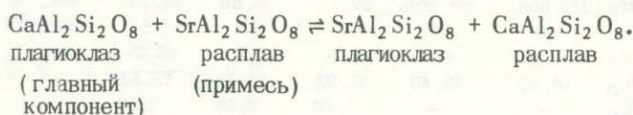
	Сан и др.	Дрейк и Вейл
$K_D = C_{Sr}^{пп} / C_{Sr}^{распл}$	$2,01 \pm 0,09$	$3,06 \pm 0,21$
$K_C = (C_{Sr} / C_{Ca})^{пп} (C_{Sr} / C_{Ca})^{распл}$	$1,69 \pm 0,17$	$1,42 \pm 0,16$

Примечание: ошибки представляют 99% интервалов неопределенностей вычисленных по регрессиям $\ln K$ от $1/T$ [32].

между плагиоклазом и расплавом может быть выражен при использовании C_a в роли носителя:

$$K_C = \frac{(C_{Sr}/C_{Ca})^{пл}}{(C_{Sr}/C_{Ca})^{распл}} \quad (6.13)$$

Этот подход равнозначен рассмотрению обменной реакции



Величины K_C для данных Сана с сотрудниками и Дрейка и Вейла также показаны в табл. 6.1; можно видеть, что они согласуются лучше, чем величины K_D . Однако даже тогда, когда вместе с данными по рассеянному элементу приводятся анализы главного элемента, коэффициент распределения этого вида не может полностью исключить влияние валового состава. Идеально было бы, конечно, выразить константу равновесия через активности, и многие исследователи пытались это сделать (напр., Васлов и Бойд [134], Мак-Интайр [83]). В настоящее время, однако, существует серьезное препятствие для точного термодинамического подхода — отсутствие сведений о соотношениях активность — состав в многокомпонентных силикатных расплавах и твердых фазах (гл. 3 и 5).

Хотя коэффициенты распределения рассеянных элементов носят в основном пока еще эмпирический характер, авторы полагают, что влияние валового состава на K_C и K_D в значительной степени прояснилось бы, если бы геохимики стали анализировать не только рассеянные, но и все *главные компоненты*, содержащиеся во всех изучающихся фазах. Без знания состава каждой фазы в отношении главных компонентов уточнение влияния валового состава невозможно.

6.4. Геотермометры и геобарометры на элементах-примесях

Знание зависимостей коэффициентов распределения компонентов примесей от температуры и давления позволяет использовать эти коэффициенты в качестве геотермометров и геобарометров. Данные Хекли и Райта [55] по распределению Ni, приведенные в табл. 6.2, были выражены в виде простых коэффициентов распределения Нернста K_D .

Так как

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K, \quad (2.40) \text{ и } (2.41)$$

то

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R},$$

Распределение Ni между оливином и закаленным стеклом в гавайских толеитах. (Данные Хекли и Райта [55]).

Образец		A	B	C	D	E	
Температура, °C		1050	1070	1075	1120	1160	
Оливин	Ni	840	935	955	1310	1555	млн ⁻¹
	Mg	Не обн.	Не обн.	32,17	36,60	39,24	вес. %
Стекло	Ni	50	57	60	87	115	млн ⁻¹
	Mg	1,9	4,2	4,0	6,3	8,2	вес. %
	K _D	16,80	16,40	15,92	15,06	13,52	
	K _C	—	—	1,98	2,59	2,83	

и отсюда температурная зависимость константы равновесия определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T}\right)_P = \frac{-\Delta H^0}{R} \quad (6.14)$$

Зависимость $\ln K$ от $1/T$ имеет, следовательно, линейный характер (если $\Delta C_P = 0$); данные табл. 6.2 представлены на рис. 6.2 в виде диаграммы зависимости $\ln K_D$ (где K_D содержит константы закона Генри) от $1/T$.

Из рис. 6.2 можно видеть, что коэффициент распределения Ni сильно зависит от температуры и мог бы использоваться как геотермометр. Однако следует помнить, что при такой форме выражения K_D его точное значение может варьировать в зависимости от

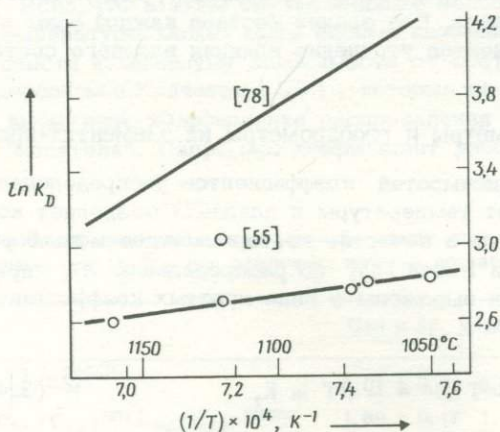


Рис. 6.2. Диаграмма зависимости $\ln K_D$ от $1/T$ для коэффициентов распределения ($Ni_{ол}/Ni_{распл}$).

По данным Хекли и Райта [55] и Лимана [78].

валового состава. Взяв достаточно крайний пример фазовой диаграммы $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ [107], все величины K_D в этой системе получим равными меньше 1,0 при обогащении Ni жидкой фазы. Если же верить данным Хекли и Райта, эти коэффициенты распределения выражают температуры более чем бесконечные!

В последнее время Лиман [78] опубликовал результаты некоторых предварительных экспериментов по распределению Ni между оливинами и базальтовыми расплавами. Линия, полученная по его регрессии

$$\ln K_D = \frac{17500}{T} - 9,0, \quad (6.15)$$

также показана на рис. 6.2. По этому уравнению можно видеть, что Ni накапливается в жидкой фазе при температурах выше 167°C .

Таким образом, действительные колебания K_D в зависимости от температуры, по-видимому, значительно шире, чем было установлено Хекли и Райтом для образцов горных пород.

Такое расхождение между этими двумя группами данных может являться результатом кинетического неравновесия в процессе роста природных оливинов из расплава. Это может приводить к возникновению кажущихся коэффициентов распределения, меньших по сравнению с равновесными (см. разд. 6.7). Редер и Эмсли [110] заметили, что данные Хекли и Райта по распределению Fe/Mg между оливином и расплавом дают расчетные температуры на $45-65^\circ\text{C}$ выше действительных температур образцов, и высказали предположение, что эти расплавы были пересыщены в отношении оливина.

Ирвин [64] изучил вариации значений K_D в зависимости как от температуры, так и от состава с помощью диаграммы $\ln K_D - \%$ нормального оливина (рис. 6.3). С дальнейшим развитием термо-

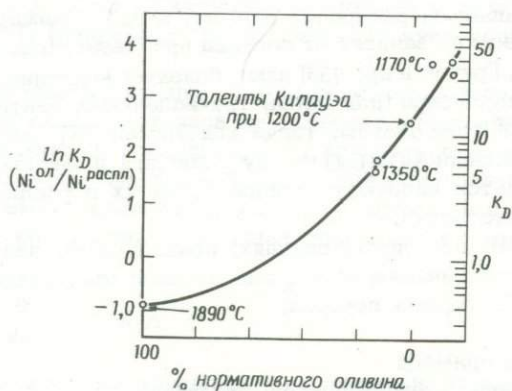


Рис. 6.3. Зависимость коэффициентов распределения Ni от валового состава. По данным Ирвина [64].

динамических моделей силикатных расплавов должна появиться возможность учитывать зависимости K_D от давления, температуры и состава с помощью реакций



$$K = \frac{a_{\text{MgO}}^{\text{распл}^2} \cdot a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}}}{a_{\text{NiO}}^{\text{распл}^2} \cdot a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ол}}}. \quad (6.17)$$

Как было показано в главе 5, активности окисных компонентов в силикатных расплавах вблизи составов, отвечающих ортосиликату, изменяются быстро. Различия (возможно, в результате преобладающих влияний поля лигандов) в a_{NiO} и a_{MgO} в зависимости от X_{SiO} могут в принципе рассчитываться с помощью одной из полимерных моделей, описанных в главе 5. Будет очень интересно узнать, смогут ли такие расчеты объяснить повышенную устройчивость NiO в очень основных расплавах, чтобы расширить область применения геотермометров такого рода. Диаграмма Ирвина [64] $\ln K_D - \%$ нормативного оливина представляет собой первый эмпирический шаг в этом направлении.

6.5. Область применения закона Генри

Большинство определений коэффициентов распределения рассеянных элементов основано на допущении о том, что компоненты-примеси в рассматриваемых фазах подчиняются закону Генри.

Концентрации рассеянных элементов, в пределах которых данное допущение справедливо, должны меняться от системы к системе (ср. линейную область закона Генри на рис. 6.1). Эксперименты Дрейка и Вейла [32] с различными концентрациями примесей показали, что коэффициенты распределения Sr^{2+} и Ba^{2+} между плагиоклазом и расплавом не зависят от состава приблизительно до 3 вес. % (30000 млн⁻¹). Гручек и др. [53] дают близкую величину пределов подчинения закону Генри для ионов трехвалентных лантаноидов между диопсидом и расплавом, тогда как Лиман [78] обнаружил, что при распределении NiO и CoO между оливином и расплавом закон Генри выдерживается вплоть до концентраций их в расплаве 20 и 15 вес.% соответственно.

Таким образом, во многих случаях, по-видимому, закон Генри выдерживается при концентрациях, значительно превышающих обычно наблюдаемые в горных породах.

6.6. Компоненты-примеси как индикаторы магматической эволюции

Благодаря тенденции компонентов-примесей к резкому разделению либо в кристаллических фазах, либо в расплавах в качестве "несовместимых" элементов, концентрации рассеянных элементов в

процессах кристаллизации магматических пород или частичного плавления могут изменяться по величине на целые порядки.

После работ Шиллинга и Винчестера [118] и Гаста [47] детали поведения компонентов-примесей изучали многие авторы (напр., Шоу [121], Гринленд [49], Альбареди и Боттинга [1], Хертоген и Гийбелс [61], последний обзор сделан Артом [4]).

Кристаллизационные модели

Кристаллизация минералов из расплавов может рассматриваться в рамках трех крайних процессов:

1. Непрерывный равновесный обмен с расплавом с образованием зональных кристаллов (см. разд. 6.7).

2. Только поверхностное равновесие:

а) вследствие того, что диффузия в кристалле намного медленнее, чем в расплаве, или происходит непрерывное удаление кристаллов;

б) вследствие того, что диффузия в расплаве намного медленнее, чем в кристалле.

Обычно скорости диффузии в расплавах намного выше, чем в кристаллах, так что процесс 2(б) редок, если вообще происходит в природе. В большинстве случаев либо кристаллы удаляются из системы путем осаждения, либо скорость диффузии в кристалле недостаточно велика для установления полного равновесия. В этих случаях происходит процесс 2(а), крайний вариант которого известен под названием "фракционирование Рэлея".

Фракционирование Рэлея

Рассмотрим ограниченный магматический резервуар, содержащий в целом n молей различных компонентов, включая y молей компонента T_r (например, Ni). Тогда мольная доля T_r в системе $X_{T_r} = y/n$.

Если при кристаллизации минерала, содержащего T_r , каждый последующий слой кристаллов не успевает устанавливать равновесие с оставшимся расплавом либо вследствие медленной диффузии в кристалле, либо из-за осаждения кристаллов, то спустя короткое время n становится $n - dn$, а y становится $y - dy$, (6.18)

Составы кристаллов и расплава определяются теперь соотношением

$$X_{T_r}^{\text{крист}} = \frac{dy}{dn}; \quad X_{T_r}^{\text{распл}} = \frac{y - dy}{n - dn}. \quad (6.19)$$

Если T_r — примесный компонент, подчиняющийся закону Генри, то из коэффициента распределения следует, что

$$X_{T_r}^{\text{крист}} = \frac{dy}{dn} = K_D X_{T_r}^{\text{распл}}. \quad (6.20)$$

Однако dy/dn также может быть выражено через $X_{Tr}^{распл}$. Из уравнения (6.19) следует: $X_{Tr}^{распл} = (y - dy)/(n - dn)$. Пренебрегая величиной dy по сравнению с y и величиной dn по сравнению с n , получаем

$$X_{Tr}^{распл} = \frac{y}{n} \quad \text{и также} \quad y - n \cdot X_{Tr}^{распл}.$$

Дифференцируя обе части по n , получаем

$$\frac{dy}{dn} = n \cdot \frac{dX_{Tr}^{распл}}{dn} + X_{Tr}^{распл}.$$

Это выражение для dy/dn теперь можно подставить в уравнение (6.20):

$$K_D X_{Tr}^{распл} = n \cdot \frac{dX_{Tr}^{распл}}{dn} + X_{Tr}^{распл}, \quad (6.21)$$

и преобразование уравнения (6.21) дает соотношение

$$\frac{1}{X_{Tr}^{распл} (K_D - 1)} \cdot dX_{Tr}^{распл} = \frac{1}{n} dn. \quad (6.22)$$

Общие изменения концентрации в процессе кристаллизации могут быть получены интегрированием уравнения (6.22) от X_{Tr}^0 до X_{Tr} и от начального количества расплава n^0 до конечного n .

$$\ln \frac{n}{n^0} = \frac{1}{K_D - 1} \ln \left(\frac{X_{Tr}^{распл}}{X_{Tr, распл}^0} \right)$$

и

$$\frac{X_{Tr}^{распл}}{X_{Tr, распл}^0} = \left(\frac{n}{n^0} \right)^{K_D - 1}. \quad (6.23)$$

$(n/n^0) = F$ — оставшаяся доля первоначального расплава. Таким образом, имеем

$$X_{Tr}^{распл} = X_{Tr, распл}^0 (F)^{K_D - 1}. \quad (6.24)$$

Уравнение (6.24) представляет закон фракционирования Рэлея [104]. Согласно этому закону, в процессе кристаллизации мольная доля Tr в расплаве в любое время будет возрастать или уменьшаться в соответствии с $(F)^{K_D - 1}$. На рис. 6.4 показана диаграмма зависимости X_{Tr} от $(F)^{K_D - 1}$ для различных значений K_D . Эта диаграмма показывает, что в процессе простого фракционирования невозможно достичь обогащения в остаточных жидкостях,

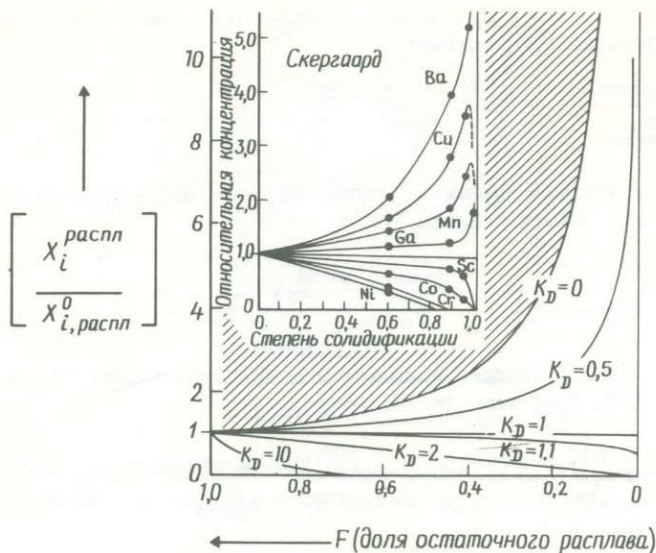


Рис. 6.4 Изменения концентрации компонента-примеси в остаточных расплавах при фракционировании по Рэлею для различных значений K_D .

большого, чем полагает кривая для $K = 0$ (наиболее благоприятный случай).

На рис. 6.4 сравниваются тренды обогащения некоторых несовместимых рассеянных элементов интрузии Скергаард [135] с теоретическими кривыми для идеального процесса фракционной кристаллизации. Теоретические и природные тренды обнаруживают значительное сходство.

Равновесная кристаллизация

Если осаждения кристаллов не наблюдается, охлаждение происходит достаточно медленно, а диффузия осуществляется достаточно быстро, так что внутренние части кристаллов могут поддерживать равновесия с расплавом в процессе кристаллизации, то имеет место крайний случай (1) (см. выше).

Рассмотрим тот же магматический резервуар, что и прежде, содержащий в целом n^0 молей различных компонентов магмы, из которых y_{Tr}^0 принадлежат компоненту-примеси Tr .

