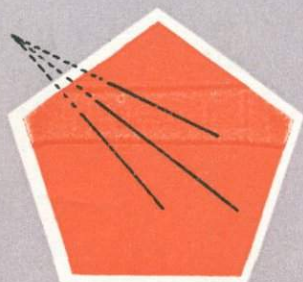
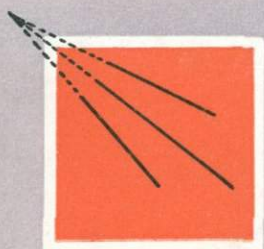
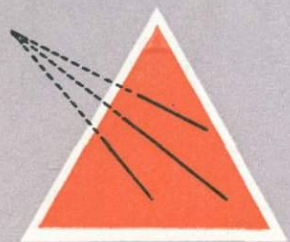


А К А Д Е М И Я   Н А У К  
С С С Р



$$X_j = M_j X_j$$

Э. Н. ЕЛИСЕЕВ

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

Э. Н. ЕЛИСЕЕВ

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

(НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ)

1627

550.89



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Ленинград · 1977



**Физико-химическое моделирование (на примере процессов кристаллизации многокомпонентных систем) Э. Н. Елисеев.** Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1975, с. 1—156.

Проблемы создания математических методов исследования кристаллизующихся систем рассматриваются с позиций вариационного физико-химического анализа и теории подобия. Моделирование процессов кристаллизации проводится восстановлением пути необратимых процессов. Рассматриваются теоретические основы выбора модели процесса, параметров процесса и масштабов этих параметров. В качестве моделей процессов кристаллизации исследуются вариационные физико-химические диаграммы с разным числом компонентов. Вводится понятие элементарной (однокомпонентной) вариационной физико-химической диаграммы. Вариационные диаграммы с большим числом компонентов (двух-, трех- и т. д.) выводятся путем сложения ряда элементарных вариационных физико-химических диаграмм. Приводятся примеры моделирования процессов кристаллизации сложных силикатных систем в условиях высоких температур и давлений. На базе найденных форм физико-химического моделирования обсуждаются задачи дальнейшего развития физико-химического моделирования процессов кристаллизации. Рис. — 26, табл. — 6, библиогр. назв. — 154.

Ответственный редактор  
чл.-корр. АН СССР К. О. КРАТЦ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга Э. Н. Елисеева — первая в физико-химической литературе монография по моделированию необратимых процессов кристаллизации многокомпонентных систем. На основе оригинальных исследований автора в ней последовательно рассмотрены проблемы изучения необратимых процессов, а также выбора моделей, переменных и масштаба этих последних, которые определяют состояние кристаллизующихся систем сложного состава и строения.

При решении фундаментальных проблем физической химии динамически изменяющихся сложных систем неизбежна разработка новых подходов в развитии понятий, гипотез и теорий. Перспективным источником успехов в развитии физической химии динамических систем явилась аналогия изменений в физико-химической системе (процессов) с движениями в механической системе. Идея такой аналогии (движения «фазовой жидкости» с механическими) восходит к Дж. У. Гиббсу, однако до первой работы Э. Н. Елисеева («Вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем», 1971 г.) она не получила развития. В предлагаемой книге Э. Н. Елисеева эта аналогия развивается дальше, причем для сравнения физико-химической модели необратимого процесса и оригинала-процесса здесь привлекаются методы и теоремы теории подобия.

За начальные звенья анализа и моделирования необратимых процессов кристаллизации многокомпонентных систем принимаются вариации и концентраций отдельных компонентов и вариации температуры и давления. Взаимосвязь вариаций в составе и условиях протекания необратимых процессов отображается с помощью вариационных физико-химических диаграмм. Вариационные модели (диаграммы) двух-, трех- и многокомпонентных сечений сложных систем рассматриваются как результирующие от «векторного сложения» нескольких элементарных вариационных физико-химических диаграмм. За элементарные принимаются диаграммы, описывающие поведение каждого чистого компонента в зависимости от вариаций температуры и давления в кристаллизующейся системе.

Перед моделированием необратимых процессов автор данной книги ставит следующую задачу — описать фактические изменения в кристаллизующейся сложной системе, а не опираться на экстраполяции от термодинамически равновесных или идеализированных состояний. Приведенные примеры систематического анализа распределения компонентов в продуктах кристаллизации сложных физико-химических систем иллюстрируют приемы моделирования необратимых процессов. Исследования автора позволили наметить пути унификации информации о необратимых процессах кристаллизации, достижения единообразия и сопоставимости диаграмм, а в конечном счете предложить «Правила составления физико-химических моделей».

В физико-химической литературе получили развитие два направления анализа кристаллизующихся систем: анализ диаграмм плавкости на уровне фазового пространства (Дж. У. Гиббс, Ф. А. Скрейнемакерс, Н. С. Курнаков и др.) и парагенетический анализ минералов (фаз) на уровне пространства конфигураций (В. М. Гольдшмидт, Д. С. Коржинский и др.). В обоих направлениях в основу кладется равновесие и равновесное состояние.

Опубликованная в 1971 г. монография Э. Н. Елисеева «Вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем» послужила началом третьего направления в физико-химическом анализе кристаллизующихся систем. В основу нового — вариационного — направления физико-химического анализа Э. Н. Елисеевым положено исследование изменений в системах при необратимых процессах. Было показано, что развитие физико-химического анализа кристаллизующихся систем связано с переходом от статике систем (равновесия и парагенезисов фаз-минералов) к анализу пути необратимого процесса, тогда главенствующей при изучении динамических изменений в сложных физико-химических системах становится «вариационная техника».

Если в предыдущей книге Э. Н. Елисеева (1971) делается упор на анализ вариаций параметров в динамических системах при направленных необратимых процессах кристаллизации, то новая книга посвящена синтезу данных о необратимых процессах — их моделированию. Это естественное продолжение работ по созданию вариационного направления в физико-химических исследованиях. Обращение к модели как к отображению реальных физико-химических процессов диктуется сложностью процессов и систем (многокомпонентных и многофазных). Большое число различных переменных, связи между которыми обычно трудно обнаружить, увеличивают сложности количественного изучения необратимых процессов.

Идеи прямого анализа вариаций в состояниях динамически изменяющихся систем, как выяснилось в последнее время, приложимы и к термодинамическому уровню моделирования сложных систем. Так, в том же 1971 г. опубликована первая в мировой литературе монография по термодинамике необратимых процессов, протекающих вдали от равновесия, — книга П. Гленсдорфа и И. Пригожина «Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций» («Мир», 1973). В книге П. Гленсдорфа и И. Пригожина рассматривается кардинальный вопрос: можно ли обобщить методы термодинамики для исследования всего круга явлений начиная с равновесия и кончая нелинейными эффектами и неустойчивостью?

Основная линия исследования Э. Н. Елисеева (1971) — путь изменения состояния кристаллизующейся системы, а у П. Гленсдорфа и И. Пригожина (1971) — структура и устойчивость сложных систем (характеристика конечных состояний и продуктов необратимых процессов). В этих работах использовались разные вариационные принципы. Для анализа необратимых процессов и их пути Э. Н. Елисеевым привлечен важнейший вариационный принцип — принцип стационарного действия Остроградского—Гамильтона, который в работе П. Гленсдорфа и И. Пригожина отсутствовал. Зато они вводят понятие «локального потенциала», рассматривают «критерии устойчивости» и «критерии эволюции» сложных систем, а также условия появления в сложных системах пространственной упорядоченности состава, структур и состояний.

Рассмотренные выше монографии посвящены по существу созданию разных сторон «новой физической химии», которая описывает поведение сложных систем на надмолекулярном уровне их организации. Э. Н. Елисеевым созданы основы «вариационного физико-химического анализа» (1971 г.) и «физико-химического моделирования пути непрерывных необра-

тимых изменений в динамических системах» (1975 г.), П. Гленсдорф и И. Пригожин (1971 г.) создали теорию возникновения упорядоченных состояний вдали от равновесных условий, опираясь на фундаментальные идеи теории устойчивости А. М. Ляпунова и на развитую ими эйнштейновскую теорию флуктуаций.

Дальнейший прогресс в исследованиях динамики и эволюции физико-химических систем возможен при сочетании двух отмеченных разных подходов к анализу сложных систем: «анализа пути необратимых процессов и эволюции» и «анализа структур сложных систем». Другим источником прогресса исследований необратимых процессов должно быть существование разных видов эволюции физико-химических систем вблизи и вдали от равновесия.

В сложных системах в одних случаях происходит «рождение» новых структур (усложненная структурная организация, сложные расслоения, ориентированные структуры в анизотропных агрегатах кристаллов разных фаз), а в других эволюция физико-химических систем приводит к «разрушению» — «непрерывной дезорганизации» первоначальной структуры сложных систем. В классической термодинамике отражен лишь один эволюционный путь физико-химического развития — «разрушение» первоначальных структур в условиях близости к термодинамическому равновесию. Как показано П. Гленсдорфом и И. Пригожиным (1971), новая «структура» всегда является результатом неустойчивости и возникает из флуктуаций. Таким образом, новые структуры в сложных системах «рождаются» только за пределами устойчивости и вдали от термодинамически равновесного состояния, что делает перспективными дальнейшие физико-химические и термодинамические исследования поведения сложных систем в различных условиях, и в том числе вдали от равновесия.

Предложенные в работах Э. Н. Елисеева методы вариационного физико-химического анализа и моделирования необратимых процессов несомненно могут сыграть основную роль в дальнейших исследованиях конкретных сложных систем и будут способствовать переходу от частных наблюдений и анализа дискретных моментов в поведении систем к общему анализу эволюции кристаллизующихся природных и лабораторных физико-химических систем.

*Академик Н. В. Белов*

Москва  
Институт кристаллографии АН СССР  
5 июня 1974 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Моделирование — одно из важнейших средств отображения результатов изучения процессов. Моделирование процессов кристаллизации может проводиться на разных уровнях информации о переходе вещества из раствора (расплава) в твердую фазу. Синтез данных о системах может проводиться с разных позиций моделирования процессов роста твердых фаз: а) термодинамического, б) физико-химического, в) кристаллографического.

При моделировании термодинамических процессов главным является переход вещества из термодинамически менее устойчивого состояния в более устойчивое. Кристаллизация сопровождается выделением свободной энергии (скрытой теплоты, преимущественно в форме теплоты кристаллизации) и относится к фазовым переходам 1-го рода. Термодинамической, движущей силой кристаллизации служит отклонение системы от состояния равновесия.

С физико-химических позиций процессы кристаллизации представляют собой фазовые переходы вещества из лабильного некристаллического состояния в стабильное кристаллическое. Это необратимые непрерывные процессы, нередко протекающие в неравновесных условиях. Твердые фазы из раствора (расплава) возникают то в результате пересыщения растворителя веществом из-за охлаждения системы, то в результате химических реакций, а также вследствие других причин, которые приводят к возникновению градиентов температур, давлений и концентраций, сопутствующих тепло- и массопереносу при кристаллизации.

С кристаллографических позиций важными становятся такие элементы процесса кристаллизации, как зарождение и рост (ступенчатый, спиральный, секториальный) равновесных и неравновесных форм кристаллов, а также возникновение разнообразных микро- и макродефектов в продуктах кристаллизации (в виде поли- и монокристаллов).

Ввиду различий в информации о процессах кристаллизации существенно отличаются и методы изучения этих процессов. В настоящей работе объектом исследования является физико-химическое моделирование процессов кристаллизации многокомпонентных систем. Остальные стороны процессов кристаллизации здесь не рассматриваются, так как им посвящена обширная монографическая и периодическая литература (отметим лишь сборники «Рост кристаллов», многочисленные публикации в журнале «Кристаллография» и др.).

Если предметом исследования в настоящей работе являются необратимые физико-химические процессы кристаллизации, то основные методы их моделирования сводятся к вариационному физико-химическому анализу и теории подобия процессов. С помощью этих методов выявляются основные критерии исследования и моделирования, что в конечном итоге приводит к созданию вариационных физико-химических диаграмм — моделей процессов кристаллизации. Теоретически моделирование этих процессов сводится к обоснованию и выбору: а) модели, б) информативных

параметров, которые определяют ход процесса в системе, в) масштаб информативных параметров, при которых существует определенное объективное соответствие модели (вспомогательного объекта исследования) с изучаемым объектом (процессом).

Для правильной постановки физико-химического моделирования процессов кристаллизации многокомпонентных систем, как показано в настоящей монографии на ряде примеров, важное значение имеет правильная трактовка средств количественного исследования непрерывных необратимых процессов кристаллизации, а также степень соответствия средств математического (метрического и топологического) выражения процессов изменения в рассматриваемых моделях реальному содержанию процессов кристаллизации многокомпонентных систем.

Следует подчеркнуть положение, которое занимает моделирование в исследовательских работах. Л. И. Седов в работе «Методы подобия и размерности в механике» подчеркивает: «Моделирование — ответственная научная задача, имеющая общее принципиальное значение, но его нужно рассматривать только как исходную базу для главной задачи. Последняя состоит в фактическом определении законов природы, в отыскании общих свойств и характеристик различных классов явлений, в разработке экспериментальных и теоретических методов исследования и разрешения различных проблем, наконец, в получении систематических материалов, приемов, правил и рекомендаций для решения конкретных практических задач» (Седов, 1972, с. 66).