Если на всех стадиях кристаллизации существует равновесие между кристаллами и расплавом (и K_D при этом не меняется), то

$$\frac{X_{Tr}^{TB}}{X_{Tr}^{распл}} = K_D \text{ (во всех случаях).} \quad (6.25)$$

Пусть часть $(1 - F)$ магмы кристаллизуется, так что доля оставшегося расплава составляет

$$F = \frac{n_{\text{распл}}}{n_{\text{распл}}^0}. \quad (6.26)$$

Количество твердой части по отношению к оставшемуся расплаву определяется, следовательно, как:

$$\frac{\text{твердая часть}}{\text{оставшийся расплав}} = \frac{n_{\text{распл}}^0 - n_{\text{распл}}}{n_{\text{распл}}} = \left(\frac{1}{F} - 1 \right). \quad (6.27)$$

Уравнение (6.27) можно использовать для подстановки X_{Tr} в уравнение (6.25). При этом будем иметь

$$\frac{X_{\text{Tr}}^{\text{ТВ}}}{X_{\text{Tr}}^{\text{распл}}} = \frac{n_{\text{Tr}}^{\text{ТВ}} \text{ вся тв. часть}}{n_{\text{Tr}}^{\text{распл}} / \text{ост. распл}} = \frac{y_{\text{Tr}}^{\text{ТВ}} / (n_{\text{распл}}^0 - n_{\text{распл}})}{y_{\text{Tr}}^{\text{распл}} / n_{\text{распл}}} = K_D, \quad (6.28)$$

а поскольку

$$y_{\text{Tr}}^{\text{ТВ}} = y_{\text{Tr, распл}}^0 - y_{\text{Tr, распл}}, \quad (6.29)$$

получаем

$$K_D = \frac{y_{\text{Tr, распл}}^0 - y_{\text{Tr, распл}}}{y_{\text{Tr, распл}}} \cdot \frac{n_{\text{распл}}}{n_{\text{распл}}^0 - n_{\text{распл}}} = \left(\frac{y_{\text{Tr, распл}}^0}{y_{\text{Tr, распл}}} - 1 \right) \cdot \frac{n_{\text{распл}}}{n_{\text{распл}}^0 - n_{\text{распл}}}.$$

Преобразуя это выражение и разделив на $n_{\text{распл}}^0 / n_{\text{распл}}$, получим

$$\frac{y_{\text{Tr, распл}}^0 / n_{\text{распл}}^0}{y_{\text{Tr, распл}} / n_{\text{распл}}} = \left[K_D \left(\frac{n_{\text{распл}}^0 - n_{\text{распл}}}{n_{\text{распл}}} \right) + 1 \right] \frac{n}{n^0}, \quad (6.30)$$

и отсюда, используя (6.26), имеем

$$\frac{X_{\text{Tr, распл}}}{X_{\text{Tr, распл}}^0} = \frac{1}{K_D(1 - F) + F}. \quad (6.31)$$

Это выражение показывает изменение концентрации рассеянного элемента при равновесной кристаллизации магмы. На рис. 6.5 приведена диаграмма зависимости $X_{\text{Tr, распл}} / X_{\text{Tr, распл}}^0$ от степени кристаллизации $(1 - F)$ при различных значениях K_D .

В качестве примера приложения этих уравнений интересно рассмот-



Рис. 6.5. Изменения концентраций компонентов-примесей в расплаве в процессе равновесной кристаллизации при различных значениях K_D .

реть, каким образом концентрации рассеянного элемента могут быть применены для исследования возможных петрогенетических соотношений, например между океаническими толеитовыми базальтами и океаническими щелочными базальтами. Океанические базальты, по-видимому, претерпели минимум контаминации в условиях коры, и предполагается, что щелочные базальты могли отделяться от материнской толеитовой магмы путем фракционной кристаллизации. Средние величины содержаний К и Rb в этих двух группах пород следующие:

	К	Rb
Океанические толеиты	0,08%	1 млн ⁻¹
Щелочные базальты	0,9%	18 млн ⁻¹

Приняв валовые коэффициенты распределения (см. уравнение (6.32)) по породе в целом для К и Rb равными 0,02, можно определить степень кристаллизационного фракционирования, необходимую для создания наблюдаемого обогащения этими элементами щелочных базальтов. В наиболее благоприятном случае применяются ограничительные условия рэлеевского фракционирования (уравнение (6.24))

$$\frac{X_{\text{распл}}}{X_0} = (F)^{K_D - 1}.$$

Коэффициенты обогащения (X/X_0) между щелочными базальтами и толеитами для К и Rb составляют соответственно 11,25 и 18,0. Как можно видеть из уравнения (6.24), для достижения таких степеней обогащения рассеянный элемент должен концентрироваться

во фракциях остаточного расплава (F), составляющих 0,0846 для K и 0,0524 для Rb. Эти величины соответствуют степени кристаллизации, равной 91,5 и 94,8%.

Следовательно, рассматривая эти данные по рассеянному элементу, можно получить количественные аргументы против гипотезы простой фракционной кристаллизации. Очень трудно представить себе такую комбинацию фаз, которая могла бы быть отделена от толеитового расплава таким образом, чтобы достичь 90 – 95%-ной степени раскристаллизации без существенного изменения состава остаточного расплава в отношении главных компонентов. Любая подобная гипотеза должна быть способна объяснить изменение отношения K/Rb.

Как можно было бы ожидать, менее благоприятный случай равновесной кристаллизации потребовал бы концентрации K и Rb в еще меньших объемах остаточного расплава; использование уравнения (6.31) дает величины, равные 93,0 и 96,4% кристаллизации, для создания наблюдаемых степеней обогащения K и Rb.

6.7. Модели частичного плавления

Изложенные выше основные черты поведения компонентов-примесей могут быть применены и для объяснения степени обогащения или обеднения рассеянными элементами при явлениях частичного плавления. Вслед за Гастом [47] следует детально рассмотреть три типа процессов плавления [121, 49, 1, 61]:

1. Непрерывно обновляемое равновесие расплава с остаточными твердыми фазами в процессе частичного плавления вплоть до удаления расплава – равновесное плавление (batch melting)¹⁾
2. Непрерывное отделение бесконечно малых образующихся порций продукта частичного плавления от остаточного твердого вещества – фракционное плавление.
3. Непрерывное отделение продукта частичного плавления от остаточного твердого вещества. Этот процесс отличается от предыдущего тем, что в обычной магматической камере накапливается хорошо перемешанный усредненный по составу расплав.

Одно из основных допущений, вводимых в геологической литературе при обсуждении этих различных моделей плавления, состоит в том, что коэффициенты распределения в течение каждого акта плавления остаются *постоянными*. Хотя имеющиеся сведения не подтверждают этого положения, все же рассмотрим следствия из этих моделей, исходя из обычного допущения о постоянстве величин K_D . Представим, что порода состоит из фаз α , β , γ и т.д. Валовый коэффициент распределения такой породы может быть

¹⁾ Эквивалентный термин в русской литературе отсутствует. Исходя из данного определения и из того, что это – процесс, обратный равновесной кристаллизации (ср. рис. 6.5 и 6.6), в этой книге принят перевод термина batch melting как "равновесное плавление". – *Прим. перев.*

выражен как средневзвешенное коэффициентов распределения компонента i по отдельным минералам. Тогда, согласно Гасту [47] и Шоу [121], для каждого компонента имеем:

$$D_0^{\text{пор}} = X_0^\alpha K_D^{\alpha/1} + X_0^\beta K_D^{\beta/1} + X_0^\gamma K_D^{\gamma/1} + \dots, \quad (6.32)$$

где $D_0^{\text{пор}}$ — коэффициент распределения исходной ассоциации, $K_D^{\alpha/1}$, $K_D^{\beta/1}$ и т.д. — коэффициенты распределения компонента между каждым минералом и начальным расплавом, а X_0^α , X_0^β и т.д. — первоначальные весовые доли каждой фазы.

Если коэффициенты распределения $K_D^{\alpha/1}$ и т.д. при изменении состава расплава и температуры в процессе частичного плавления остаются постоянными, то, обозначив долю образовавшегося расплава через F , для различных моделей плавления получаем:

1. *Равновесное плавление.*

$$\frac{C_i^{\text{распл}}}{C_{i(\text{тв})}^0} = \frac{1}{D_0 + F(1 - P)}, \quad (6.33)$$

где C_i^0 — первоначальная концентрация компонента i в породе, а

$$P = (p^\alpha K_D^{\alpha/1} + p^\beta K_D^{\beta/1} + p^\gamma K_D^{\gamma/1} + \dots),$$

где p^α , p^β и т.д. — доли жидкости, образованной каждой фазой.

Если фазы плавятся в соответствии с их относительными модалными содержаниями в породе (т.е. когда X^α , X^β и т.д. не изменяются в процессе плавления), то уравнение (6.33) сводится к случаю (необычному) модалного плавления:

$$\frac{C_i^{\text{распл}}}{C_{i(\text{тв})}^0} = \frac{1}{D_0 + F(1 - D_0)}. \quad (6.34)$$

Изменения концентрации в процессе равновесного плавления, при котором все фазы плавятся в соответствии с их относительными содержаниями в породе (модалное плавление), показаны на рис. 6.6. Отметим снова, что максимальное обогащение для любой данной степени частичного плавления не может превышать значения, определяемого кривой $D_0 = 0$.

Вообще говоря, минералы в породе *не* должны плавиться в соответствии с их модалными пропорциями, и вклад каждой фазы в количество расплава не будет оставаться постоянным (p^α , p^β и т.д.). Хертоген и Гийбелс [61] в последнее время разработали более сложные уравнения, необходимые для описания такого режима плавления.

2. *Непрерывное отделение расплава — фракционное плавление.* В этом случае закон фракционирования Рэлея приводит к соотношению

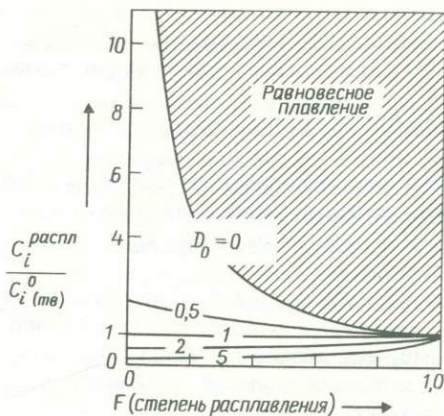


Рис. 6.6. Изменения концентраций компонентов-примесей в расплаве в процессе частичного плавления при различных значениях D_0 — коэффициента распределения при равновесном плавлении.

$$\frac{C_i^{\text{распл}}}{C_i^0(\text{ТВ})} = \frac{1}{D_0} \left(1 - \frac{PF}{D_0}\right)^{(1/P-1)} \quad (6.35)$$

и для модалного плавления это выражение приобретает вид

$$\frac{C_i^{\text{распл}}}{C_i^0(\text{ТВ})} = \frac{1}{D_0} (1 - F)^{(1/D_0 - 1)}. \quad (6.36)$$

Самым невероятным здесь является допущение о том, что в природе может происходить удаление бесконечно малых количеств расплава, так что эти уравнения представляют лишь граничные условия для процессов плавления.

3. *Непрерывное удаление и накопление расплава.* Если отделяющиеся расплавы собираются в общий резервуар, то концентрация рассеянного элемента в расплаве будет определяться уравнением

$$\frac{C_i^{\text{распл}}}{C_i^0(\text{ТВ})} = \frac{1}{F} \left[\left(1 - \frac{PF}{D_0}\right)^{1/P} \right], \quad (6.37)$$

а для модалного плавления

$$\frac{\bar{C}_i^{\text{распл}}}{C_i^0(\text{ТВ})} = \frac{1}{F} \left[1 - (1 - F)^{1/D_0} \right], \quad (6.38)$$

где $\bar{C}_i^{\text{распл}}$ — средняя концентрация рассеянного элемента в смешанном расплаве.

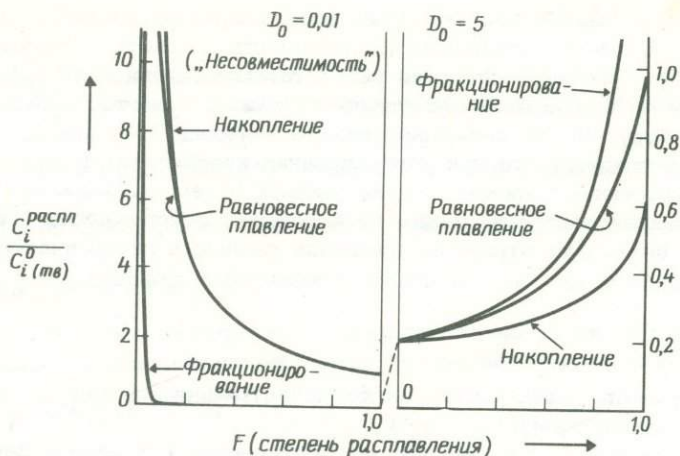


Рис. 6.7. Сравнение моделей фракционного плавления, равновесного плавления и плавления с удалением и накоплением расплава для двух возможных значений валового коэффициента распределения.

На рис. 6.7 показано сравнение этих трех моделей. В геологически вероятных случаях должно собраться достаточно большое количество магмы, прежде чем она станет отделяться от остаточных фаз. Однако вероятная степень равновесности между такой порцией и остаточными породами, а также минимальные размеры, необходимые для отделения, остаются неизвестными.

Выше подчеркивалось, что все эти расчеты исходят из предположения, что индивидуальные коэффициенты распределения не изменяются при вариациях состава, температуры или давления. Это наиболее неправдоподобное допущение, и Хертген с Гийбелсом [61] разработали некоторые более сложные уравнения, необходимые для учета вариаций K_D . Поскольку точные экспериментальные данные, описывающие действительную природу изменений K_D в зависимости от T , P и X , только начинают появляться, мы не станем здесь рассматривать эти более сложные случаи.

6.8. Кажущиеся коэффициенты распределения

Многие коэффициенты распределения в горных породах, приведенные в литературе, получены путем валовых анализов вкрапленников и основной массы. В случае обсуждавшейся выше равновесной кристаллизации такие сопоставления должны давать правильные величины. Однако, если вследствие медленной диффузии в кристалле (рэлеевское фракционирование) или в расплаве образуются зональные минералы, измерение валового коэффициента распределения дает неверные его значения [1].

В тех случаях, когда $K_D > 1$ и выполняется закон фракциониро-

вания Рэлея, "кажущиеся" коэффициенты распределения будут *больше*, чем равновесные коэффициенты (коэффициенты Нернста). Если же зональность кристалла является результатом медленной диффузии в расплаве в направлении растущего кристалла, "кажущиеся" коэффициенты будут иметь аномально низкие значения.

Отсюда следует, что при использовании коэффициентов распределения рассеянных элементов, полученных путем валовых анализов сосуществующих фаз, необходима большая осторожность. Тем не менее они могут отражать поведение реальных геологических систем более точно, чем истинные равновесные величины.

Выводы

1. В разбавленных растворах компоненты-примеси могут подчиняться закону Генри ($a_i^j = k_i^j X_i$).
2. Константа закона Генри k_i^j для компонента i в фазе j зависит от T , P и состава фазы j .
3. При процессах кристаллизации или частичного плавления концентрации рассеянных элементов могут очень сильно изменяться. Точные их значения зависят от величины коэффициентов распределения, типа кристаллизации или частичного плавления и любых вариаций коэффициентов распределения в течение этих процессов.
4. Эта глава посвящена главным образом принципам, определяющим поведение компонентов-примесей, не образующих собственных фаз. Применение этих принципов к горным породам — стремительно развивающаяся область исследований. Однако общее впечатление, возникающее при знакомстве с работами в этой области, заключается в том, что с помощью моделей простого фракционирования трудно изменить отношения "несовместимых" компонентов-примесей и что во многих случаях степень кристаллизации, необходимая для данного обогащения, слишком высока, для того чтобы она могла быть достигнута без фундаментального изменения состава эволюционирующей магмы. Читатель, заинтересованный в более углубленном изучении этой области, отсылается к работам Гаста [47], Кэя и Гаста [68], О'Найонса и Панкурста [97], Сана и Хансона [127] и др.

Задачи к главе 6

1. По экспериментальным данным Симицу и Кусиро [123] по распределению Yb между гранатом и расплавом в системе диоксид — пироп — H_2O $K_D = 4,03$ при $1275^\circ C$ и 30 кбар. О'Хара [96] предположил, что более высокое содержание K_2O в щелочных базальтах по сравнению с толеитами можно объяснить незначительной степенью частичного плавления, за которым следовало мощное эклогитовое фракционирование. Если средневзвешенные коэффициенты распределения кристалл — расплав (D_0) для гранат-клинопироксеновой

ассоциации приняты равными 2,0 для Yb и 0,1 для K⁺, то требуется определить:

а) Сколько эцлогита необходимо раскристаллизовать, чтобы содержание K⁺ в остаточных расплавах возросло вдвое, принимая фракционирование по Рэлею?

б) На сколько понизится содержание Yb в расплаве при этом процессе?

в) Повторить расчеты исходя из равновесной кристаллизации.

Решения задач к главе 6

1 а. При фракционировании по Рэлею концентрация рассеянных элементов в остаточных расплавах определяется уравнением (6.24):

$$X_{Tr} = X_{Tr}^0 (F)^{K_D - 1}, \quad (1)$$

где F — доля остаточного расплава. Для любого данного увеличения концентрации (X_{Tr}/X_{Tr}^0) необходимая степень кристаллизационного фракционирования $(1 - F)$ получается из соотношения:

$$\ln X/X^0 = (K_D - 1) \ln F. \quad (2)$$

В данном случае для увеличения концентрации калия вдвое имеем: $\ln 2 = (0,1 - 1) \ln F$, откуда $F = 0,46$.