Анализ динамики процессов кристаллизации сложных — многокомпонентных и многофазных — систем (нередко сложно расслоенных, дифференцированных, с проявлениями отравливания остаточного раствора-расплава и т. д.) представляет собой очень трудную задачу. При этом возникает необходимость в разработке новых подходов, методов и приемов изучения таких сложных систем. При анализе физико-химических систем, как было показано ранее (Э. Н. Елисеев, 1971), перспективным оказалось выявление аналогий в характеристиках их изменений при протекании физико-химических процессов и в характеристиках движений в механической системе. Дальнейшее развитие методов исследований, основанных на аналогии процессов физико-химических изменений и механического движения (движения фигуративных точек на физико-химических диаграммах и движения реальных тел), представляется перспективным путем создания новых методов в физико-химическом анализе. Отсюда идеи механики движений (устойчивых и неустойчивых), протекающих как вблизи состояния равновесия, так и вдали от него, могут служить источником принципиального расширения области применения макроскопических методов анализа кристаллизующихся систем.

В настоящей работе рассмотрены различные стороны выбора модели, переменных и масштабов этих переменных, характеризующих физико-химические процессы кристаллизации. Основное внимание обращено на анализ динамического подобия и моделирование физико-химических процессов кристаллизации систем с разным числом компонентов, фаз и подсистем (фракционатов). Привлечение методов подобия к физико-химическому анализу кристаллизующихся систем, предлагаемое нами, направлено в конечном счете на выявление закономерностей — описание состояний, процессов и эволюции сложных по составу и структуре систем.

Применение новых методов физико-химического анализа, учитывающих вариации состава, структуры и состояний внутри сложных систем, будет способствовать сбору необходимых материалов для выявления законов поведения сложных систем и систем с надмолекулярным уровнем организации; в итоге это должно привести к созданию физической химии систем сложной организации (в том числе и биологических), для которых все законы, относящиеся к молекулярному уровню, останутся неизменными.

П. Гленсдорф и И. Пригожин (1971, русск. пер. 1973 г.) на основании исследования критериев термодинамической устойчивости пришли к заключению о необходимости использования «вариационной техники». В их работе вырисовывается целая иерархия структур, стоящих на качественно различных уровнях описания сложных систем. По их мнению, «концепция устойчивости реально примиряет единство физических законов с существованием различных уровней описания» (Гленсдорф, Пригожин, 1973, с. 263).

Основным объектом исследования в работе П. Гленсдорфа и И. Пригожина (1973) явилась структура (и устойчивость) сложных систем. В ней показано, что описание упорядоченных состояний системы, возникающих вдали от равновесных условий, должно опираться на теорию флуктуаций. Объектом исследования автора в 1971 г. был путь изменения состояния систем (состава, условий кристаллизации и свойств продуктов кристаллизации). Таким образом, в работе автора и в монографии П. Гленсдорфа и И. Пригожина сложные системы рассматриваются с разных сторон. П. Гленсдорф и И. Пригожин сосредоточили внимание на конечных продуктах процессов, протекающих в сложных системах. Введенный ими «локальный потенциал» имеет простую физическую интерпретацию — отражает тот факт, что наиболее вероятное решение совпадает со средним. Сходный характер имеют рассматриваемые ими «критерии устойчивости» и «критерии эволюции» сложных систем с пространственной упорядоченностью состояний, состава и структур.

Иной подход к анализу сложных систем был выбран нами — рассматривались вариации в: а) состоянии системы, б) условиях протекания процессов кристаллизации, в) составе и г) свойствах продуктов кристаллизации. Поэтому для описания характера изменений в кристаллизующейся системе был, естественно, привлечен наиболее важный вариационный принцип механики — принцип стационарного действия Остроградского—Гамильтона. Стационарное движение при этом характеризуется таким аргументом, для которого вариация функционала равна нулю. Анализ пути процессов с позиций принципа стационарного действия Остроградского—Гамильтона в работе П. Гленсдорфа и И. Пригожина не проводится.

Дальнейший прогресс в исследовании динамики процессов и эволюции физико-химических систем возможен при сочетании анализа пути процесса (эволюции) и анализа условий устойчивости процессов и структуры упорядоченных продуктов, возникающих в итоге «прогрессирующего забывания» системой не только ее начальных условий, но и целого ряда состояний, через которые она проходила.

### ВАЖНЕЙШИЕ СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ СОЗДАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ

В создании и развитии теории физико-химического анализа основополагающее значение имели труды Дж. У. Гиббса, разработавшего в 1873—1876 гг. основы теории равновесия неоднородных систем. Учение о гетерогенных системах и правило фаз являются основой теории физико-химического анализа. Возникновение идей математического анализа кристаллизующихся систем связано с опубликованием в 1873 г. статьи Дж. У. Гиббса «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей».

Геометрические методы в физической химии (и в физико-химическом анализе) получили бурное развитие в связи с работами Н. С. Курнакова, которому принадлежат приоритет и основные заслуги в создании топологии физико-химических диаграмм равновесного состояния. С геометрическими методами тесно связаны и аналитические методы исследования

физико-химических диаграмм. Приоритет создания метрики равновесной диаграммы — создания аналитического направления в физико-химическом анализе принадлежит Н. И. Степанову — ученику и соратнику Н. С. Курнакова.

Предмет и методы физико-химического анализа основываются на исследованиях как однородных (гомогенных), так и неоднородных (гетерогенных) систем, состоящих из разного числа компонентов и фаз. В основе физико-химического анализа лежит количественное изучение зависимостей между составом, факторами, определяющими состояние (и в частности равновесия) системы, и физическими свойствами фаз и системы в целом. Факторами состояния системы (и равновесия в системе в частности) являются давление, температура и другие параметры, тогда как физическими свойствами, например, — вязкость расплава.

Начало анализу гетерогенных равновесий в системах жидкость—твердая фаза положили исследования И. Ф. Шредера. И. Ф. Шредеру (1890а) принадлежит приоритет в выводе основных уравнений той части химической термодинамики растворов, которая важна как для понимания равновесия в многофазных и многокомпонентных системах, так и для практического управления составом фаз при кристаллизации, перекристаллизации и при других процессах в растворах (например, в связи с изысканием путей повышения эффективности процессов очистки фаз от примесей и т. д.). После работ И. Ф. Шредера эмпирические соотношения между параметрами состояния и составом (или свойством), графически изображенные в виде диаграмм состав—свойство или «фактор равновесия»—свойство, получили аналитическую основу.

Основным достоинством методов геометрического представления результатов термодинамических и физико-химических исследований является их наглядность. Наглядно с помощью диаграмм состояния могут быть представлены изменения параметров состояния систем и функциональные зависимости между этими параметрами. Следует, однако, подчеркнуть, что термодинамические и физико-химические исследования базируются на разных уровнях информации о системах, поэтому различны и геометрические модели, применяемые в этих отраслях науки.