Таким образом, увеличение содержания K₂O в остаточной жидкости вдвое требует 54%-ной кристаллизации эцлогита.

1 б. Теперь из соотношения (1) можно получить изменение содержания иттербия:

$$\frac{X_{Yb}}{X_{Yb}^0} = (0,46)^{1,0} = 0,46.$$

Значение использования правильной величины K_D можно проиллюстрировать сравнением этого результата с результатом, вычисленным исходя из величины $K_D = 40$, полученной Шнетцилером и Филипсом [119] для гранатов в дацитово-жидкости. Используя средневзвешенный коэффициент распределения для иттербия, равный 20, имеем

$$\frac{X_{Yb}}{X_{Yb}^0} = (0,46)^{(20 - 1)} = 3,9 \times 10^{-7}.$$

В этом случае при 54%-ной фракционной кристаллизации, следует ожидать крайнего обеднения иттербием.

1 в. Для равновесной кристаллизации из уравнения (6.31) имеем

$$\frac{X_{Tr, \text{распл}}}{X_{Tr, \text{распл}}^0} = \frac{1}{K_D(1 - F) + F}. \quad (3)$$

Решая это уравнение в отношении F , получаем

$$\frac{(X_{\text{Tr, распл}}^0 / X_{\text{Tr, распл}}) - K_D}{1 - K_D} = F \quad (4)$$

и отсюда для двукратного увеличения содержания K имеем

$$F = \frac{0,5 - 0,1}{0,9} = 0,44.$$

Это эквивалентно $(1 - F) = 56\%$ -ной кристаллизации. Соответствующее обеднение иттербием определяется соотношением

$$\frac{X_{\text{Yb, распл}}}{X_{\text{Yb, распл}}^0} = \frac{1}{2(0,56) + 0,44} = 0,64.$$

Итак, в случае равновесной кристаллизации обеднение иттербием меньше (до 0,64 от его первоначальной величины), чем в других граничных случаях фракционирования по Рэлею.

Глава 7

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

7.1. Введение

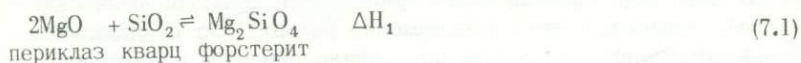
Преимущество термодинамического подхода к исследованию реакций в природных системах перед прямым экспериментом имеет двойной характер. Прежде всего, располагая термодинамическими данными, можно рассчитать положение реакций, не поддающихся экспериментальному изучению по причине слишком длительного времени, необходимого для достижения равновесия. Это особенно касается твердофазных реакций и реакций, протекающих при очень низких температурах. Кроме того, зная соотношения активность — состав для твердых, флюидных и расплавных фаз переменного состава, можно вычислить влияние изменения состава любой фазы на интересующую реакцию. Очевидно, что попытки сделать это, проводя эксперименты с каждым возможным валовым составом и анализируя продукты опытов по всему полю давлений — температур, не осуществимы. Действенность термодинамического подхода зависит, конечно, от наличия данных по энтальпии и объему чистых фаз, а также знания свойств смешения многокомпонентных фаз. Существующие данные по смесимостям в твердых, флюидных и расплавленных фазах обсуждались в главах 3 и 5. Эта глава посвящена термодинамическим данным по чистым фазам.

Роби и Вальдбаум [108] создали обширный справочник по энтальпии, энтропии и объему большинства минералов, представляющих интерес для геологов. Эти данные были получены как из калориметрических исследований, так и из экспериментов по фазовым равновесиям методом, описанным в разделе 7.4. В большинстве случаев, они достаточно надежны для расчетов равновесий в простых и сложных системах с соответствующей точностью. В некоторых случаях, однако, возникают ошибки, так как не все данные по энтальпиям взаимно согласованы. Взаимная несогласованность возникла вследствие расхождений между принятыми значениями энтальпий "стандартных" соединений, которыми пользуются экспериментаторы, выполняющие калориметрические исследования. В частности, расхождения в данных по алюминийсодержащим соединениям, в настоящее время до некоторой степени сглаженные [145, 129], возникли из-за ошибок в измерении энтальпий образования корунда (Al_2O_3) и гиббсита ($Al(OH)_3$).

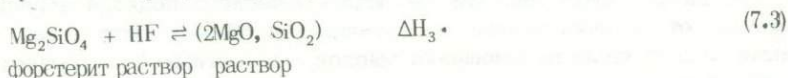
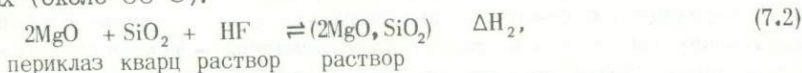
7.2. Калориметрические исследования

Принцип получения данных по энтальпиям силикатов чрезвычайно прост и основан на аддитивности энтальпий, обсуждавшейся в главе 1. Невозможно, да и нет необходимости получать абсолютные значения теплосодержаний фаз. Достаточно иметь значения этой функции относительно элементов или окислов, а они могут быть определены калориметрически путем точного измерения тепла, выделяемого при растворении силикатов и слагающих их окислов в подходящем растворителе. Наиболее обычным растворителем, применяемым при таких исследованиях, является плавиковая кислота HF. В последние годы используются также расплавы бората свинца.

Энтальпия реакции



очень велика (-15,1 ккал (-63,2 кДж) при 1 бар, 298,15 К), но ее нельзя измерить непосредственно, потому что эта реакция, как и все твердофазные реакции, протекает очень медленно. Однако энтальпию этой реакции можно определить измерением теплот растворения MgO, SiO₂ и Mg₂SiO₄ в HF при низких температурах (около 60 °С).

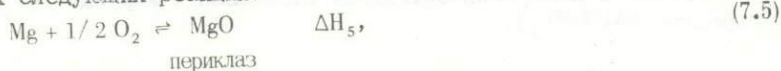


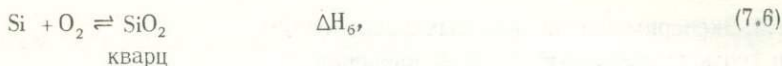
Принимая, что образующийся раствор в обоих случаях идентичен, можно видеть, что реакция (7.1) эквивалентна реакции (7.2) минус реакция (7.3), так что ΔH_1 определяется простым равенством

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3. \quad (7.4)$$

С помощью аналогичных калориметрических методов получены многочисленные данные по энтальпиям образования силикатных соединений из составляющих их окислов. Следует отметить, что при калориметрических исследованиях энтальпии образования обычно оцениваются по отношению к составляющим веществам окислам, как в реакции (7.1), тогда как таблицы Роби и Вальдбаума [108] и некоторые более поздние справочники (напр. [145, 129]) приводят энтальпии образования соединений из элементов.

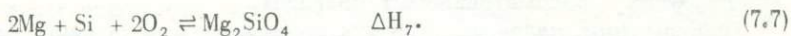
Энтальпия образования форстерита из Mg, Si и O₂ при любой температуре может быть получена комбинацией ΔH_1 с энтальпиями двух следующих реакций:





где Mg, Si и O находятся в их стабильных формах при данной температуре.

Рассмотрим результирующую реакцию:



Энтальпия образования форстерита из элементов (ΔH_7), в дальнейшем обозначаемая H_f , определяется как

$$(H_{\text{фо}} - 2H_{\text{Mg}} - H_{\text{Si}} - 2H_{\text{O}_2}) = \Delta H_7 = H_f = \Delta H_1 + 2\Delta H_5 + \Delta H_6. \quad (7.8)$$

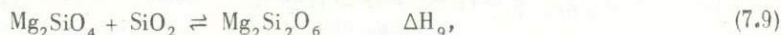
При 298,15 К энтальпия H_f , $_{298,15}$ равна $-520\,370 \pm (520)$ кал ($-2177,2 \pm (2,2)$ кДж) на моль образовавшегося форстерита. Эта величина складывается из следующих значений:

$$\Delta H_1 = -15\,120 \text{ кал};$$

$$2\Delta H_5 = 2(-143\,800) \text{ кал};$$

$$\Delta H_6 = -217\,650 \text{ кал}.$$

Энтальпии реакций между элементами (ΔH_5 , ΔH_6 и т.д.) в большинстве случаев определены калориметрически прямой реакцией при высоких температурах. Табулированные данные по теплотам образования могут непосредственно использоваться для расчета энтальпий интересующих реакций. Рассмотрим реакции



форстерит кварц клиноэнстатит

$$(H_f)_{\text{фо}} = (H_{\text{фо}} - 2H_{\text{Mg}} - H_{\text{Si}} - 2H_{\text{O}_2}), \quad (7.10a)$$

$$(H_f)_{\text{кв}} = (H_{\text{кв}} - H_{\text{Si}} - H_{\text{O}_2}), \quad (7.10b)$$

$$(H_f)_{\text{клэн}} = (H_{\text{клэн}} - 2H_{\text{Mg}} - 2H_{\text{Si}} - 3H_{\text{O}_2}). \quad (7.10в)$$

Вычитание реакций (7.10a) и (7.10b) из (7.10в) дает

$$(H_f)_{\text{клэн}} - (H_f)_{\text{фо}} - (H_f)_{\text{кв}} = (H_{\text{клэн}} - H_{\text{кв}} - H_{\text{фо}}) = \Delta H_9.$$

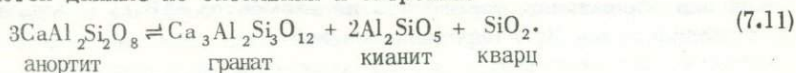
Из уравнения (7.10) можно видеть, что энтальпия реакции представляет разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагирующих фаз.

Трудность в использовании табулированных данных по энтальпиям состоит в том, что некоторые из этих данных являются взаимно не согласованными, как уже отмечалось ранее. Предполагается, следовательно, что прежде, чем использовать любые такие данные, читатель проверяет (насколько возможно) согласованность величин, которые его интересуют, со всеми доступными исследованиями по фазовым равновесиям. Другим, возможно, наиболее точным подходом является непосредственное получение ΔH^0 и ΔS^0 из исследований по фазовым равновесиям (см. разд. 7.4).

7.3. Эксперименты по фазовым равновесиям и термодинамические данные; введение

Хотя для расчета энтальпий реакций можно пользоваться табличными данными по теплотам образования, в большинстве случаев нет необходимости знать теплоты образования отдельных фаз, участвующих в рассматриваемых реакциях.

Предположим, например, что для нижеследующей реакции требуются данные по энтальпии и энтропии:



Эту реакцию на чистых фазах экспериментально изучили Хейс [57] и Хария и Кеннеди [56]. В любой точке на линии равновесия между фазами низкого давления (анортит) и высокого давления (гранат, кианит, кварц) условием равновесия является

$$\Delta G = 0.$$

Принимая за стандартное состояние чистые фазы при данных давлении и температуре, имеем

$$\Delta G = \Delta G^0 = \mu_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^0 + 2\mu_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^0 + \mu_{\text{SiO}_2}^0 - 3\mu_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}^0 = \quad (7.12)$$

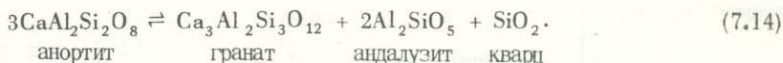
$$= (G_{\text{гр}}^0 + 2G_{\text{ки}}^0 + G_{\text{кв}}^0 - 3G_{\text{ан}}^0) = 0.$$

Принимая ΔV^0 независимым от давления и температуры, имеем

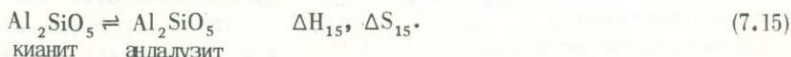
$$\Delta G^0 = 0 = \Delta H_{1 \text{ бар}, T}^0 - T\Delta S_T^0 + (P - 1)\Delta V^0. \quad (7.13)$$

Делая общее для твердофазовых реакций допущение, что $\Delta H_{1 \text{ бар}, T}^0$ и ΔS_T^0 не зависят от температуры, и зная объемы всех фаз (например, по кристаллографическим данным), строго необходимо знать лишь два значения P и T , при которых $\Delta G^0 = 0$, чтобы получить $\Delta H_{1 \text{ бар}, T}^0$ и ΔS_T^0 . Если для двух равновесных точек известны экспериментальные давления и температуры, то из выражения (7.13) мы имеем два уравнения с двумя неизвестными ($\Delta H_{1 \text{ бар}, T}^0$ и ΔS_T^0), которые можно решить совместно. Следовательно, в тех случаях, когда интересующая реакция изучена экспериментально, величины энтальпии и энтропии могут быть получены непосредственно из эксперимента, и данных по теплотам образования не требуется. Эти результаты можно затем применить и ко многокомпонентным фазам, используя соответствующие соотношения активность — состав.

Если интересующая нас реакция экспериментально не изучена, то можно получить ΔH и ΔS из экспериментальных данных по сопряженным реакциям, воспользовавшись правилом аддитивности энтальпии и энтропии. Например, предположим, что изучается природная ассоциация граната, плагиоклаза, кварца и андалузита (а не кианита). Для этой ассоциации можно написать следующую реакцию, аналогичную (7.11):



Эта реакция не может быть изучена экспериментально в простой "чистой" системе, потому что чистый анортит при давлениях, существующих в пределах стабильности андалузита, не разлагается. В сложных природных системах может, однако, существовать ассоциация пл_{ss} - гр_{ss} - анд - кв. Для получения данных по энтальпии и энтропии реакции (7.14) необходимо лишь иметь такие же данные для реакции (7.11) (ΔH_{11} и ΔS_{11}) и вывести энтальпию и энтропию реакции



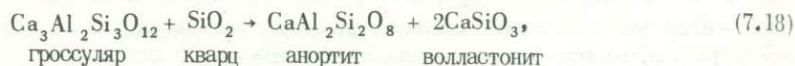
Энтальпийный и энтропийный эффекты реакции (7.14) можно теперь получить сложением:

$$\Delta H_{14} = \Delta H_{11} + 2\Delta H_{15}, \quad (7.16)$$

$$\Delta S_{14} = \Delta S_{11} + 2\Delta S_{15}. \quad (7.17)$$

7.4. Пример получения термодинамических данных из экспериментов по фазовым равновесиям

Рассмотрим реакцию



$$\Delta V_{298,1 \text{ бар}}^0 = + 32,66 \text{ см}^3 = 0,7806 \text{ кал/бар},$$

которая была изучена экспериментально Ньютоном [92] и Беттчером [13].

На рис. 7.1 показано большинство экспериментальных данных, которые можно использовать для определения полей устойчивости этих двух ассоциаций в простой системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Как и следовало ожидать, имея в виду положительный объемный эффект реакции, гроссуляр + кварц представляют ассоциацию высокого давления. Анортит и волластонит стабильны при высоких температурах и низких давлениях.

При равновесии, взяв за стандартное состояние всех компонентов чистые фазы при данных температуре и давлении, имеем

$$\Delta G_{P,T}^0 = 0 = \Delta H_{1 \text{ бар}, T}^0 - T\Delta S_T^0 + \int_1^P \Delta V^0 dP. \quad (7.19)$$

Если допустить, что $\Delta C_P = 0$ и ΔV^0 постоянно, то для получения $\Delta H_{1 \text{ бар}}^0$ и ΔS^0 достаточно двух точек на кривой равновесия. Однако, как можно видеть на рис. 7.1, эксперименты по фазовым "равновесиям" выполнены таким образом, что равновесие между продуктами и реагентами достигается редко. Экспериментаторы сме-



Рис. 7.1. Поля устойчивости ассоциаций гроссуляра + кварца и анортита + волластонита.

Экспериментальные данные Ньютона [92] и Беттчера [13].

1 — растут гроссуляра + кварца; 2 — растут анортита + волластонита; 3 — нет реакции.

сшивают вместе ассоциации продуктов и реагентов и затем выдерживают эту смесь при заданных давлениях и температурах в течение определенного времени (обычно дни или недели). В результате одних опытов с ассоциацией (7.18) наблюдается рост анортита и волластонита, в результате других — растут гроссуляра и кварца. Случаи, когда не происходит никакой реакции, наблюдаются не часто. Таким образом, вместо определения действительного положения кривой равновесия "берется в вилку" между опытами, в которых растут продукты реакции, и опытами, в которых растут реагенты. Именно из таких точек "в вилке" должны быть получены термодинамические данные.

Здесь важно отметить значение экспериментов, в которых не наблюдается никакой реакции. Если температура и давление эксперимента близки или совпадают с линией равновесия, то реакция не должна происходить. В связи с этим соблазнительно считать, что отсутствие признаков реакции соответствует равновесию между продуктами и реагентами, и использовать эти точки для получения данных по энтальпии и энтропии. Однако рис. 7.1 показывает неправомерность этого допущения, так как хотя два опыта без признаков реакции лежат близко к кривой равновесия, два других отстоят от нее почти на 100°C. Причина ошибок в положении последних точек заключается в том, что при низких температурах скорости реакций очень малы, и даже в условиях, далеких от равновесия, и при длительных опытах можно наблюдать лишь очень слабые признаки реакции. Отсутствие реакции не является, таким образом, надежным критерием равновесия. Для получения термодинамических данных подходят лишь те опыты, в которых реакция определенно происходит.

Опыт, в котором из гроссуляра и кварца образовались анортит

и волластонит, имеет (полагая $\Delta C_p = 0$ и ΔV постоянным) условия (по рис. 1.1):

$$\Delta G_{P, T}^0 = \Delta H_1^0 \text{ бар} - T\Delta S^0 + (P-1)\Delta V^0 < 0 \text{ (стабильны продукты)}, \quad (7.20)$$

Опыт, в котором образовалисьgrossуляр и кварц, характеризуется условием

$$\Delta H_1^0 \text{ бар} - T\Delta S^0 + (P-1)\Delta V^0 > 0 \text{ (стабильны реагенты)}. \quad (7.21)$$

Таким образом для каждого из опытов, составляющих "вилку", может быть составлено подобного типа неравенство для давления и температуры опыта (см. [48]). В табл. 7.1 приведены данные опытов, показанных на рис. 7.1, в которых происходила реакция, совместно с выражением

$$\Delta H_1^0 \text{ бар} - T\Delta S^0 \gtrless -(P-1)\Delta V^0. \quad (7.22)$$

Знаки "больше" или "меньше" поставлены в соответствии с наблюдаемым направлением реакции.

Для каждого из приведенных в табл. 7.1 опытов можно построить линию на диаграмме $\Delta H_1^0 \text{ бар} - \Delta S^0$, которая соответствует условию

$$\Delta H_1^0 \text{ бар} - T\Delta S^0 = -P\Delta V^0, \quad (7.23)$$

и в зависимости от того, образуются в данном опыте продукты или реагенты, взаимно согласованные значения $\Delta H_1^0 \text{ бар}$ и ΔS^0 расположатся по ту или другую сторону этой линии. Это проиллюстрировано на рис. 7.2 для опыта номер (1) в табл. 7.1. Линия,

Т а б л и ц а 7.1

Экспериментальные данные по реакции
grossуляр + кварц \rightleftharpoons анортит + волластонит

Опыт	P, кбар	T, К	Результаты	$-P\Delta V^0$, кал
(1)	2,0	863	Гро + кв	$\Delta H_1^0 \text{ бар} - 863\Delta S^0 > -1561$
(2)	2,0	883	ан + волл	$\Delta H_1^0 \text{ бар} - 883\Delta S^0 < -1561$
(3)	3,0	893	Гро + кв	$\Delta H_1^0 \text{ бар} - 893\Delta S^0 > -2342$
(4)	3,0	923	ан + волл	$\Delta H_1^0 \text{ бар} - 923\Delta S^0 < -2342$
(5)	4,7	973	Гро + кв	$\Delta H_1^0 \text{ бар} - 973\Delta S^0 > -3669$
(6)	4,7	993	ан + волл	$\Delta H_1^0 \text{ бар} - 993\Delta S^0 < -3669$
(7)	6,0	1023	Гро + кв	$\Delta H_1^0 \text{ бар} - 1023\Delta S^0 > -4684$
(8)	5,5	1023	ан + волл	$\Delta H_1^0 \text{ бар} - 1023\Delta S^0 < -4294$

$\Delta V^0 = +0,7806$ кал/бар ($32,66 \text{ см}^3$).

Единицей в выражении $(P-1)\Delta V^0$ пренебрегаем.

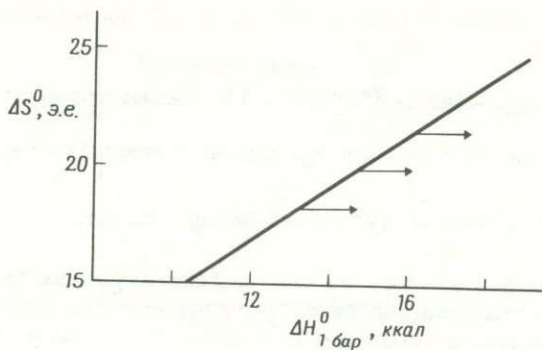


Рис. 7.2. Линия $\Delta H_{1\text{бар}}^0 - 863 \Delta S^0 = -1561$, построенная для опыта (1) в координатах $\Delta H^0 - \Delta S^0$. Поскольку для этого опыта $\Delta H_{1\text{бар}}^0 - 863 \Delta S^0 > -1561$, взаимно согласованные величины $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ и ΔS^0 лежат справа от линии.

соответствующая уравнению (7.23), построена при $T = 863$, $P\Delta V^0 = 1561$ и двух значениях ΔS^0 : $+15$ э.е. и $+25$ э.е.

Для каждой величины ΔS^0 получено минимальное значение $\Delta H_{1\text{бар}}^0$, согласованное с экспериментальными данными. Оценка $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ является минимальной, потому что для этого опыта применяется соотношение (7.21) (стабильны реагенты). Такая же процедура предельвается с каждым из опытов, которые сведены в табл. 7.1, и результаты показаны на рис. 7.3. Имея в виду результат каждого эксперимента, можно видеть, что пересечение линий образует очень узкую область возможных значений $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ и ΔS^0 , согласующихся со всеми данными. Эта область, зачерненная на рис. 7.3, соответствует значениям ΔS^0 реакции от 17,1 до 22,1 э.е. и $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ — от 13,2 до 18,0 ккал. Следует обратить внимание, что величины ΔS^0 и ΔH^0 взаимозависимы. Если принять для ΔS^0 наибольшую величину (22,1 э.е.), то она будет согласована только с $\Delta H^0 = 18,0$ ккал. Аналогично, $\Delta S^0 = 17,1$ э.е. согласуется только с $\Delta H_{1\text{бар}}^0 = +13,2$ ккал.

Теперь необходимо решить, какие величины $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ и ΔS^0 следует выбрать из всего диапазона возможных значений. Наиболее логичным будет принять, что "наилучшая" величина ΔS^0 — та, которая дает максимальный диапазон взаимно согласованных значений $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ (что соответствует максимальному интервалу неопределенности). Это эквивалентно нахождению "наилучшего" наклона по отношению к экспериментальным "вилкам", т.е. такого наклона линии, при котором она наиболее близко проходит через все точки, взятые в "вилку", как показано на рис. 7.1. "Наилучшее" значение энтропии ΔS^0 обычно близко к середине между двумя крайними значениями, в данном случае 19,6 э.е. Однако, прежде чем принять

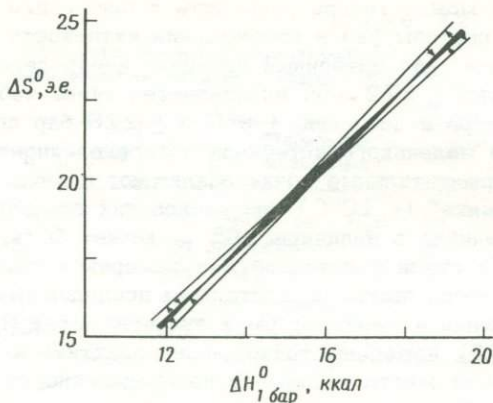


Рис. 7.3. Пересечение линий на диаграмме $\Delta H_{1\text{бар}}^0 - \Delta S^0$ для экспериментальных данных, приведенных в табл. 7.1.

Зачерненная площадь — область возможных значений $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ и ΔS^0 , согласующихся со всеми экспериментальными данными (некоторые линии для четкости не приведены). Диапазоны значений: $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ — от 13,2 до 18,0 ккал; ΔS^0 — от 17,1 до 22,1 э.е.

последнюю величину, необходимо убедиться, что она не противоречит значению энтропии в таблицах Роби и Вальдбаума [108]. Величина ΔS^0 реакции (7.21) при 298 К, по Роби и Вальдбауму, равна $20,07 \pm 1,4$ э.е.; при 900 К она равна 19,53 э.е. (с тем же интервалом неопределенности). Оценка интервала неопределенности была получена комбинированием ошибок обычным способом:

$$\sigma_{\Delta S} = [(\sigma_{\text{ГРО}})^2 + (\sigma_{\text{КВ}})^2 + (\sigma_{\text{АН}})^2 + 2(\sigma_{\text{ВОПЛ}})^2]^{1/2}, \quad (7.24)$$

где $\sigma_{\text{ГРО}}$ и т.д. — табличные значения неопределенности энтропий индцированных фаз, а $\sigma_{\Delta S}$ — интервал неопределенности ΔS^0 . Причина относительно большого интервала неопределенности табличных значений ΔS^0 состоит в том, что энтропия гроссуляра была выведена из экспериментальных данных, а принятая для гроссуляра теплоемкость оценена способом, который обсуждался в главе 1. Очевидно, что величина $\Delta S^0 = +19,6$ э.е. прекрасно согласуется с другими экспериментальными и калориметрическими данными и может быть принята с достаточной уверенностью. Подстановка этой величины в каждое из неравенств табл. 7.1 показывает, что согласующаяся с экспериментальными результатами величина $\Delta H_{1\text{бар}}^0$ лежит в пределах от 15 402 до 15 746 кал. Окончательное выражение $\Delta G_{\text{P}, \text{T}}^0$ реакции (7.21), следовательно, будет

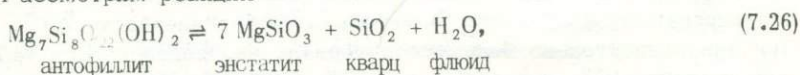
$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{P}, \text{T}}^0 &= 15\,574 - 19,6 T + (P - 1) 0,7806 \pm 172 \text{ кал} \\ &= (65\,162 - 82,0 T + (P - 1) 3,266 + 720 \text{ Дж}). \end{aligned} \quad (7.25)$$

Этот результат можно теперь применить к природным ассоциациям, если известны составы фаз и соотношения активность – состав. Следует отметить, что оцененный интервал неопределенности для $\Delta G_{P, T}^0$ равный ± 172 кал, эквивалентен очень небольшим ошибкам в температуре и давлении, $\pm 9^\circ\text{C}$ и ± 220 бар соответственно. Причина такого маленького интервала неопределенности состоит в том, что экспериментальные точки заключают кривую равновесия в очень узкие "вилки" ($\pm 10^\circ\text{C}$) при нескольких значениях давления. Фактическая ошибка в величине $\Delta G_{P, T}^0$ может быть, однако, несколько больше в связи с неточностями измерения температуры и давления в процессе опыта. В настоящем исследовании мы принимали, что давления и температуры в экспериментах Ньютона [92] и Беттчера [13] измерены точно, но на практике в этих измерениях всегда имеет место небольшая неопределенность. Существуют различные способы учета возможных экспериментальных погрешностей и один из них, определяющий максимальные вероятные ошибки, обсуждается в разделе 7.6.

7.5. Реакции с участием летучих

В литературе появилось большое количество различных способов получения термодинамических данных из опытов с участием летучих. Выбор наилучшего из этих способов зависит от того, каким дальнейшим целям служат эти данные. В простейшем случае получения термодинамических данных для определенной реакции и проведения лишь небольших температурных экстраполяций имеет смысл принимать $\Delta S_P = 0$ и использовать подход, описанный для твердофазных реакций. Если поставлена задача получения большого объема данных по теплотам образования, то в этом случае необходимо использовать все доступные данные по теплоемкостям, чтобы получить точные значения для стандартных условий 298 К и 1 бар.

Рассмотрим реакцию



которая была изучена Гринвудом [50]. Экспериментальные данные Гринвуде содержащие только одну хорошо определенную "вилку" (при 2 кбар, $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$), сведены в табл. 7.2.

При равновесии реакции (7.26) имеем

$$\mu_{\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{ант}} = 7\mu_{\text{MgSiO}_3}^{\text{энст}} + \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{кв}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{фл}}. \quad (7.27)$$

Принимая за стандартное состояние твердых компонентов чистые фазы при данных температуре и давлении, а за стандартное состояние воды – чистую H_2O при 1 бар и данной температуре, получаем

$$\begin{aligned} (\mu_{\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^0)_{P, T} &= 7(\mu_{\text{MgSiO}_3}^0)_{P, T} + (\mu_{\text{SiO}_2}^0)_{P, T} + \\ &+ (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0)_{1, T} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Т а б л и ц а 7.2

Экспериментальные данные по реакции
антофиллит \rightleftharpoons энстатит + кварц + H_2O [50]

P_{H_2O} — кбар	$T, ^\circ C$	Стабильная ассоциация
1,0	754	Энст + кв + H_2O (а)
2,0	760	Антофиллит (б)
2,0	770	Энст + кв + H_2O (в)
2,6	750	Антофиллит (г)
2,6	775	Энст + кв + H_2O (д)

Преобразуя уравнение (7.28), которое применимо к экспериментам Гринвуда, поскольку все фазы чистые, и имея в виду, что активность H_2O в однокомпонентном флюиде равна фугитивности H_2O , получим

$$\Delta G^0 = -RT \ln f_{H_2O} \quad (7.29)$$

и

$$\Delta H_{1 \text{ бар}, T}^0 - T \Delta S_T^0 + (P-1) \Delta V_{Tв}^0 = -RT \ln f_{H_2O} \quad (7.30)$$

Простая обработка этих данных включает допущение о постоянстве $\Delta H_{1 \text{ бар}}^0$ и ΔS^0 в интересующем температурном интервале и получение термодинамических данных способом, описанным уже для реакции гроссуляра — кварц, т.е.

$$\Delta H_{1 \text{ бар}}^0 - T \Delta S^0 > -RT \ln f_{H_2O} - (P-1) \Delta V_{Tв}^0 \quad (\text{стабильны реагенты}) \quad (7.31)$$

или

$$\Delta H_{1 \text{ бар}}^0 - T \Delta S^0 < -RT \ln f_{H_2O} - (P-1) \Delta V_{Tв}^0 \quad (\text{стабильны продукты}), \quad (7.32)$$

где

$$\Delta V_{Tв}^0 = -22,09 \text{ см}^3 = -0,528 \text{ кал/бар.}$$

Графическое решение уравнений (7.31) и (7.32) с использованием данных Бернема и др. [21] по соотношению $f_{H_2O} - P$ дает, как показал Гринвуд, исключительно широкий диапазон взаимно согласованных значений $\Delta H_{1 \text{ бар}}^0$ и ΔS^0 . Энтальпийный эффект может иметь любое значение свыше 10 ккал, а ΔS^0 — любое значение больше 25 э.е. Отсутствие ограничений по $\Delta H_{1 \text{ бар}}^0$ и ΔS^0 связано с тем, что Гринвудом была определена только одна точка температура — давление в узкой "вилке". Чтобы сузить диа-

пазон возможных значений ΔH_1^0 бар и ΔS^0 , необходимы две такие "вилки" или более.

При отсутствии надежного определения значений энтропии и энтальпии реакции (7.26) целесообразно как можно более точно установить ΔS^0 и вывести энтальпийный эффект реакции на основе этой величины. Такая процедура обычно дает хороший результат, потому что даже при отсутствии данных по энтропии твердых фаз, как правило, можно сделать приемлемую их оценку. Энтропии энстатита (клино-), кварца и всех модификаций H_2O приведены в справочнике Роби и Вальдбаума [108]. Энтропия антофиллита не была измерена, и ее следует оценить по окислам или по соответствующим простым силикатам. Первоначально энтропия (S_{298}^0) ант была подсчитана непосредственно по скислам ($7MgO + 8(SiO_2)_{кв} + (H_2O)_{лед}$) с поправкой на разницу в объемах окислов и силиката (уравнение (1.53)). Полученная величина составляла около 130 э.е. Однако вследствие сравнительно большой поправки на объем ($\Delta V = -15,4 \text{ см}^3$) неопределенность этой величины достаточно велика. Можно ожидать, что оценка энтропии на основе силикатов со структурой, близкой антофиллиту, должна дать более надежный результат. Для того чтобы произвести такую оценку, можно использовать данные по клиноэнстатиту (цепочечный силикат), кварцу и льду со следующим результатом:

$$7(S_{298}^0)_{клэн} + (S_{298}^0)_{кв} + (S_{298}^0)_{лед} = 134,1 \text{ э.е.}$$

С поправкой на объем

$$(S_{298}^0)_{ант} = 135,0 \text{ э.е.}$$

Энтропия антофиллита при 298,15 К оценивается в 135,0 э.е., что хорошо согласуется с величинами, принятыми Гринвудом [50] (136,6 э.е.) и Зеном [144] (133,62 э.е.). При 298 К энтропийный эффект реакции (7.26) со стандартным состоянием воды в виде пара при 1 бар составляет +33,5 э.е. Изменение энтропии при температурах экспериментов Гринвуда (приблизительно 1038 К) может быть получено интегрированием $(\Delta C_p/T)dT$ от 298 до 1038 К. Для клиноэнстатита (можно использовать данные по ортоэнстатиту), кварца и водяного пара энтропии при высоких температурах легко получить из таблиц Роби и Вальдбаума путем интерполяции значений 1000 и 1100 К. Для антрофиллита S_{1038}^0 была получена обычным путем по уравнению теплоемкости [11]:

$$(C_p)_{ант} = 199 + 34,1 \cdot 10^{-3} T - \frac{52,3 \cdot 10^5}{T^2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.} \quad (7.33)$$

Комбинирование этих данных дает для ΔS_{1038} величину +33,3 э.е. В этом случае изменение энтропии между 298 К и 1038 К исключительно мало; многие другие реакции дегидратации обнаруживают гораздо большие изменения ΔS^0 с температурой.