Геометрическая структура диаграмм состояния систем является предметом физико-химического анализа — особого раздела физической химии. Проблемы геометрической структуры диаграмм состояния систем рассматривались в фундаментальных работах Н. В. Агеева, В. Я. Аносова, А. С. Бережного, Н. Л. Боуэна, Ван-Лаара, А. С. Гинзберга, А. Н. Заварицкого, Д. С. Коржинского, А. И. Ландау, П. Ниггли, В. А. Николаева, Л. С. Палатника, С. А. Погодина, К. И. Розебома, Б. Х. Сейджа, Ф. А. Скрейнемакерса, В. С. Соболева, Е. Е. Черкашина и многих других. Особое положение в истории создания физико-химического анализа и установления критериев построения диаграмм состав—свойство занимают работы Н. С. Курнакова и его школы.

В создании и развитии физико-химического анализа, как отмечали В. Я. Аносов и С. А. Погодин (1947, с. 25, 28), выдающуюся роль сыграла школа физико-химиков «Горного института в Петербурге». При подробном рассмотрении основных черт школы физико-химиков Горного института (Э. Н. Елисеев, 1974а, 1975) подчеркивался творческий вклад в развитие физико-химического анализа таких замечательных ее представителей, как Г. И. Гесс, В. Ф. Алексеев, Д. П. Коновалов, И. Ф. Шредер, Н. С. Курнаков и Н. И. Степанов. Эта школа оказала влияние и на создание физико-химического направления в изучении природных процессов, также возникшего в Горном институте и представленного большим отрядом исследователей (А. Н. Заварицкий, Д. С. Коржинский, А. Г. Бетехин, В. С. Соболев, В. А. Николаев и др.). Как следствие бурного развития физико-химического направления в исследованиях природных процессов были созданы физико-химическая петрография

изверженных горных пород, парагенетический физико-химический анализ (анализ парагенезисов минералов), физико-химическая теория метасоматической зональности, физико-химический анализ парагенезисов рудных минералов и др. Идеи, на основе которых были созданы эти направления физико-химического анализа, достаточно подробно рассмотрены в специальной и учебной литературе.

На фоне обширной литературы по истории создания физико-химического анализа до последнего времени оставался неизученным вопрос о возникновении в нем ряда геометрических представлений. Работы и идеи Е. С. Федорова, оказавшие большое влияние на прогресс теоретических физико-химических исследований, не получили должного отражения в литературе. Ценность трудов и особенно идей Е. С. Федорова состоит в обосновании методов пространственного представления сложных многокомпонентных систем (метод параллельных векторов, метод непараллельных векторов, квадратная проекция тетраэдра, усовершенствование графических схем треугольной и тетраэдрической, графические операции с четырьмя независимыми переменными и др.). В основу законов физико-химического анализа были положены идеи, которые во многих случаях, опережая время, были сформулированы в виде закономерностей в работах Е. С. Федорова. Эти идеи, на наш взгляд, имеют большое будущее.

К наиболее существенным достижениям Е. С. Федорова, нашедшим отражение в теории физико-химического анализа, относятся: а) обоснование и развитие методов графического изображения составов многокомпонентных систем; б) высказывание идей, которые позднее были сформулированы в виде общих законов физико-химического анализа — законов непрерывности, корреляции, реакционного принципа, последовательности кристаллизации фаз и др.; в) развитие идей физико-химической направленности в исследованиях природных процессов и основных законов физико-химической петрографии.

### Развитие идей геометрического (топологического) направления физико-химического анализа

Графические методы изображения составов сложных систем и составляющих их фаз, а также результаты физико-химических экспериментов с этими системами имеют исключительно большое значение при физико-химическом анализе. Они позволяют проводить наглядные сопоставления составов фаз (минералов) и фракционатов (горных пород), выяснять тенденции изменения составов в рядах продуктов кристаллизации, наглядно сопоставлять относительные содержания компонентов и т. д.

Проблемы создания геометрических (графических) методов физико-химического анализа рассматривались в ряде работ Е. С. Федорова. Отметим наиболее характерные из них, это: «Простое и точное изображение точек пространства 4-х измерений на плоскость посредством векторов» (1909), «Существенное усовершенствование графических схем, треугольной и тетраэдрической» (1911), «Графические операции с четырьмя независимыми переменными» (1918а). В ряде работ Е. С. Федорова рассматриваются примеры практического применения операций с тремя и четырьмя независимыми переменными к анализу природных многокомпонентных составов.

Роль Е. С. Федорова в создании ряда методов геометрического анализа многокомпонентных систем признается физико-химиками. Так, В. Я. Аносов и С. А. Погодин в «Основных началах физико-химического анализа» (1947) пишут: «Если самым общим методом изображения тройных систем является метод треугольника Гиббса—Розебома, то для четверных систем таковым является метод тетраэдра, предложенный Розебомом

и немного позднее, независимо от него и в несколько иной форме Е. С. Федоровым» (с. 719).

Остановимся на методах изображения многокомпонентных систем. По мнению В. Я. Аносова и С. А. Погодина (1947, с. 793), следует иметь в виду различия в методах изображения четверных систем. Так, по методу Скоуте—Букке концентрация четырех компонентов рассматривается в виде четырех координат в четырехмерном пространстве. Подробное изложение этого способа приводится в статье В. П. Радицева (1947). Кроме этого способа, В. Я. Аносов и С. А. Погодин упоминают еще ряд способов изображения многокомпонентных систем, и в том числе «метод параллельных векторов Е. С. Федорова» и «его же метод непараллельных векторов». Эти способы изображения многокомпонентных систем рассматривались в специальных физико-химических работах В. П. Радицева (1947), В. Я. Аносова (1936), В. Н. Лодочникова (1924, 1926) и др.

Д. С. Коржинский (1957, с. 42), говоря о методах изображения химических составов минералов и пород, подчеркивает полезность принципов проективной геометрии и отмечает приоритет Е. С. Федорова в применении этих принципов к физической химии: «В развитии графических методов изображения составов фундаментальное значение имеют работы Е. С. Федорова, впервые применившего к этой области идеи высшей геометрии. Идеи Е. С. Федорова легли в основу монографической работы В. Н. Лодочникова (1924, 1926)». В разделе «Векторные методы изображения составов» он (Коржинский, 1957, с. 65) пишет: «Изображению многокомпонентных составов при помощи векторов были посвящены некоторые статьи Е. С. Федорова».

Векторные диаграммы для изображения составов получили широкое развитие и распространение при создании методик сопоставления составов горных пород. А. Н. Заварицкий создал петрохимический метод — метод эмпирического сопоставления составов изверженных горных пород с помощью сравнения положения фигуративных точек состава на графических моделях — диаграммах состава. Однако метод «петрохимии изверженных горных пород» лишь эмпирический. В этом отношении замечательны высказывания А. Н. Заварицкого (1950, с. 104): «В петрографии, когда речь идет о вещественном составе горных пород, мы встречаемся именно с такого рода эмпирическими данными». И далее (с. 105): «Мы не можем выражать петрографические закономерности в виде каких-то заранее данных формул и заранее представлять их какими-то геометрическими образами».