При условии, что ΔS^0 постоянна в данном температурном интервале и равна 33,3 э.е., значение ΔH_1^0 бар, полученное из экспериментов Гринвуда, должно лежать между +20 454 и +20 477 кал. При допущении $\Delta C_P = 0$ изменение свободной энергии в стандартном состоянии в реакции (7.26) определяется соотношением

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= 20\,465 - 33,3T + (P-1)0,528 = -RT \ln K \text{ кал} \\ &= (85\,626 - 139,3T + (P-1)2,209) = -RT \ln K \text{ Дж.} \end{aligned} \quad (7.34)$$

Уравнения вида (7.34) часто выражают через $\log_{10} K$, т.е.

$$\log_{10} K = \frac{-20\,465}{2,303RT} + \frac{33,3}{2,303R} + \frac{(P-1)0,528}{2,303RT} \quad (7.35)$$

или

$$\log_{10} K = \frac{4470}{T} + 7,28 + \frac{(P-1)0,1154}{T}. \quad (7.36)$$

Теперь можно использовать выражения (7.34), (7.35) или (7.36) для расчета равновесий с участием антофиллита, энстатита, кварца и водяного пара при условии, что рассматриваемые температуры будут не сильно отличаться от температур экспериментов Гринвуда. Ошибки, вызванные допущением постоянства ΔH_1^0 бар и ΔS^0 , будут более подробно обсуждаться ниже в этом разделе.

Чтобы получить данные по энтальпии и энтропии реакции (7.26), применимые в широком диапазоне температур, необходимо, конечно, учитывать теплоемкость твердых и флюидных фаз.

Теплоемкости энстатита (используются данные по клиноэнстатиту), кварца и H_2O (пара) при 1 бар имеют следующие величины.

$$\text{клиноэнстатит: } C_P = 24,55 + 4,74 \cdot 10^{-3}T - \frac{-6,28 \cdot 10^5}{T^2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\alpha\text{-кварц: } C_P = 11,22 + 8,2 \cdot 10^{-3}T - \frac{-2,7 \cdot 10^5}{T^2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \quad (7.37)$$

$$\beta\text{-кварц: } C_P = 14,41 + 1,94 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

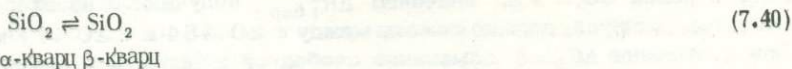
$$H_2O \text{ (пар): } C_P = 7,30 + 2,46 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Эти данные дают следующие значения ΔC_P для реакции (7.26):

$$\text{поле } \alpha\text{-кварца: } \Delta C_P^{\alpha\text{-кв}} = -8,63 + 9,74 \cdot 10^{-3}T + \frac{5,64 \cdot 10^{-5}}{T^2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \quad (7.38)$$

$$\text{поле } \beta\text{-кварца: } \Delta C_P^{\beta\text{-кв}} = -5,44 + 3,48 \cdot 10^{-3}T + \frac{8,34 \cdot 10^{-5}}{T^2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (7.39)$$

С учетом энтальпии и энтропии реакции



(температура равновесия при 1 бар = 838 К, стандартное состояние $\Delta H_{1 \text{ бар}, 848}^0 = 0,29$ ккал, $\Delta S^0 = 0,34$ э.е.) изменение свободной энергии реакции (7.26) при 1 бар и T определяется соотношением (в поле α -кварца)

$$\Delta G_{1, T}^0 = \Delta H_{1 \text{ бар}, 298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^{\alpha\text{-кв}} dT - T(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta S_P^{\alpha\text{-кв}}}{T} dT) \text{ кал.} \quad (7.41)$$

То же для поля β -кварца:

$$\Delta G_{1, T}^0 = \Delta H_{1 \text{ бар}, 298}^0 + \int_{298}^{848} \Delta C_P^{\alpha\text{-кв}} dT + 290 + \int_{848}^T \Delta C_P^{\beta\text{-кв}} dT - T(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{848} \frac{\Delta C_P^{\alpha\text{-кв}}}{T} dT + 0,34 + \int_{848}^T \frac{\Delta C_P^{\beta\text{-кв}}}{T} dT) \text{ кал.} \quad (7.42)$$

Поскольку все эксперименты Гринвуда были выполнены в поле β -кварца, для вывода величины $\Delta H_{1, 298}^0$ может быть использовано только уравнение (7.42). Левые части неравенств (7.31) и (7.32) отвечают $\Delta G_{1, T}^0$, так что эти эксперименты можно использовать для определения области возможных значений $\Delta G_{1, T}^0$ при температурах эксперимента. Следовательно, с помощью уравнения (7.42) можно вывести возможные значения $\Delta H_{1, 298}^0$. Применяя неравенства (7.31) и (7.32) и уравнение (7.42) к результатам опытов, сведенных в табл. 7.2, получаем следующие значения $\Delta G_{1, T}^0$ и соответствующие неравенства для $\Delta H_{1, 298}^0$:

(а) $\Delta G_{1, 1027}^0 < -13\,148$ кал	$\Delta H_{1, 298}^0 < 21\,296$ кал
(б) $\Delta G_{1, 1033}^0 > -13\,945$ "	$\Delta H_{1, 298}^0 > 20\,704$ "
(в) $\Delta G_{1, 1043}^0 > -14\,117$ "	$\Delta H_{1, 298}^0 < 20\,842$ "
(г) $\Delta G_{1, 1023}^0 < -13\,965$ "	$\Delta H_{1, 298}^0 > 20\,351$ "
(д) $\Delta G_{1, 1048}^0 < -14\,421$ "	$\Delta H_{1, 298}^0 < 20\,731$ "

(Опыты обозначены теми же буквами, что и в табл. 7.2)

Область значений $\Delta H_{1, 298}^0$, согласующаяся с экспериментальными данными, ограничивается $20\,717 \pm 14$ кал ($86\,680 \pm 59$ Дж). Рассчитывать энтальпик по уравнению (7.42) вручную исключительно трудно, однако сравнительно просто составить машинную программу для вывода термодинамических данных с помощью такого подхода. Выделенная выше величина $\Delta H_{1, 298}^0$ реакции (7.26) теперь может быть снова подставлена в уравнение (7.42) для расчета $\Delta G_{1, T}^0$, следовательно, равновесий при любом давлении и температуре с использованием стандартных состояний при 1 бар и T для H_2O и P бар и T для твердых фаз:

$$\Delta G_{1,T}^0 + (P-1)\Delta V_{TB}^0 = -RT \ln K. \quad (7.43)$$

Вне области температур эксперимента учет функций теплоемкости твердых и флюидных фаз обеспечивает большую точность оценки $\Delta G_{1,T}^0$ по сравнению с допущением постоянства C_p . В отдельных случаях эта дополнительная точность может оказаться необходимой, и перед выбором метода оценки целесообразно ознакомиться с величинами ошибок, происходящих из других источников, помимо термодинамических данных. Если, например, о соотношениях активности — состав сложных фаз известно мало, то ошибка, вызванная допущением $\Delta C_p = 0$, может быть гораздо меньше, чем возможные ошибки в активностях компонентов. В этом случае следует воспользоваться уравнениями (7.34) — (7.36). Интересно отметить, что для реакции (7.26) экстраполяция данных по свободной энергии от 1038 до 298 К при допущении $\Delta C_p = 0$ вызывает ошибку в определении $\Delta G_{1,298}^0$ всего лишь в 200 кал или менее чем в 6°C при оценке равновесной температуры. Ясно, что в этом случае для петрологических расчетов целесообразно выбрать простой подход.

Если известна величина $\Delta H_{1,298}^0$ для реакции (7.26), то теплота образования любой фазы из слагающих ее элементов может быть определена при условии, что для остальных фаз эта величина известна. По аналогии с уравнением (7.10) имеем

$$\Delta H_{1,298}^0 = 7(H_f^0)_{\text{энст}} + (H_f^0)_{\text{кв}} + (H_f^0)_{\text{пар}} - (H_f^0)_{\text{ант}} = 20\,717 \text{ кал} \quad (7.44) \\ (86\,680 \text{ Дж}).$$

Исходя из значений H_f^0 (клино-) энстатита, кварца и водяного пара, приведенных Роби и Вальдбаумом [108], определяем энтальпию образования антофиллита из составляющих его элементов:

$$(H_f^0)_{\text{ант}, 298, 1} = 7(-370.140) - 217\,650 - 57\,796 - 20\,717 = \\ = -2\,887\,143 \text{ кал/моль} \quad (-12\,079,8 \text{ кДж/моль}). \quad (7.45)$$

(Заметьте, что, следуя Зену [144], мы пренебрегаем неизвестной энтальпией орто-клино перехода в энстатите).

Несколько иной подход в получении данных по энтальпии и свободной энергии образования по реакциям дегидратации [42] с помощью функции $G_{H_2O}^*$:

$$(G_{f, H_2O})_{1,T} + \int_1^P dV_{H_2O} dP = C_{H_2O}^*. \quad (7.46)$$

В уравнении (7.46) величина $(G_{f, H_2O})_{1,T}$ представляет свободную энергию образования пара из водорода и кислорода при 1 бар и T. Фишер и Зен сочетают функцию $G_{H_2O}^*$ (которую они протабулировали) с допущением, что различия между энтропиями образования твердых

фаз из элементов постоянной. В этом случае

$$\Delta S_{f, \text{пар}} = 7S_{f, \text{энст}} + S_{f, \text{кв}} - S_{f, \text{ант}} = \text{const.}, \quad (7.47)$$

что дает для любых P и T

$$\begin{aligned} (\Delta G^0)_{P, T} = & 7(G_{f, \text{энст}})_{1, 298} + (G_{f, \text{кв}})_{1, 298} - (G_{f, \text{ант}})_{1, 298} + \\ & + (P - 1) \Delta V_{\text{ТВ}} + (T - 298) \Delta S_{f, \text{ТВ}} + G_{\text{H}_2\text{O}}^* \end{aligned} \quad (7.48)$$

Теперь можно найти свободную энергию образования (а отсюда и энтальпию образования) при 1 бар, 298 К любой из трех фаз (энстатит, кварц и антофиллит), если для остальных фаз эти величины известны:

$$(G_f)_{1, 298} = (H_f)_{1, 298} - 298 S_f. \quad (7.49)$$

Пользуясь табличными величинами H_f и S_f , читатель должен выяснить, какие допущения (если таковые имеются) сделаны при выводе этих величин. Чтобы получить правильные значения $(\Delta G^0)_{P, T}$, необходимо пользоваться тем же набором допущений ($\Delta C_P = 0$, $\Delta S_{f, \text{ТВ}} = \text{const.}$ и т.д.), который был принят авторами при получении этих данных.

7.6. Ошибки эксперимента

При обсуждении процедуры извлечения термодинамических данных из экспериментальных подразумевалось, что давления и температуры, задаваемые в эксперименте, всегда правильны. Реально же при измерении давлений и температур в эксперименте всегда существуют определенные неточности, и необходимо рассмотреть, как они влияют на возможные ошибки при выводе термодинамических данных.

Осторожные приближенные оценки неопределенностей по температуре и давлению, свойственные различным типам обычно используемых экспериментальных установок, приведены в табл. 7.3. Как

Т а б л и ц а 7.3

Приближенная оценка неопределенностей по давлению и температуре в экспериментах

Тип установки	Неопределенность по давлению	Неопределенность по температуре
Гидротермальная с холодным затвором	$\pm 1\%$	$\pm 5^\circ\text{C}$
С внутренним нагревом	$\pm 1\%$	$\pm 5 - 10^\circ\text{C}$
Твердофазная типа цилиндр — поршень	$\pm 0,5 - 1$ кбар	$\pm 10 - 15^\circ\text{C}$

можно видеть, возможные ошибки по давлению (заимствовано у Гордона [48]) гораздо меньше, когда давление передается гидростатически через флюидную среду (гидротермальные установки и установки с внутренним нагревом), чем в тех установках, где передающей давление средой служит пластичная твердая масса. Неопределенности по температуре зависят, конечно, от величины температурных градиентов используемых установок. Наименьшие температурные градиенты и наибольшая точность измерения температуры обычно свойственны установкам с холодным затвором и внешним нагревом.

Хорошо разработанного метода для совмещения неопределенностей условий эксперимента с неопределенностями взаимно согласованных величин $\Delta H_{1 \text{ бар}, T}^0$ и ΔS_T^0 не имеется. Точность этого подхода зависит от того, требуется ли установить вероятную ошибку в расчете давлений и температур или максимально возможную ошибку. Если желательно оценить вероятную ошибку, то, по-видимому, целесообразно воспользоваться областью значений ΔH^0 и ΔS^0 , выведенных исходя из представления о точности измеренных в эксперименте давлений и температур. Если же требуется установить максимальную ошибку, то применяется процедура, использованная Гордоном [48]. Метод Гордона состоит в принятии допущения, что *реальные* давления и температуры любого опыта, в противоположность измеренным величинам, соответствуют давлениям и температурам, наиболее удаленным от линии равновесия, согласующейся с неопределенностями эксперимента. Это показано на рис. 7.4 для некоторой реакции $A \rightleftharpoons B$. Точки, использованные для расчета области взаимно согласованных значений энтальпии и энтропии, располагаются в наиболее удаленных от линии равновесия углах прямоугольников неопределенности. Этот подход дает максимально широкую область взаимно согласованных величин $\Delta H_{1 \text{ бар}, T}^0$ и ΔS_T^0 .

При попытках вывести термодинамические данные из экспери-

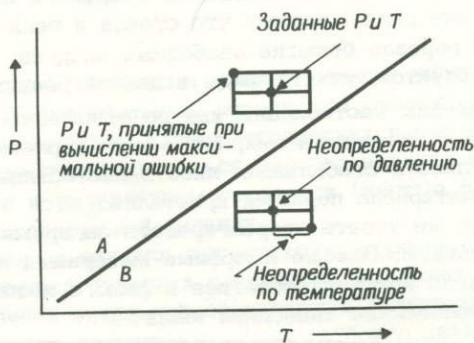


Рис. 7.4. Сравнение заданных в эксперименте давлений и температур с принятыми для вычисления максимальной ошибки.

4. Для каждого из опытов, составляющих "вилку", должна быть показана достаточная степень протекания реакции. Экспериментаторы обычно определяют направление реакции посредством сочетания оптических и, если степень реакции мала, рентгенометрических методов. Если направление реакции определяется по относительным высотам пиков на рентгеновских дифрактограммах, должны наблюдаться большие (порядка 40%) изменения относительных высот пиков реагентов и продуктов, потому что небольшие вариации в приготовлении, измельчении и установке образцов могут оказывать существенное влияние на относительные высоты пиков.

5. Вообще рекомендуется иметь как можно более тонко измельченный исходный материал, так как чем больше площадь поверхности реагентов, тем быстрее протекает реакция. Было показано, однако, что если энтропийный и объемный эффекты реакции малы, то слишком тонкое измельчение может сдвинуть видимое положение линии равновесия [93]. Это происходит от того, что с ростом отношения площади поверхности к объему (с уменьшением размера зерна) увеличивается молярная свободная энергия фаз, а, кроме того, еще и потому, что дробление вызывает в твердых веществах образование дислокаций, также увеличивающих их свободные энергии. Хотя абсолютная величина влияния дробления на свободную энергию реакции составляет, по-видимому, порядка нескольких десятков калорий, при малых ΔS и ΔV может произойти значительный сдвиг линии равновесия на $P - T$ -диаграмме.

Наборы экспериментальных данных должны в идеале удовлетворять всем этим пяти критериям. На практике, конечно, это случается не так часто, и необходимо оценивать достоверность отдельных экспериментов, принимая во внимание степень приближения их к идеалу. Авторы надеются, что этот раздел поможет читателю выработать обоснованные суждения об относительной ценности внешне не согласованных данных.

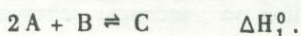
Выводы

1. Энтальпии и свободные энергии многих чистых фаз, представляющих интерес для геологии, определены относительно составляющих их элементов путем калориметрических измерений. Эти данные могут в принципе использоваться для определения измерения свободной энергии в стандартном состоянии (чистые фазы при P бар и T) любой интересующей реакции.

2. В некоторых случаях существует внутренняя несогласованность в наборах калориметрических данных, возникающая вследствие ошибок в определении энтальпий стандартных (эталонных) соединений. Несогласованность величины H_f для гидрата $Al(OH)_3$ и H_f для $\alpha-Al_2O_3$ вызвала значительные затруднения.