Приведенные выше высказывания говорят о существенных различиях в подходах к графическому изображению составов, с одной стороны, в физико-химическом анализе, а с другой — в петрохимии, т. е. при исследованиях продуктов природных процессов.

Для развития физико-химического анализа процессов кристаллизации многокомпонентных систем, по-видимому, большое значение приобретает «квадратная проекция тетраэдра» для изображения составов, впервые предложенная в 1907 г. Е. С. Федоровым. Такая квадратная проекция тетраэдра составов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами точечного изображения четверных составов и находит широкое применение при физико-химическом анализе парагенезисов минералов и в физической химии водных растворов (в гидрогеологии).

Отметим типичную особенность эмпирических методов изображения составов. В качестве примера возьмем метод В. Н. Лодочникова. Как подчеркивает Д. С. Коржинский (1957, с. 42), для метода В. Н. Лодочникова характерен «отказ от пространственных представлений при изображении многокомпонентных составов и последовательное применение принципа барицентрических проекций при всех графических операциях с векторами состава». Позиция В. Н. Лодочникова в отношении существа его методов изображения многокомпонентных составов четко обрисована Д. С. Кор-

жинским в той же работе (1957, с. 66): «В. Н. Лодочников в особенности настаивал на целесообразности полного отказа от пространственных представлений и искал в диаграмме многокомпонентных составов только удобное изображение относительных содержаний компонентов». Таким образом, позиция В. Н. Лодочникова в моделировании диаграмм многокомпонентных составов сводилась к полному отказу от создания таких диаграмм-моделей, которые отражали бы физическую природу рассматриваемых процессов. Эта позиция отражает содержание математического моделирования, когда оригинал-процесс и его модель имеют различную физическую природу.

Роль Е. С. Федорова в создании пространственных представлений (на современном языке это называется физическим моделированием) систем подчеркивалась А. Н. Заварицким и В. С. Соболевым (1961). По их мнению, «салический тетраэдр» (диаграмма четырехкомпонентной системы) Е. С. Федорова представляет иной подход к пространственному выражению составов, чем это имеет место на диаграммах В. Н. Лодочникова. На примере «салического тетраэдра» Е. С. Федоров пытался выяснить физико-химические (а не просто эмпирические) закономерности образования горных пород. Значение такого подхода вытекает из заключения А. Н. Заварицкого и В. С. Соболева (1961, 258): «Одной из самых важных четырехкомпонентных систем является так называемый салический тетраэдр, к которому неоднократно прибегал Е. С. Федоров при рассмотрении физико-химических закономерностей образования горных пород. Компонентами в такой системе он принимал кремнезем, нефелин, анортит, лейцит».

Салический тетраэдр представляет собой диаграмму системы, построенной по принципу фазовых диаграмм состояния физико-химических систем, к числу которых относятся и диаграммы плавкости. Следует отметить, что фазовые диаграммы (типа диаграмм плавкости) представляют лишь один из возможных видов физико-химических диаграмм, среди которых по способу выражения анализируемой информации могут быть выделены диаграммы состояний, импульсов, фазовых переходов, конфигураций и ряд других. И для каждого вида физико-химических диаграмм основой построения служат принципы проективной геометрии, впервые примененные Е. С. Федоровым для изображения составов многокомпонентных систем.

Салический тетраэдр Е. С. Федорова в несколько модифицированном виде широко использовался в работах А. Н. Заварицкого. А. Н. Заварицкий (1936) вместо лейцита в виде компонента системы взял калиофилит. На четверной диаграмме кремнезем—нефелин—анортит—калиофилит, подробно описанной А. Н. Заварицким и В. С. Соболевым (1961, с. 258—264), прослеживаются области устойчивости различных минералов (фаз), разные пути кристаллизации системы, обнаруживается существование одной инвариантной точки внутри такого тетраэдра, где находятся в равновесии четыре минерала: лейцит, плагиоклаз, калиналовый полевошпат и нефелин. На этой диаграмме выявляются условия, когда кристаллизация может закончиться на определенной поверхности или кривой, а в каких случаях она дойдет до инвариантной точки.

Наглядное изображение многокомпонентных систем даже в случае четырех компонентов весьма затруднительно. По-видимому, остаются справедливыми слова А. Н. Заварицкого и В. С. Соболева (1961, с. 258), что «нет полного экспериментального исследования важнейших четырехкомпонентных силикатных систем». Эти слова согласуются с заключением В. Я. Аносова и С. А. Погодина (1947, с. 794): «По многокомпонентным безводным системам . . . нет соответствующей литературы».

Как показано К. О. Кратцем и Э. Н. Елисеевым (1972), метод изображения четверных составов, предложенный Е. С. Федоровым в виде квадратной проекции тетраэдра, обладает наглядностью восприятия и удобен в применении для сопоставления состава фаз и фракционатов при кристал-

лизации сложных многокомпонентных систем (например, базальтовых расплавов), а также для сравнения составов изверженных горных пород. В связи с бурным развитием экспериментальных исследований важное значение приобретают методы и идеи графического сопоставления составов продуктов кристаллизации, создание которых связано с именем Е. С. Федорова.

Весьма примечательно заключение А. К. Болдырева (1921) о том, что в трудах Е. С. Федорова «рассеяно множество оригинальных идей». Многие из этих идей послужили основой для развития отдельных сторон теории кристаллизации и темами многочисленных дискуссий о процессах роста и растворения кристаллов.

### Геометрические изображения результатов физико-химических экспериментов и общие законы физико-химического анализа

По-видимому, следует подробнее остановиться на тех закономерностях, выявленных Е. С. Федоровым, идеи которых во многих случаях позднее были положены в основу законов физико-химического анализа. Так, в 1899 г. в статье «Об изучении химизма минералов и горных пород» Е. С. Федоров отметил корреляцию состава расплава и состава кристаллизующихся фаз (минералов) во время образования горных пород. В ней Е. С. Федоров писал: «Минералы некоторых групп, и прежде всего группы полевых шпатов, пироксена и амфибола, обладают способностью приспособляться к постепенно изменяющемуся составу магмы, параллельно сами изменяясь в своем составе» (1899, с. 301). Такое изложение характера взаимодействия состава среды и состава растущих в ней кристаллов является содержанием одного из основных принципов физико-химического анализа — принципа непрерывности. Для сравнения приведем формулировку принципа непрерывности, данную несколько позднее Н. С. Курнаковым: «При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно» (Аносов, Погодин, 1947, с. 516).

С обоснования Е. С. Федоровым приемов графического изображения состава многокомпонентных систем были заложены основы и другого принципа физико-химического анализа — принципа соответствия, который (Аносов и Погодин, 1947, с. 517) гласит: «каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ». Сформулировать принцип соответствия Н. С. Курнаков смог только после «геометризации» представлений состава многокомпонентных систем и фаз (минералов), впервые предложенной Е. С. Федоровым.

Внедрение в физическую химию геометрических представлений и изображение с их помощью результатов наблюдений и экспериментов привело к созданию целых комплексов методик физико-химического анализа, направленных на изучение: а) общих геометрических свойств (топологии) диаграмм, б) количественных соотношений между элементами (метрики) диаграмм. Идеи Е. С. Федорова — «решение стоящих перед нами вопросов путем математического анализа», — высказанные им в статье «Разум и инстинкт» (1915), нашли отражение и в развитии физико-химического анализа при создании «метрики» и «топологии» равновесных химических диаграмм. Идеи общих законов процессов кристаллизации рассматривались Е. С. Федоровым в работах «Самые общие законы кристаллизации. . .» (1904), «Опыт теории термодинамики кристаллов» (1897) и в других.

## Обратная задача физико-химических исследований при изучении природных процессов

Цели и задачи физико-химических исследований экспериментальных систем и природных образований прямо противоположны. Физической химией изучаются зависимости состава, структуры и свойств продуктов кристаллизации от условий проведения экспериментов — от температуры, давления и состава системы. Варьируя условия кристаллизации, мы получаем представления (физические модели) о всей совокупности превращений в рассматриваемой системе. Противоположные задачи стоят в случае физико-химических исследований природных процессов и образований. Объектом здесь служит конечный продукт кристаллизации, а задачей — восстановление тех условий, при которых проходила кристаллизация исследуемых горных пород, руд и минералов. Таким образом, задачи физической химии и задачи физико-химических исследований природных процессов прямо противоположны.

Оценивая состояние теоретических исследований природных процессов, А. Н. Заварицкий (1950, с. 104) писал: «Мы еще очень далеки от того, чтобы строить заключения путем дедукции, исходя из твердо установленных положений более общих наук: физической химии, кристаллохимии и т. д.». Отсюда вытекает необходимость развития разных (индуктивных и дедуктивных) методов исследования в областях наук о природных процессах. При этом решение обратной физико-химической задачи является творческим развитием идей и методов физико-химического анализа. Отправными моментами создания физико-химических теорий природных процессов (в том числе процессов образования изверженных горных пород) послужили графические методы анализа соотношений составов многокомпонентных систем, начало развития которым было положено трудами Е. С. Федорова.

Графические методы изображения состава исключительную роль приобрели в связи с выяснением особенностей распределения химических элементов в горных породах, минералах и в пределах отдельных кристаллов. Они позволяют наглядно сравнивать химические признаки объектов. Значение графических методов для выражения количественных соотношений компонентов, участвующих в исследуемых процессах, подчеркивалось А. Н. Заварицким (1950, с. 7): «Для того чтобы объяснить причины разнообразия в вещественном составе горных пород на основании физико-химических принципов, необходимо прежде всего точно и ясно в количественном выражении установить, в чем это разнообразие проявляется в действительности в естественных комплексах изверженных горных пород».

Проблеме создания геометрических методов анализа состава горных пород и минералов был посвящен ряд работ Е. С. Федорова. Вот важнейшие из них: «Об изучении химизма минералов и горных пород» (1899), «Естественная классификация и символизация химических составов изверженных горных пород» (1900а), «Наглядное изображение химического состава пород из области Христиании и лав Кавказа» (1914), «Приложение графических операций с тремя неизвестными переменными к составу слюд» (1918б), «Химический тетраэдр в петрографии» (1918в) и др.

С именем Е. С. Федорова связано создание основных законов физико-химической петрографии — науки, решающей обратную задачу — восстановление представлений об условиях протекания процессов кристаллизации по данным о составе продуктов кристаллизации. В работах Е. С. Федорова были поставлены проблемы последовательности выделения минералов при кристаллизации магмы, о роли гравитации в процессах кристаллизации магмы, о гравитационно-кинетической дифференциации, о реакционном принципе кристаллизации фаз и ряд других.

Остановимся на некоторых высказываниях Е. С. Федорова по основным проблемам кристаллизации при образовании природных горных пород и минералов. В статье «О новой группе изверженных горных пород» (1896) Е. С. Федоров писал: «Если отвлечься от. . . частных, то мы действительно приходим к одному общему закону, последовательности выделения минеральных составляющих частей» (с. 174).

В другой работе «О петрографической номенклатуре» (1900б) он пишет: «Если минералы первого выделения резко отличаются по удельному весу от остальной магмы, то они отсортировываются по этому свойству и образуют местные, более или менее густые скопления и даже сплошные толщи» (Федоров, с. 234). В последней цитате подчеркивается влияние гравитации на процессы кристаллизации. Значение этих высказываний рассматривалось С. П. Соловьевым (1955), который отмечал, что Евграф Степанович «был одним из первых исследователей, разрабатывавших теорию дифференциации, которую в настоящее время принято называть гравитационно-кинетической дифференциацией». Приоритет Е. С. Федорова неоспорим и в выдвигении идеи реакционного принципа кристаллизации. Примечательны в этом отношении слова А. Н. Заварицкого и В. С. Соболева (1961, с. 265): «Более чем за 30 лет до опубликования статьи Боуэна Е. С. Федоров по существу сформулировал реакционный принцип и неоднократно подчеркивал значение реакционных соотношений, правда, лишь для реакций непрерывного типа».

Графические методы сопоставлений составов различных продуктов природных процессов широко вошли в практику. Применяются различные способы пересчетов химических анализов изверженных горных пород — по методу А. Н. Заварицкого, П. Ниггли, по американской системе, по методу Н. Д. Соболева и многие другие способы пересчетов и «числовых характеристик». О пользе графических методов в изображении составов горных пород и минералов ныне уже говорить не надо. Эти методы столь широко и разнообразно применяются, что следует уже обратиться к проблеме вреда, когда разными исследователями применяются разные методы изображения и числовые характеристики, и эти методы и характеристики оказываются несопоставимыми. Отсюда возникает необходимость перехода от принципов математического моделирования (когда преследуется лишь цель удобного способа изображения результатов) к принципам физического моделирования, при котором модель отражает физическую природу рассматриваемых процессов и притом однозначно. Это путь унификации способов графического изображения составов продуктов кристаллизации, т. е. путь перехода от прагматического уровня создания диаграмм составов к семантическому и далее к синтаксическому уровню диаграмм термодинамических и физико-химических. При более высоких уровнях создания диаграмм состава рассматриваемых кристаллизующихся систем такие диаграммы будут создаваться по правилам, строго обоснованным самой природой процессов. В результате внедрения таких диаграмм в практику исследований природных процессов станут возможными более объективные выводы (без влияния на них представлений самих исследователей).