3. Другой подход к определению свободной энергии в стандартном состоянии заключается в получении ее непосредственно из ре-

зультатов эксперимента при двустороннем приближении к линии равновесия интересующей реакции, например



Опыты, в которых наблюдалось образование чистой фазы С из чистых фаз А и В, отвечают условию (принимая за стандартное состояние чистые компоненты при данных Р и Т):

$$\Delta C_{P,T} = 0;$$

$$\Delta G_{P,T}^0 = \Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 + \int_1^P \Delta V^0 dP < 0.$$

Если по отношению к С стабильны реагенты А и В, имеем

$$\Delta G_{P,T}^0 = \Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 + \int_1^P \Delta V^0 dP > 0.$$

Нахождение неравенств такого типа для опытов с каждой стороны линии равновесия позволяет определить области значений $\Delta H_{1,T}^0$ и ΔS_T^0 , согласованных с экспериментальными данными. Принимая, что $\Delta V_{ТВ}^0$ постоянно, имеем

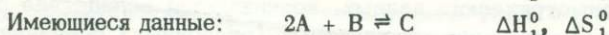
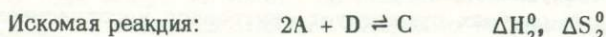
$$\int_1^P \Delta V^0 dP = (P-1)\Delta V^0,$$

и для твердофазной реакции

$$\Delta G_{P,T}^0 = \Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 + (P-1)\Delta V^0 < 0.$$

Этот подход может быть распространен на реакции с участием флюидов с использованием для флюидных компонентов стандартного состояния, например, при 1 бар и Т. Для твердофазных реакций целесообразно принимать $\Delta C_P = 0$; при таком допущении можно исследовать также реакции с флюидными фазами в небольших температурных интервалах, но если требуется проводить значительные температурные экстраполяции, необходимо учитывать изменение теплоемкости.

4. Если по интересующей реакции отсутствуют экспериментальные данные, то для получения необходимых данных по энтальпии и энтропии можно комбинировать данные по близким реакциям, например:



$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_3^0; \quad \Delta S_2^0 = \Delta S_1^0 - \Delta S_3^0$$

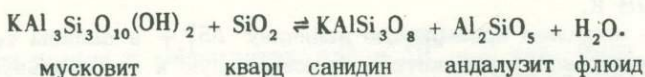
5. Зная выведенный из экспериментальных данных энтальпийный эффект, можно получить теплоту образования любой из фаз, участвующих в реакции, если для остальных фаз она известна, например

$$(\Delta H_f^0)_T = (H_T^C - H_T^B - 2H_T^A) = (H_f^C)_T - (H_f^B)_T - 2(H_f^A)_T.$$

6. Если между различными наборами экспериментальных данных по одной и той же (номинально) реакции существуют разногласия, необходимо выяснить, какой из них следует считать наиболее правильным. Соответствующие критерии были описаны в разделе 7.6.

Задачи к главе 7

1. (а) Чаттерджи и Иоханнес [25] изучили реакцию:



Были получены следующие результаты:

	$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$, кбар	T , °C	$f_{\text{H}_2\text{O}}$, бар	Результат
(1)	0,5	560	368	Растут кпш + анд
(2)	0,5	540	355	Нет реакции
(3)	0,5	520	339	Растут муск + кв
(4)	1,0	570	584	Растут кпш + анд
(5)	1,0	550	550	Растут муск + кв
(6)	2,0	605	1062	Растут кпш + анд
(7)	2,0	595	1030	Нет реакции
(8)	2,0	590	1014	Растут муск + кв
(9)	3,0	640	1722	Растут кпш + анд
(10)	3,0	630	1676	Нет реакции
(11)	3,0	620	1628	Растут муск + кв
(12)	4,0	670	2613	Растут кпш + анд
(13)	4,0	660	2551	Растут муск + кв
(14)	5,0	705	3849	Растут кпш + анд
(15)	5,0	690	3727	Растут муск + кв

За стандартное состояние для воды принята чистая H_2O при 1 бар и $T^\circ\text{C}$. Спределить область взаимно согласованных величин ΔS_T^0 и $\Delta H_{1,T}^0$, принимая давления и температуры опытов измеренными точно, а $\Delta C_p = 0$ в данном температурном диапазоне, и

$$\Delta V_{\text{TB}}^0 = -2,82 \text{ см}^3 = -0,0674 \text{ кал/бар (принять постоянным)}.$$

(6) Третий закон энтропии в э.е. [108].

	H ₂ O (пар)	Санидин	Андалузит	Кварц	Мусковит
S ₁ бар, 298	45,10 (0,01)	56,94 (1,0)	22,28 (0,1)	9,88 (0,02)	69,00 (0,1)
S ₁ бар, 800	53,46	118,05	60,08	23,76	166,24
S ₁ бар, 900	54,57	126,76	65,39	26,09	179,91
S ₁ бар, 1000	55,59	134,66	70,23	27,80	192,52

T выражено в К. Числа в скобках означают неопределенность энтропии при 298 К.

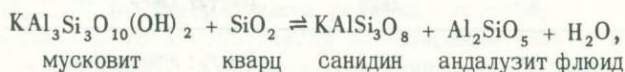
Подобрать наиболее приемлемую величину $\Delta S_{1,T}^0$ в данном температурном интервале и рассчитать максимальную и минимальную величины $\Delta H_{1,T}^0$, согласованные с этим изменением энтропии.

2. Рассчитать теплоту образования мусковита при 298 К, 1 бар ($H_{f,298}^{\text{муск}}$), используя $\Delta H_{1,T}^0$ (выведенный в задаче 1 (6)) и следующие данные Роби и Вальдбаума [108]:

	(H _f) _{1,298} кал/моль	(H ₉₀₀ - H ₂₉₈), кал
Кварц	-217 650	9 300
Мусковит	-	62 529
Санидин	-944 378	39 400
Андалузит	-619 390	24 320
Пар	- 57 796	5 240

Решения задач к главе 7

1. Пренебрегая теми опытами по реакции



в которых реакция не наблюдалась - номера (2), (7) и (10), - и принимая ΔV_{TB}^0 постоянным и $\Delta C_p = 0$, получаем соответствующие выражения:

$$\Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 < -RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}} - (P-1)\Delta V_{\text{TB}}^0,$$

(стабильны санидин и андалузит)

$$\Delta H_{1,T}^0 - T\Delta S_T^0 > -RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}} - (P-1)\Delta V_{\text{TB}}^0.$$

(стабильны мусковит и кварц)

Подставляя конкретные величины T , P , $\Delta V_{T,P}^0$ и f_{H_2O} , получаем:

- (1) $H_{1,T}^0 - 833\Delta S_T^0 < - 9 745$ кал
- (3) $H_{1,T}^0 - 793\Delta S_T^0 > - 9 146$ кал
- (4) $H_{1,T}^0 - 843\Delta S_T^0 < - 10 603$ кал
- (5) $H_{1,T}^0 - 823\Delta S_T^0 > - 10 252$ кал
- (6) $H_{1,T}^0 - 878\Delta S_T^0 < - 12 021$ кал
- (8) $H_{1,T}^0 - 863\Delta S_T^0 > - 11 734$ кал
- (9) $H_{1,T}^0 - 913\Delta S_T^0 < - 13 316$ кал
- (11) $H_{1,T}^0 - 393\Delta S_T^0 > - 12 290$ кал
- (12) $H_{1,T}^0 - 943\Delta S_T^0 < - 14 473$ кал
- (13) $H_{1,T}^0 - 933\Delta S_T^0 > - 14 272$ кал
- (14) $H_{1,T}^0 - 978\Delta S_T^0 < - 15 706$ кал
- (15) $H_{1,T}^0 - 963\Delta S_T^0 > - 15 398$ кал

Строя график в координатах $\Delta S_T^0 - \Delta H_{1,T}^0$, как было показано раньше, получаем приближенный интервал взаимно согласованных значений этих функций:

$$\Delta S_T^0 = + 35 \text{ до } + 40 \text{ э.е.},$$

$$\Delta H_{1,T}^0 = + 18 \text{ до } + 23 \text{ ккал.}$$

"Наилучшая" величина ΔS^0 , соответствующая самой широкой части поля согласованных значений $\Delta H_{1,T}^0$, составляет около + 37,5 э.е. Эта цифра несколько ниже вычисленной по таблицам Роби и Вальдбаума (41,59 э.е. при 800 К и 40,16 э.е. при 1000 К; правда, обе эти величины основаны на допущении полной разупорядоченности Al-Si в санидине). Поскольку Чаттерджи и Иоханнес обнаружили некоторую упорядоченность Al-Si в санидине - продукте реакции, ΔS_T^0 реально изучавшейся ими реакции должна быть, по-видимому, несколько меньше, чем рассчитанная по Роби и Вальдбауму.

Принимая $\Delta S_T^0 = + 38,0$ э.е., получаем для $\Delta H_{1,T}^0$ значения 21 196 кал $< H_{1,T}^0 < 21 343$ кал. Если принять $\Delta S^0 = + 37,0$ э.е., получаем несколько меньшие значения $\Delta H_{1,T}^0$, а именно 20 249 кал $< H_{1,T}^0 < 20 418$ кал.

2. Реакция (1) имеет энтальпийный эффект, определяемый при 1 бар и любой температуре соотношением

$$\Delta H_{1,T}^0 = (H_{\text{анд}}^0)_{1,T} + (H_{\text{са}}^0)_{1,T} + (H_{\text{пар}}^0)_{1,T} - (H_{\text{муск}}^0)_{1,T} - (H_{\text{кв}}^0)_{1,T}.$$

Температура 900 К приходится приблизительно на середину экспериментального температурного диапазона, исследованного Чаттерджи и Иоханнесом, так что $\Delta H_{1,298}^0$ может быть получена из $\Delta H_{1,900}^0$ при использовании заданных величин $(H_{900} - H_{298})$:

$$\Delta H_{900}^0 - \Delta H_{1,298}^0 = (H_{900} - H_{298})_{\text{анд}} + (H_{900} - H_{298})_{\text{са}} +$$

$$+ (H_{900} - H_{298})_{\text{пар}} - (H_{900} - H_{298})_{\text{муск}} -$$

$$- (H_{900} - H_{298})_{\text{кв}} = -2860 \text{ кал};$$

$$\Delta H_{1, 298}^0 = \Delta H_{1, 900}^0 + 2860 \text{ кал.}$$

Используя, например, величину $\Delta H_{1, T}^0$, выведенную исходя из принятого значения $\Delta S_T^0 = + 38,0$ э.е., получаем

$$\Delta H_{1, 298}^0 = 21\,270 + 2860 = 24\,130 \text{ кал.}$$

Величина $\Delta H_{1, 298}^0$ может быть получена также из энтальпии образования следующим образом:

$$\Delta H_{1, 298}^0 = (H_f^{\text{анд}})_{1, 298} + (H_f^{\text{са}})_{1, 298} + (H_f^{\text{пар}})_{1, 298} -$$

$$- (H_f^{\text{муск}})_{1, 298} - (H_f^{\text{кв}})_{1, 298}.$$

Подставляя значения $\Delta H_{1, 298}^0$ и все H_f , кроме мусковита, имеем:

$$24\,130 = -619\,390 - 944\,378 - 57\,796 - (H_f^{\text{муск}})_{1, 298} + 217\,650 \text{ кал.}$$

$$(H_f^{\text{муск}})_{1, 298} = \underline{-1\,428\,044 \text{ кал.}}$$

Надо отметить, что полученная величина $(H_f^{\text{муск}})_{1, 298}$ не согласуется со всеми данными по энтропии Роби и Вальдбаума, поскольку она выведена при допущении $\Delta S_T^0 = + 38,0$ э.е. при 900 К.

Приложение

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ

1. Введение

Если химический потенциал компонента i в чистой фазе j при некотором давлении P^0 и температуре T известен, то можно рассчитать μ_i^j для любого другого давления P и той же температуре T по уравнению

$$(\mu_i^j)_{P, T} = (G_j)_{P, T} = (G_j)_{P^0, T} + \int_{P^0}^P V_j dP. \quad (A.1)$$

Если фаза j — твердая, то V_j часто можно принять независимым от давления, так что интегрирование (A.1) дает

$$(\mu_i^j) = (G_j)_{P, T} = (G_j)_{1, T} + (P - P^0) V_j. \quad (A.2)$$

Если же эта фаза представляет реальный газ, то V_j является сложной функцией давления и интегрирование уравнения (A.1) обычно довольно сложно. Для многих геологически интересных газов, однако, нет необходимости самому выполнять это интегрирование, так как существуют справочные таблицы. Эти данные получены из измерений соотношений давление — объем — температура (PVT) чистых газов и обычно представлены в виде фугитивности f_i или коэффициента фугитивности Γ_i . Фугитивность f_i чистого газа i при давлении P определяется соотношением

$$RT \ln f_i = RT \ln P + \int_0^P (V_i - V_P) dP, \quad (A.3)$$

где V_i — мольный объем чистого газа, а V_P — мольный объем идеального газа при тех же условиях (RT/P). Из уравнения (A.3) очевидно, что если газ идеальный, то получаем результат, приведенный в главе 2:

$$RT \ln f_i = RT \ln P.$$

Если V_i отличается от объема идеального газа, то f_i не равно P . В этом случае необходимо ввести коэффициент фугитивности Γ_i ,

определяемый соотношением

$$f_i = P_i \Gamma_i. \quad (\text{A.4})$$

Сравнение уравнений (A.4) и (A.3) дает

$$RT \ln \Gamma_i = \int_0^P (V_i - V_P) dP. \quad (\text{A.5})$$

Интеграл в правой части уравнения (A.1) $[(\mu_i^j)_{P,T} - (\mu_i^j)_{P^0,T}]$ может быть выражен через f_i и f_i^0 следующим образом:

$$RT \ln f_i - RT \ln f_i^0 = RT \ln P - RT \ln P^0 + \int_0^P (V_i - V_P) dP - \int_0^{P^0} (V_i - V_P) dP. \quad (\text{A.6})$$

Преобразуя уравнение и группируя члены в V_i и V_P , получаем

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \ln \frac{P}{P^0} + \int_P^{P^0} V_P dP + \int_0^P V_i dP. \quad (\text{A.7})$$

Подстановка $V_P = RT/P$ и интегрирование второго члена в правой части уравнения (A.7) дает

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \ln \frac{P^0}{P} + \int_0^P V_i dP, \quad (\text{A.8})$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \int_0^P V_i dP.$$

Таким образом, интеграл в правой части уравнения (A.1) может быть получен из таблиц фугитивности в зависимости от давления и температуры. Поскольку фугитивность связана с давлением (уравнение (A.4)), выражение (A.8) принимает форму

$$RT \ln \frac{P \Gamma_i}{P^0 \Gamma_i^0} = \int_0^P V_i dP. \quad (\text{A.9})$$

При очень низких давлениях межмолекулярные силы малы вследствие больших средних межмолекулярных расстояний. Таким образом, при низких давлениях поведение реального газа приближается к таковому идеального (в последнем отсутствуют межмолекулярные взаимодействия) и V_i приближается к V_P . Если, следовательно, стандартные термодинамические данные берутся при очень низких давлениях, коэффициент фугитивности для i в стандартном состоянии Γ_i^0 может быть принят равным 1,0.

2. H₂O

Бернем и др. [21] вычислили интегралы в правой части уравнения (А.9) для H₂O используя стандартное давление в 0,01 бар. По этим интегралам были составлены таблицы фугитивности и коэффициентов фугитивности при P и T от 100 до 10 000 бар и от 20 до 1000°C соответственно. Эти таблицы основаны на допущении, что при давлении в 0,01 бар вода ведет себя как идеальный газ. Фугитивность, приведенная в табл. 5 их работы, следовательно, представляет собой

$$f_{\text{H}_2\text{O}}^* = \frac{P \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^P}{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{0,01}} .$$

При допущении, что $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{0,01} = 1,0$, табулированные ими величины $f_{\text{H}_2\text{O}}^*$ равны $f_{\text{H}_2\text{O}}$. Подобным же образом коэффициенты фугитивности, приведенные в табл. 6 работы Бернема и др. [21], представляют собой

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^* = \frac{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^P}{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{0,01}} .$$

Так как допущение $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{0,01} = 1,0$ приемлемо для всех геологических задач, фугитивности и коэффициенты фугитивности, выведенные Бернемом и др., могут непосредственно применяться для $f_{\text{H}_2\text{O}}^P$ и $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^P$.

3. Расчет $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^P$ по данным Бернема и др. [21]

Данные по свободной энергии и энтальпии, полученные Бернемом с сотрудниками, выведены ими на основе необычного для H₂O стандартного состояния (см. стр. 7-15 их работы), которое не может непосредственно использоваться в сочетании с энтальпиями образования из элементов при 1 атм, приведенными в справочнике Роби и Вальдбаума [108]. Авторы полагают, что удобнее всего брать табличные данные по энтальпиям образования по Роби и Вальдбауму и экстраполировать их на более высокие давления, пользуясь данными по фугитивности Бернема и др. или Хельгесона и Киркхана [58] (табл. А.1).