### Особенности графического изображения физико-химического процесса

Методы графического изображения физико-химических систем, распространенные в работах классической термодинамики и в физико-химическом анализе, являются главным образом методами изображения статических (равновесных) состояний. На практике для графического изображения составов и соотношений свойств фаз и систем с любым числом компонентов привлекаются «з а к р ы т ы е» геометрические многогранники (геометрические фигуры, вершинами которых служат компоненты

системы). Так, состав  $n$ -компонентной термодинамической или физико-химической системы по наиболее полному методу Курнакова изображается с помощью  $(n-1)$ -мерного правильного симплекса с числом вершин, равным числу компонентов системы, —  $n$ . Как известно, симплекс представляет собой многогранник данного пространства, не имеющий внутренних диагоналей. Методы изображения концентрационных треугольников (Гиббса, Розебума и Федорова), тетраэдров (Федорова, Скрейнемакерса), октаэдров (Скрейнемакерса) представляют собой частные случаи общего метода изображения составов многокомпонентных систем, разработанного Н. С. Курнаковым, — метода многомерных правильных симплексов. Применение этого метода для описания равновесных состояний было прогрессивным явлением, он воспринимался как общий метод геометрических представлений результатов экспериментальных физико-химических исследований многокомпонентных систем.

В случае же анализа процессов изменения систем фигуративная точка исходного состояния и состава системы начинает перемещаться в результате изменений, которые происходят с остаточным расплавом-раствором и твердыми фазами. Таким образом, в процессе кристаллизации — протекания необратимого процесса — фигуративная точка состава, например жидкости, смещается в направлении последующих ее состояний и описывает для ряда состояний путь процесса. Процессы изменения состава и свойств фаз физико-химической системы нередко непрерывны. Таким изменениям соответствует непрерывный путь процесса кристаллизации. И при достаточно продолжительном протекании процесса изменения системы (и вместе с этим изменения состава и свойств фаз этой системы) путь (траектория) изменения состояния кристаллизующейся системы (или фаз) может не только достичь границ многомерного правильного симплекса, но даже пересечь его грани. В этом случае дальнейшее продолжение пути необратимого непрерывного процесса может происходить уже в области «отрицательных» концентраций в выбранной системе компонентов. Такой парадокс с концентрациями при прослеживании пути необратимых непрерывных процессов возникает из-за некорректности применения конечных (замкнутых) многогранников (треугольников, тетраэдров, октаэдров, симплексов) для описания непрерывных (и в какой-то степени «бесконечных») изменений в системе.

Парадокс «отрицательных» концентраций компонентов в случае использования конечных кристаллографических фигур (замкнутых фигур — многогранников) в качестве моделей для изображения непрерывных необратимых процессов объясняется относительностью меры концентрации (Э. Н. Елисеев, 1974, с. 54). Отсюда следует, что для описания нестатических необратимых процессов (в том числе и процессов кристаллизации) следует применять иные геометрические модели.

В отличие от равновесных статических состояний многокомпонентных систем при рассмотрении необратимых природных процессов следует привлекать иные способы графического изображения состояний физико-химических систем. Для описания необратимых процессов кристаллизации в качестве моделей нужны уже не конечные многогранники, а бесконечные решетки и пучки, с помощью которых могут описываться вариации в составе и параметрах состояния ( $T$  и  $P$ ).

Динамика направленных необратимых процессов изменений в состоянии кристаллизующихся систем рассматривается с помощью предложенного нами аппарата (метрики, топологии и функционального анализа метрики равновесных и неравновесных физико-химических диаграмм) вариационного физико-химического анализа. При физико-химическом анализе равновесных (статических) состояний используются методы проективной геометрии. Для описания изменений системы вариационный физико-химический анализ привлекает идеи и методы другой — дифференциальной — геометрии и теории множеств. При протекании процесса

система проходит через ряд — совокупность — различных состояний. Описание процесса складывается из множества фигуративных точек состояний, отражающих путь изменения состава, условий существования и свойств системы. Основным понятием диаграмм-моделей процессов становятся непрерывные множества фигуративных точек.

Как показано в настоящей работе, выявленные с помощью вариационного физико-химического анализа общие закономерности зависимых изменений концентраций компонентов от условий протекания процессов могут быть экстраполированы на более широкие интервалы состояний с помощью теории подобия.

### История создания аналитического (метрического) направления в физико-химическом анализе

При равновесном состоянии системы параметры ее состояния постоянны, тогда как при неравновесном необратимом процессе параметры, определяющие состояние системы, изменяются. Уравнения состояния системы при фиксированных (постоянных) параметрах определяют сохранение равновесия в системе, а при изменении величин параметров состояния те же уравнения описывают ход процесса — неравновесные изменения состояния системы. Таким образом, состояние системы (как равновесное, так и неравновесное) определяется одним и тем же уравнением состояния.

Основы аналитического моделирования процессов изменения систем при кристаллизации были заложены И. Ф. Шредером (1890). Уравнения Шредера являются важнейшей страницей предыстории вариационного физико-химического анализа. Следует подробно рассмотреть не только логарифмику Шредера, но и ее развитие и роль в управлении составом фаз (и в том числе и полупроводников) методами кристаллизации.

1627  
Предыстория логарифмики Шредера. На направление научных поисков и исследований И. Ф. Шредера существенное влияние в студенческие годы в Горном институте оказали В. Ф. Алексеев и в первых самостоятельных исследованиях — Д. И. Менделеев. Под их влиянием основным направлением исследований И. Ф. Шредера стала теория растворов. Особенно велико было влияние работ В. Ф. Алексева, начатых им в 1873 г. и посвященных исследованиям теплоемкости растворов и определениям теплового эффекта их образования, измерениям давления пара при смешении двух жидкостей. Результатом изучения гетерогенных равновесий стала работа В. Ф. Алексева «О растворах». Дальнейшей разработкой предложенного В. Ф. Алексеевым метода оптических наблюдений над растворимостью применительно к твердым веществам явились замечательные исследования И. Ф. Шредера о растворимости твердых тел.

Логарифмика Шредера. И. Ф. Шредер показал, что закон Рауля может служить для уяснения отношений между растворимостью, молекулярным весом и температурой плавления растворяемого вещества. Результаты этой работы были обобщены в статье И. Ф. Шредера «О зависимости между температурами плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях» (1890а). Здесь он «высказал ряд замечательных по своей глубине идей, которые не потеряли своего значения и до сих пор» (Ю. И. Соловьев, 1959, с. 401).

Объектом изучения И. Ф. Шредера послужили растворы со слабо выраженными химическими взаимодействиями компонентов. В таких растворах (при отсутствии химического взаимодействия между компонентами) обнаруживается «весьма простой процесс» растворения твердого тела в растворителе, сходный с явлениями смешения двух газов, не действующих химически друг на друга.