Следует отметить, что данные по свободной энергии и энтальпии, приведенные Роби и Вальдбаумом, относятся к 1 атм (1,01325 бар), а не к 1 бар. Чтобы привести их к стандартному состоянию при 1 бар, необходимо ввести следующую поправку:

$$(G_f)_{1, \text{бар}, T} = (G_f)_{1 \text{ атм}, T} + 0,01308 T \text{ кал}$$

(во многих случаях этот дополнительный член пренебрежимо мал).

Т а б л и ц а А.1

Величины $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ (по Хельгесону и Киркхаму [58]).

Т°, С	Р, кбар									
	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
200	0,0366	0,0236	0,019	0,020	0,024	0,030	0,038	0,050	0,066	0,089
250	0,0859	0,0546	0,043	0,045	0,051	0,062	0,077	0,097	0,125	0,162
300	0,1659	0,1050	0,082	0,083	0,092	0,109	0,132	0,163	0,205	0,259
350	0,2763	0,1752	0,135	0,135	0,148	0,171	0,203	0,246	0,303	0,375
400	0,4083	0,2622	0,202	0,199	0,216	0,245	0,287	0,343	0,414	0,504
450	0,5416	0,3594	0,278	0,273	0,293	0,329	0,380	0,447	0,533	0,640
500	0,6481	0,4589	0,361	0,353	0,376	0,418	0,478	0,556	0,654	0,776
550	0,7259	0,5528	0,445	0,435	0,461	0,510	0,577	0,665	0,775	0,909
600	0,7848	0,6358	0,527	0,517	0,546	0,600	0,675	0,771	0,890	1,034
650	0,8297	0,7057	0,603	0,595	0,628	0,686	0,767	0,870	0,997	1,150
700	0,8646	0,7633	0,673	0,668	0,704	0,767	0,853	0,962	1,095	1,254
800	0,9137	0,8487	0,789	0,795	0,839	0,910	1,004	1,122	1,263	1,429

Стандартное состояние – идеальный газ при 1 бар.

Если известен $(\mu_{\text{H}_2\text{O}})_{1, T}$ чистого водяного пара, то при любом другом давлении P его химический потенциал очень просто получить из выражения

$$(\mu_{\text{H}_2\text{O}})_{P, T} = (\mu_{\text{H}_2\text{O}})_{1, T} + RT \ln \left(\frac{P \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^P}{1 \cdot \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{1 \text{ бар}}} \right), \quad (\text{A.10})$$

где $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^P$ взято у Бернема и др. или у Хельгесона и Киркхама. Поскольку данные Роби и Вальдбаума относятся к *гипотетическому* состоянию идеального газа H_2O при 1 атм, то член $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{1 \text{ атм}}$ (или $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{1 \text{ бар}}$ при использовании их данных по определению равен 1,0. Отсюда можно рассчитать $(\mu_{\text{H}_2\text{O}})_{P, T}$.

Активность чистой H_2O при P бар и T , используя стандартное состояние в виде гипотетического идеального газа при 1 бар, определяется соотношением

$$(\mu_{\text{H}_2\text{O}})_{P, T} = (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0)_{1, T} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}},$$

где

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^P}{1,1} = P \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^P.$$

Если компонент H_2O присутствует в смешанном флюиде с мольной долей воды $X_{\text{H}_2\text{O}}$ и если смесимость газов идеальна (гл. 3), то активность относительно стандартного состояния идеального газа при 1 бар выражается как

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = P \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^P X_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Если не принимать во внимание очень низких температур ($< 200^\circ\text{C}$), реальные термодинамические свойства газа H_2O при 1 бар практически те же, что и у гипотетического газа, свойства которого табулированы Роби и Вальдбаумом.

4. Другие газы

Для CO_2 коэффициенты фугитивности были рассчитаны при давлениях 500 – 10 000 атм Мельником [86] и при 500 – 3000 бар Скиппеном [124] (табл. А.2). Скиппен приводит также данные для CO и CH_4 при низких давлениях. Для расчета μ_i при высоких давлениях эти коэффициенты фугитивности можно использовать в сочетании с данными таблиц Роби и Вальдбаума или JANAF [66]. Коэффициенты фугитивности водорода при давлениях до 3 кбар и температурах от 0 до 1000°C определены Шоу и Уонесом [122].

Помимо экспериментов с H_2O , по PVT-соотношениям газов при

Т а б л и ц а А.2

Величины Γ_{CO_2} (по Мельнику [86]).

Т, К												
Р, атм	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
500	0,57	0,85	1,02	1,11	1,15	1,17	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
1 000	0,63	0,95	1,16	1,28	1,34	1,37	1,38	1,38	1,37	1,37	1,37	1,37
1 500	0,82	1,20	1,44	1,56	1,62	1,62	1,62	1,59	1,59	1,57	1,55	1,53
2 000	1,16	1,60	1,85	1,95	2,00	1,95	1,91	1,86	1,82	1,78	1,76	1,71
3 000	2,46	3,00	3,18	3,15	2,95	2,08	2,46	2,34	2,29	2,19	2,09	2,04
4 000	5,49	5,60	5,60	5,18	4,67	3,89	3,55	3,31	3,16	2,95	2,75	2,63
5 000	12,5	11,3	9,88	8,52	6,92	5,75	5,01	4,57	4,27	3,89	3,63	3,39
6 000	28,4	22,1	17,4	13,9	10,5	8,32	7,24	6,31	5,75	5,13	4,68	4,27
7 000	64,2	42,7	30,2	22,4	16,2	12,6	10,5	8,91	7,94	6,92	6,17	5,50
8 000	143	81,4	51,8	35,7	24,6	18,6	15,1	12,6	10,7	9,12	7,94	7,08
9 000	319	154	88,1	56,3	38,0	28,8	22,4	17,8	14,8	12,3	10,5	9,33
10 000	703	289	148	80,3	56,2	41,7	31,6	24,6	20,0	16,2	13,5	11,8

Давления даны в атмосферах. Выведено по уравнениям (А.3) и (А.4). При использовании данных Роби и Вальдбаума $\Gamma_{\text{CO}_2}^{\text{бар}} = 1$.

давлениях свыше 3 кбар существует мало работ. Можно, однако, оценить коэффициенты фугитивности неидеальных газов при высоких давлениях, пользуясь принципом соответственных состояний.

Считается, что свойства всех реальных газов представляют собой сходные функции давления и температуры, если эти свойства рассчитаны относительно критического давления, критической температуры и критического объема газа. Эти величины — приведенное давление P_r , приведенная температура T_r и приведенный объем V_r — неидеального газа определяются следующим образом:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (P_c \text{ — критическое давление}),$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (T_c \text{ — критическая температура}),$$

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (V_c \text{ — критический объем}).$$

Мельник [86] вывел зависимости $\lg \Gamma_i$ от P/P_c при различных значениях T/T_c для многих реальных газов. Были обнаружены исключительно хорошие корреляции (см. [94]). Таким образом, для газов, не изученных при высоких давлениях, Γ_i можно вычислить по экспериментальным данным для других газов с поправками на P_r , T_r и V_r .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Albarede F., Bottinga Y.* (1972). Kinetic disequilibrium in trace element partitioning between phenocrysts and host lava. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 141 – 156.
2. *Althaus E., Karotke E., Nitsch K.H., Winkler H.G.F.* (1970). An experimental re-examination of the upper stability limit of muscovite plus quartz. *Neues. Jb. Miner. Mh.* 1970, 325 – 336.
3. *Anderson G.M.* (1970). Some thermodynamics of dehydration equilibria. *Am. J. Sci.* 269, 392 – 401.
4. *Arth J.C.* (1976). Behaviour of trace elements during magmatic processes – a summary of theoretical models and their applications. *J. Res. U.S. Geol. Survey* 4, 41 – 47.
5. *Bacon C.R., Carmichael I.S.E.* (1973). Stages in the P – T path of ascending basalt magma: an example from San Quentin, Baja California. *Contr. Miner. Petrology* 41, 1 – 22.
6. *Banno S.* (1970). Classification of eclogites in terms of physical conditions of their origin. *Phys. Earth & Planet. Interiors* 3, 405 – 421.
7. *Barron L.M.* (1973). Nonideal thermodynamic properties of H₂O – CO₂ mixtures for 0.4 – 2 Kb and 400 – 700°C. *Contr. Mineral. Petrology* 39, 184.
8. *Bell P.M.* (1963). Aluminium silicate systems: experimental determination of the triple point. *Science N.Y.* 139, 1055 – 1056.
9. *Belton G.R., Suito H., Gaskell D.R.* (1973). Free energies of mixing in the liquid iron-cobalt orthosilicates at 1450°C. *Met. Trans.* 4, 2541 – 2547.
10. *Biggar G.M., O'Hara M.J.* (1969). Solid solutions at atmospheric pressure in the system CaO – MgO – SiO₂ with special reference to the instabilities of diopside, akermanite and monticellite. *Progress in Experimental Petrology N.E.R.C., 1st Report*, 89 – 96.
11. *Birch F., Schairer J.F., Spicer H.C.* (1942). Handbook of physical constants. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 36, 325.
12. *Bockris J. O'M, Kitchener J.A., Davies A.E.* (1952). Electric transport in liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* 48, 536 – 548.
13. *Boettcher A.L.* (1970). The system CaO – Al₂O₃ – SiO₂ – H₂O at high pressures and temperatures. *J. Petrology* 11, 337 – 379.
14. *Bowen N.L.* (1928). The evolution of the igneous rocks. Princeton University Press, Princeton, N.J.
15. *Bowen N.L., Schairer J.F.* (1935). The system MgO – FeO – SiO₂. *Am. J. Sci.* 5th Ser., 29, 151 – 217.
16. *Boyd F.R., England J.L.* (1963). Effect of pressure on the melting points of

- diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, and albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, in the range up to 50 kilobars. *J. geophys. Res.* 68, 311 – 323.
17. *Boyd F.R., England J.L., Davis B.T.C.* (1964). Effects of pressure on the melting and polymorphism of enstatite, MgSiO_3 . *J. geophys. Res.* 69, 2101 – 2109.
 18. *Buddington A.F., Lindsley D.H.* (1964). Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrology* 5, 310 – 357.
 19. *Burnham C.W.* (1975). Water and magmas: a mixing model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1077 – 1084.
 20. *Burnham C.W., Davis N.F.* (1974). The role of H_2O in silicate melts. II. Thermodynamic and phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ to 10 kilobars, 700° to 1100°C . *Am. J. Sci.* 274, 902 – 940.
 21. *Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F.* (1969). Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10,000 bars. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 132, 1 – 96.
 22. *Carmichael I.S.E.* (1967a). The mineralogy of Thingmuli, a tertiary volcano in eastern Iceland. *Am. Miner.* 52, 1815 – 1841.
 23. *Carmichael I.S.E.* (1967b). The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates. *Contr. Miner. Petrology* 14, 36 – 64.
 24. *Carmichael I.S.E.* (1967c). The mineralogy and petrology of the volcanic rocks from the Leucite Hills, Wyoming. *Contr. Miner. Petrology* 15, 24 – 66.
 25. *Chatterjee N.D., Johannes W.* (1974). Thermal stability and standard thermodynamics of synthetic " M_1 muscovite" $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$. *Contr. Miner. Petrology* 48, 89 – 114.
 26. *Clark J.R., Appleman D.E., Papike J.J.* (1969). Crystalchemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure referents. *Mineralog. Soc. Am. Spec. Paper* 2, 31 – 50.
 27. *Clark S.P.* (1966). Handbook of physical constants. *Geol. Soc. Am. Mem.* 97.
 28. *Davis B.T.C., England J.L.* (1964). The melting of forsterite up to 50 kilobars. *J. geophys. Res.* 69, 1113 – 1116.
 29. *Day H.W.* (1973). The temperature stability of muscovite plus quartz. *Am. Miner.* 58, 255 – 262.
 30. *Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.* (1962). Rock forming minerals. Wiley, New York.
 31. *Drake M.J.* (1975). The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 55 – 64.
 32. *Drake M.J., Weill D.F.* (1975). The partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu^{2+} , Eu^{3+} , and other REE between plagioclase feldspar and magmatic silicate liquid: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 689 – 712.
 33. *Eggler D.H.* (1973). Role of CO_2 in melting processes in the mantle. *Yb. Carnegie Instn. Wash.* 72, 457 – 467.
 34. *Eggler D.H.* (1976). Does CO_2 cause partial melting in the low velocity layer in the mantle? *Geology* 4, 69 – 72.
 35. *Esin O.A.* (1973). Ideal ionic solutions of silicate polymers. *Russ. J. phys. Chem.* 47, 1306 – 1308.
 36. *Eskola P.* (1920). The mineral facies of rocks. *Norsk geol. Tidsskr.* 6, 143 – 194.

37. *Eugster H.P., Albee A.L., Bence A.E., Thompson J.B., Jr., Waldbaum D.R.* (1972). The two-phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. *J. Petrology* 13, 147 - 179.
38. *Eugster H.P., Skippen G.B.* (1967). Igneous and metamorphic reactions involving gas equilibria. In *Researches in geochemistry* (ed. *P.H. Abelson*), 2, 492 - 520. Wiley, New York.
39. *Evans B.W.* (1965). Application of a reaction rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz. *Am. J. Sci.* 263, 647 - 667.
40. *Evans B.W., Wright T.L.* (1972). Composition of liquidus chromite from the 1959 (Kilauea Iki) and 1965 (Makaopuhi) eruptions of Kilauea Volcano, Hawaii. *Am. Miner.* 57, 217 - 230.
41. *Fincham C.J.B., Richardson R.F.* (1954). The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. *Proc. Roy. Soc. A* 223, 40 - 61.
42. *Fisher J.R., Zen E.An.* (1971). Thermochemical calculations from hydrothermal phase equilibrium data and the free energy of H₂O. *Am. J. Sci.* 270, 297 - 314.
43. *Fraser D.G.* (1975a). Activities of trace elements in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1525 - 1530.
44. *Fraser D.G.* (1975b). An investigation of some long-chain oxy-acid systems. D. Phil. Thesis University of Oxford.
45. *Ganguly J.* (1973). Activity - composition relation of jadeite in omphacite pyroxene. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 145 - 153.
46. *Ganguly J., Kennedy G.C.* (1974). The energetics of garnet solid solution. I. Mixing of the aluminosilicate end members. *Contr. Miner. Petrology* 48, 137.
47. *Gast P.W.* (1968). Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 1057 - 1086.
48. *Gordon T.M.* (1973). Determination of internally consistent thermodynamic data from phase equilibrium experiments. *J. Geol.* 81, 199 - 208.
49. *Greenland L.P.* (1970). An equation for trace element distribution during magmatic crystallization. *Am. Miner.* 55, 455 - 465.
50. *Greenwood H.J.* (1963). The synthesis and stability of anthophyllite. *J. Petrol.* 4, 315 - 335.
51. *Greenwood H.J.* (1967). Wollastonite: stability in H₂O - CO₂ mixtures and occurrence in a contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada. *Am. Miner.* 52, 1669 - 1680.
52. *Greenwood H.J.* (1973). Thermodynamic properties of gaseous mixtures of H₂O and CO₂ between 450° and 800°C and 0 to 500 bar. *Am. J. Sci.* 273, 561 - 571.
53. *Grutzeck M.W., Kridelbaugh S.J., Weill D.F.* (1973). REE partitioning between diopside and silicate liquid. *EOS* 54, 1222.
54. *Guggenheim E.A.* (1952). *Mixtures*. Clarendon Press, Oxford.
55. *Häkli T.A., Wright T.L.* (1967). The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 877 - 884.
56. *Hariya Y., Kennedy G.C.* (1968). Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature. *Am. J. Sci.* 266, 193 - 203.
57. *Hays J.F.* (1966). Lime - alumina - silica. *Yb. Carnegie Instn. Wash.* 65, 234 - 239.

58. Helgeson H.C., Kirkham D.H. (1974). Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.* 274, 1089 – 1198.
59. Henderson L.M., Kracek F.C. (1927). The fractional precipitation of barium and radium chromates. *J. Am. Chem. Soc.* 49, 739 – 749.
60. Hensen B.J., Schmid R., Wood B.J. (1975). Activity-composition relations in grossular-pyroxene solid solutions. *Contr. Miner. Petrology* 51, 161 – 166.
61. Hertogen J., Gijbels R. (1976). Calculations of trace element fractionation during partial melting. *Geochim Cosmochim. Acta* 40, 313 – 322.
62. Holdaway M.J. (1971). Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram. *Am. J. Sci.* 271, 97 – 131.
63. Irvine T.N. (1965). Chromian spinel as a petrogenetic indicator: Part 1, Theory. *Can. J. Earth Sci.* 2, 648 – 672.
64. Irvine T.N. (1975). Crystallization sequences in the Muskox intrusion and other layered intrusions – II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 991 – 1020.
65. Jackson E.D. (1969). Chemical variation in coexisting chromite and olivine in chromite zones of the Stillwater complex. *Econ. Geol. Mon.* 4, 41 – 71.
66. Janaf (1971). Thermochemical tables (by D.R. Stull and others). National Bureau of Standards. National Reference Data System. NSRDS – NB537.
67. Jones J.W. (1972). An almandine garnet isograd in the Rogers Pass area, British Columbia. The nature of the reaction and an estimation of the physical conditions during its formation. *Contr. Miner. Petrology* 37, 291 – 306.
68. Kay R.W. & Gast P.W. (1973). The rare earth content and origin of alkali basalts. *J. Geol.* 81, 653 – 682.
69. Kelley K.K. (1960). Contributions to the data on theoretical metallurgy: pt.13, high temperature heat content, heat capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds. *U.S. Bur. Mines Bull.* 584.
70. King M.B. (1969). Phase equilibrium in mixtures. Pergamon Press, Oxford.
71. Kitayama K., Katsura T. (1968). Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions. I. $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ and $MgSiO_3 - FeSiO_3$ at 1204°C. *J. chem. Soc. Japan* 41, 1146 – 1151.
72. Kubaschewski O., Evans B.W., Alcock C.B. (1967). Metallurgical thermochemistry. Pergamon Press, Oxford.
73. Kurkjian C.R., Russell L.E. (1958). Solubility of water in molten alkali silicates. *J. Soc. Glass Technol.* 42, 130.
74. Kushire I. (1969). The system forsterite – diopside – silica with and without water at high pressures. *Am. J. Sci. Schairer Vol.*, 267A, 269 – 294.
75. Kushiro I. (1972). Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures. *J. Petrology* 13, 311 – 334.
76. Kushiro I. (1973). The system diopside – anorthite – albite: determination of compositions of coexisting phases. *Yb. Carnegie Instn. Wash.* 72, 502 – 507.
77. Kushiro I. (1975). On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis. Regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene and silica minerals. *Am. J. Sci.* 275, 411 – 431.

78. *Leeman W.P.* (1973). Partitioning of Ni and Co between olivine and basaltic liquid: an experimental study. *EOS* 54, 1222.
79. *Lindsley D.H.* (1962). Investigations in the system $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. *Yb. Carnegie Instn. Wash.* 61, 100 - 106.
80. *Lindsley D.H.* (1963). Equilibrium relations of coexisting pairs of Fe - Ti oxides. *Yb. Carnegie Instn. Wash.* 62, 60 - 66.
81. *Loney R.A., Himmelberg G.R., Coleman R.G.* (1971). Structure and petrology of the Alpine-type peridotite at Burro Mountain, California, U.S.A. *J. Petrology* 12, 245 - 309.
82. *Macgregor I.D.* (1974). The system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: solubility of Al_2O_3 in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions. *Am. Miner.* 59, 110 - 119.
83. *Mcintire W.L.* (1963). Trace element partition coefficients - a review of theory and applications to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1209 - 1264.
84. *Masson C.R.* (1965). An approach to the problem of ionic distribution in liquid silicates. *Proc. Roy. Soc. A287*, 201 - 221.
85. *Masson C.R., Smith I.B., Whiteway S.G.* (1970). Activities and ionic distribution in liquid silicates: application of polymer theory. *Can. J. Chem.* 48, 1456 - 1464.
86. *Мельник Ю.П.* (1972). Термодинамические свойства сжатых газов и некоторые особенности метаморфических реакций с участием воды и двуокиси углерода. *Геохимия* № 6, 654 - 662.
87. *Morris R.V., Haskin L.A.* (1974). EPR measurement of the effect of glass composition on the oxidation states of europium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1435 - 1445.
88. *Mysen B.O., Boettcher A.L.* (1975). Melting of a hydrous mantle. I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide and hydrogen. *J. Petrology* 16, 520-548.
89. *Nafziger R.H.* (1973). High-temperature activity - composition relations of equilibrium spinels, olivines and pyroxenes in the system $\text{Mg} - \text{Fe} - \text{O} - \text{SiO}_2$. *Am. Miner.* 58, 457 - 465.
90. *Nafziger R.H., Muan A.* (1967). Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$. *Am. Miner.* 52, 1364 - 1385.
91. *Nernst W.* (1891). Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmitteln und Dampfraum. *Z. Phys. Chem.* 8, 110.
92. *Newton R.C.* (1966). Some calc - silicate equilibrium relations. *Am. J. Sci.* 264, 204 - 222.
93. *Newton R.C.* (1969). Some high-pressure hydrothermal experiments on severely ground kyanite and kyanite and sillimanite. *Am. J. Sci.* 267, 278 - 284.
94. *Newton R.H.* (1935). Activity coefficients of gases. *Ind. Engng Chem. ind. Edn.* 27, 302 - 306.
95. *Nicholls J., Carmichael I.S.E.* (1972). The equilibration temperature and pressure of various lava types with spinel- and garnet-peridotite. *Am. Miner.* 57, 941 - 959.
96. *O'Hara M.J.* (1968). The bearing of phase equilibria studies in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks. *Earth-sci. Rev.* 4, 69 - 133.

97. O'Nions R.K., Pankhurst R.J. (1974). Petrogenetic significance of isotope and trace element variations in volcanic rocks from the Mid-Atlantic. *J. Petrology* 15, 603 – 634.
98. Orr R.L. (1953). High temperature heat contents of magnesium orthosilicate and ferrous orthosilicate. *J. Am. chem. Soc.* 75, 528 – 529.
99. Orville P.M. (1972). Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution at 700°C and 2000 bars in the presence of quartz. *Am. J. Sci.* 272, 234 – 272.
100. Osborn E.F. (1942). The system CaSiO_3 – diopside – anorthite. *Am. J. Sci.* 240, 751 – 788.
101. Paul A., Douglas R.W. (1965). Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses. *Physics Chem. Glasses* 6, 207 – 211.
102. Powell R. (1974). A comparison of some mixing models for crystalline silicate solid solutions. *Contr. Miner. Petrology* 46, 265 – 274.
103. Ramberg H., De Vore G.W. (1951). Distribution of Fe^{2+} and Mg^{2+} in coexisting olivines and pyroxenes. *J. Geol.* 59, 193 – 210.
104. Rayleigh J.W.S. (1896). Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Phil. Mag.* 42, 77 – 107.
105. Richardson F.D. (1956). Activities in ternary silicate melts. *Trans. Faraday Soc.* 52, 1312 – 1324.
106. Richardson S.W., Gilbert M.C., Bell P.M. (1969). Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite – sillimanite equilibria; the aluminium silicate triple point. *Am. J. Sci.* 267, 259 – 272.
107. Ringwood A.E. (1956). Melting relationships of Ni – Mg olivines and some geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 297 – 303.
108. Robie R.A., Waldbaum D.R. (1968). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K (25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. *Bull. U.S. geol. Surv.* 1259.
109. Roedder E. (1972). Composition of fluid inclusions. *Data of geochemistry*, 6/e U.S. geol. Surv. Prof. Paper, 440, JJ.
110. Koeder P.L., Emslie R.F. (1970). Olivine – liquid equilibrium. *Contr. Miner. Petrology* 29, 275 – 289.
111. Rumble D., III (1970). Thermodynamic analysis of phase equilibria in the system Fe_2TiO_4 – Fe_3O_4 – TiO_2 . *Yb. Carnegie Instn. Wash.* 69, 198 – 206.
112. Rumble D., III (1973). Oxide minerals from regionally metamorphosed quartzites of Western New Hampshire. *Contr. Miner. Petrology* 42, 181 – 195.
113. Saxena S.K. (1973). *Crystalline solutions*. Springer, Berlin. [См. русский перевод: Сахсена С.К. (1975). Термодинамика твердых растворов породобразующих минералов, Москва, "Мир".]
114. Saxena S.K., Ghose S. (1971). Mg^{2+} – Fe^{2+} order – disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene – crystalline solution. *Am. Miner.* 56, 532 – 559.
115. Saxena S.K., Ribbe P.H. (1972). Activity – composition relations in feldspars. *Contr. Miner. Petrology* 37, 131 – 138.
116. Scarfe C.M., Luth W.C., Tuttle O.F. (1966). An experimental study bearing on the absence of leucite in plutonic rocks. *Am. Miner.* 51, 726 – 735.

117. Schairer J.E., Yoder H.S., Jr. (1960). The nature of residual liquids from crystallization, with data on the system nepheline - diopside - silica. *Am. J. Sci. Bradley Vol.* 248A, 273 - 283.
118. Schilling J.G., Winchester J.W. (1967). Rare earth fractionation and magmatic processes. In *Mantles of the earth and terrestrial planets (ed. S.K. Run-corn)*. Interscience, London.
119. Schnerzler C.C., Philpotts J.A. (1970). Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts - II. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 331 - 340.
120. Schwerdtfeger K., Muan A., Darken L.S. (1966). Activities in olivine and pyroxenoid solid solutions of the system Fe - Mn - Si - O. *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.* 236, 201 - 211.
121. Shaw D.M. (1970). Trace element fractionation during anatexis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 237 - 243.
122. Shaw H.R., Wones D.R. (1964). Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000°C for pressures to 3000 atm. *Am. J. Sci.* 262, 918 - 929.
123. Shimizu N., Kushiro I. (1975). The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures: preliminary experiments. *Geophys. Res. Lett.* 2, 413 - 416.
124. Skippen G.B. (1971). Experimental data for reactions in siliceous marbles. *J. Geol.* 79, 457 - 481.
125. Skippen G.B. (1974). An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. *Am. J. Sci.* 274, 487 - 509.
126. Sun C.O., Williams R.J., Sun S.S. (1974). Distribution coefficients of Eu and Sr for plagioclase - liquid and clinopyroxene - liquid equilibria in oceanic ridge basalt: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1415 - 1433.
127. Sun S.S., Hanson G.N. (1975). Origin of Ross Island basanitoids and limitations upon the heterogeneities of mantle sources for alkali basalts and nephelinites. *Contr. Miner. Petrology* 52, 77 - 106.
128. Темкин М.И. (1946). Смеси расплавленных солей как ионные растворы, жур. Физическая химия, 20, 189.
129. Thompson A.B. (1974). Gibbs energy of aluminous minerals. *Contr. Miner. Petrology* 48, 123 - 136.
130. Thompson J.B., Jr. (1967). Thermodynamic properties of simple solutions. In *Researches in geochemistry, (ed. P.H. Abelson)*, Vol. 2, 340 - 361. Wiley, New York.
131. Thompson J.B., Jr., Waldbaum D.R. (1969). Mixing properties of sanidine crystalline solutions III. Calculations based on two-phase data. *Am. Miner.* 54, 811 - 838.
132. Toop G.W., Samis C.S. (1962a). Activities of ions in silicate melts. *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, 224, 878 - 887.
133. Toop G.W., Samis C.S. (1962b). Some new ionic concepts of silicate slags. *Can. Met. Q.* 1, 129 - 152.
134. Vaslow F., Boyd G.E. (1952). Thermodynamics of co-precipitation: dilute solid solutions of AgBr in AgCl. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4691 - 4695.
135. Wager L.R., Mitchell R.L. (1951). Distribution of trace elements during

- strong fractionation of basic magma — a further study of the Skaergaard intrusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1, 129 — 208.
136. *Waldbaum D.R., Thompson J.B., Jr.* (1968). Mixing properties of sanidine crystalline solutions: pt. II, calculations based on volume data. *Am. Miner.* 53, 2000 — 2017.
 137. *Weill D.F.* (1966). Stability relations in the $Al_2O_3 - SiO_2$ system calculated from solubilities in the $Al_2O_3 - SiO_2 - Na_3AlF_6$ system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 223 — 227.
 138. *Whiteway S.G., Smith I.B., Masson C.R.* (1970). Theory of molecular size distribution in multichain polymers. *Can. J. Chem.* 48, 32 — 45.
 139. *Williams R.J.* (1972). Activity — composition relations in the fayalite — forsterite solid solution between 900° and 1300° at low pressures. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 15, 296 — 300.
 140. *Wones D.R.* (1972). Stability of biotite: a reply. *Am. Miner.* 57, 316 — 317.
 141. *Wones D.R., Eugster H.P.* (1965). Stability of biotite: experiment, theory and application. *Am. Miner.* 50, 1228 — 1272.
 142. *Wood B.J.* The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet. *Contrib. Miner. Petrology* 46, 1 — 15.
 143. *Wood B.J., Banno S.* (1973). Garnet — orthopyroxene and orthopyroxene — clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contrib. Miner. Petrology* 42, 109 — 124.
 144. *Zen E.-An.* (1971). Comments on the thermodynamic constants and hydrothermal stability relations of anthophyllite. *Am. J. Sci.* 270, 136 — 150.
 145. *Zen E.-An.* (1972). Gibbs free energy enthalpy and entropy of ten rock-forming minerals. Calculations, discrepancies, implications. *Am. Miner.* 57, 524 — 553.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
Благодарности	8
Список сокращений	9
Единицы	11
Глава 1. Введение и определения	13
1.1. Система	13
1.2. Компоненты	14
1.3. Химический потенциал, μ	14
1.4. Энергия Гиббса и химический потенциал	17
1.5. Равновесия многокомпонентных систем	18
1.6. Определение μ и G	19
1.7. Зависимость H и S , μ и G от температуры	22
1.8. Зависимость μ и G от давления	26
1.9. Зависимость μ и G от температуры и давления	27
1.10. Расчет равновесия реакции	28
1.11. Подробнее об энтропии	30
Выводы	33
Задачи к главе 1	34
Решения задач к главе 1	35
Глава 2. Стандартные состояния, активности и фугитивности.	38
2.1. Введение	38
2.2. Определение активности	38
2.3. Стандартное состояние при давлении 1 бар и любой данной температуре	39
2.4. Стандартное состояние при любом данном давлении и температуре	41
2.5. Стандартное состояние при давлении 1 бар и температуре 298 К	41
2.6. Расчет линии равновесия реакции с участием флюидной фазы	42
2.7. Подробнее об изотерме Вант-Гоффа	46
2.8. Неидеальные газы	48
2.9. Расчет реакции с участием неидеального газа	49

Выводы	51
Задачи к главе 2	52
Решение задач к главе 2	53
Глава 3. Многокомпонентные твердые тела и жидкости	55
3.1. Введение	55
3.2. Энтропия смешения	55
3.3. Свободная энергия идеального раствора	57
3.4. Активности компонентов в идеальных растворах	58
3.5. Расчеты равновесий с идеальными растворами	61
3.6. Влияние на активность местного баланса заряда	63
3.7. Подробнее о многопозиционной смесимости	64
3.8. Неидеальные растворы	66
3.9. Симметричные регулярные растворы	66
3.10. Оценка W_{CS} и коэффициентов активности по симметричному сольвусу диаграммы состояния	69
3.11. Многокомпонентные симметричные регулярные растворы . .	71
3.12. Дополнительные предостерегающие замечания по моделям растворов	72
3.13. Смешение во флюидной фазе	74
Выводы	76
Задачи к главе 3	77
Решения задач к главе 3	78
Глава 4. Геотермометрия и геобарометрия	81
4.1. Введение	81
4.2. Выбор равновесий, полезных для целей геотермометрии/ба- рометрии	83
4.3. Содержание глинозема в ортопироксенах, сосуществующих с гранатами	85
4.4. Равновесия с участием флюидной фазы	89
4.5. Окисный железотитановый термометр/кислородный барометр .	92
4.6. Обменные равновесия $Fe^{2+} - Mg$	94
4.7. Расчет равновесий с участием твердых фаз и расплава . . .	95
4.8. Выводы и заключения	99
Глава 5. Силикатные расплавы	101
5.1. Введение	101
5.2. Плавление в однокомпонентных системах	101
5.3. Равновесие кристалл — жидкость; влияние других компонентов	103
5.4. Соотношения активность — состав для расплавов простых солей	106
5.5. Свойства смешения бинарных силикатных расплавов	107
5.6. Свойства смешения в многокомпонентных системах	119
5.7. Модель смешения Бернема	120

Глава 6. Поведение компонентов-примесей	122
6.1. Введение	122
6.2. Разбавленные растворы и закон Генри	123
6.3. Коэффициенты распределения	125
6.4. Геотермометры и геобарометры на элементах-примесях	127
6.5. Область применения закона Генри	130
6.6. Компоненты-примеси как индикаторы магматической эволюции	130
6.7. Модели частичного плавления	136
6.8. Кажущиеся коэффициенты распределения	139
Выводы	140
Задачи к главе 6	140
Решения задач к главе 6	141
Глава 7. Оценка термодинамических данных	143
7.1. Введение	143
7.2. Калориметрические исследования	144
7.3. Эксперименты по фазовым равновесиям и термодинамические данные; введение	146
7.4. Пример получения термодинамических данных из экспериментов по фазовым равновесиям	147
7.5. Реакции с участием летучих	152
7.6. Ошибки эксперимента	158
Выводы	161
Задачи к главе 7	163
Решения задач к главе 7	164
Приложение. Термодинамические свойства газов	167
1. Введение	167
2. H_2O	169
3. Расчет $\mu_{H_2O}^R$ по данным Бернема и др. [21]	169
4. Другие газы	171
Список литературы	174

3366

1р. 60к.

**ОСНОВЫ
Термо-
динамики
для
ГЕОЛОГОВ**