На работу И. Ф. Шредера большое влияние оказали идеи Д. И. Менделеева, который впервые в 1887 г. применил выражение «состав раствора в мольных процентах». Кстати, Д. И. Менделеев задолго до работ Г. Льюиса ввел представление о дифференциальных изменениях свойств вещества и обратил внимание на важность использования переменных, производных от свойств раствора по его составу.

И. Ф. Шредер установил, что если откладывать по оси абсцисс логарифмы концентраций твердого раствора, насыщенного при температуре  $T$  (выраженной в градусах Кельвина), а по оси ординат — величины, обратные абсолютной температуре ( $1/T^\circ\text{K}$ ), то зависимость между ними изобразится в виде прямой линии. Отсюда следует, что введение логарифмики Шредера в учение о растворах ознаменовало не только создание метода обобщения экспериментальных данных, но в то же время и метода прогнозов — экстраполяции отдельных данных на целые области состояний рассматриваемых систем. Используя эту зависимость, «можно по найденным из опыта значениям предельной концентрации твердого раствора при двух температурах построить всю идеальную кривую растворимости в твердом состоянии» (Аносов, Погодин, 1947, с. 361).

Роль работ И. Ф. Шредера в развитии теории идеальных растворов. Выдающаяся роль работ И. Ф. Шредера в развитии теории идеальных растворов подчеркивалась в 1952 г. М. И. Шахпароновым. Возможность использования уравнения Шредера для многокомпонентных систем рассматривалась также В. М. Кравченко.

И. Ф. Шредер высказал идею о полной аналогии между растворимостью и понижением точки плавления одного тела другим. Отсюда следует, что уравнение зависимости концентрации насыщенного раствора от температуры может быть распространено и на расплавы. Таким образом, уравнение, впервые теоретически выведенное И. Ф. Шредером (и лишь четыре года спустя приведенное Ле Шателье), является основным уравнением физической химии пирометаллургических процессов при описании равновесий твердых и жидких фаз.

Логарифмика Шредера может быть выражена в виде двух типов уравнений:

$$\lg x = -a/T + b, \quad (1)$$

$$\lg x_A = -\frac{\Delta H_A^{\text{пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right), \quad (2)$$

где  $x$  — атомная концентрация компонента;  $\Delta H_A^{\text{пл}}$  — молярная теплота плавления (растворения);  $T_A$  — температура плавления (растворения) чистого компонента  $A$ ;  $a$  и  $b$  — коэффициенты;  $T$  — температура эксперимента.

Из этих выражений выводятся кривые ликвидуса эвтектических систем. Удовлетворительное согласование теории и опыта наблюдается в случае идеальных и близких к ним систем. Расхождения же между опытными и расчетными данными вызываются приближенным характером уравнений. При выводе уравнений Шредера не принимались во внимание: зависимость теплоты плавления или теплоты растворимости от температур, явления диссоциации и ассоциации, различие внутренних давлений, присутствие большого числа компонентов, атомные размеры, валентности химических элементов. Согласно В. Я. Аносову и С. А. Погодину, в настоящее время нет недостатка в уравнениях, учитывающих тот или иной из этих факторов, но единого уравнения, охватывающего все возможные факторы, влияющие на ход кривых плавкости (растворимости), мы пока не имеем.

О. А. Есин и П. В. Гельд подчеркивают, что уравнения типа Шредера «позволяют качественно правильно отразить имеющие здесь место закономерности» (1954, с. 606). Другие предложенные уравнения для учета особенностей реальных систем, по мнению этих же авторов, неудобны,

так как весьма громоздки, получены полуэмпирическим путем и содержат величины, зависимость которых от температуры и состава подлежит дополнительному изучению.

В. Я. Аносов и С. А. Погодин считают, что, несмотря на указанные выше недостатки, объясняемые большой сложностью строения насыщенных растворов, уравнение Шредера—Ле Шателье, устанавливающее количественную связь между идеальной растворимостью и температурой, сохраняет свое значение и до наших дней. «Отказываться от него, — пишут они, — было бы столь же неразумно, как отказываться от уравнения состояния идеальных газов под тем предлогом, что идеальных газов не существует» (Аносов и Погодин, 1947, с. 299).

**Развитие логарифмики Шредера.** Согласно В. А. Николаеву, уравнение изобарической кристаллизации в бинарных системах эвтектического типа «до сих пор не утратило своего значения для вычисления кривых эвтектической кристаллизации и с самого начала представляло собой крупный шаг вперед по сравнению с попыткой Вант-Гоффа в 1886 г. обосновать понижение температур кристаллизации в эвтектических системах на основании эмпирически найденного закона Рауля» (Николаев, 1953, с. 411). Далее В. А. Николаев приводит простейший вывод уравнения Шредера при помощи теории термодинамического потенциала и доказывает, что формула Шредера легко распространяется на бинарные системы с твердыми растворами, превращаясь в более поздние формулы Ван Лаара и Зельца. «Поэтому, — пишет он, — правильнее говорить о формулах Шредера—Ван Лаара для систем с твердыми растворами и о формуле Шредера для эвтектических систем» (Николаев, 1953, с. 412).

Существенный прогресс в развитии логарифмики Шредера наметился после появления работ В. А. Кожеурова, установившего критерий постоянства величин энергии смешения компонентов в трехкомпонентных расплавах и явления неразличимости в них ионов железа с разной валентностью.

Перспективы развития логарифмики Шредера связаны с изучением систем под большим давлением. В. Я. Аносов и С. А. Погодин пишут: «Вопрос о влиянии давления и температуры на равновесия между жидкими и твердыми фазами несомненно заслуживает большего внимания, чем ему уделялось до сего времени, ввиду значения этого вопроса для геологии и для техники высоких давлений» (1947, с. 300).

Уравнение Шредера легло в основу вывода термодинамических уравнений распределения химических элементов при кристаллизации магмы, позднее получивших экспериментальное подтверждение (Э. Н. Елисеев, 1971). Для различных давлений (9, 13.5 и 18 кбар) нами были выведены уравнения изобарического распределения компонентов между твердыми и жидкими фазами (при температурах от 1100 до 1400° С) для многокомпонентных базальтовых систем (по данным экспериментов А. Э. Рингвуда, Д. Х. Грина, 1968, и др.). Выведенные для многокомпонентных систем уравнения подобны уравнению Шредера. Они учитывают различия в размерах ионов растворителя и растворенных веществ.

### **Об управлении составом фаз (в том числе и полупроводников) методами кристаллизации**

Очистка твердых веществ издавна является важной отраслью химии. Чрезвычайно важным аспектом равновесия жидкой и твердых сосуществующих фаз, поскольку это касается контроля состава, является неодинаковое распределение компонентов между фазами как естественное следствие термодинамических свойств двух фаз при равновесии. Так оценивает роль термодинамических условий на состав полупроводников К. Д. Термонд (1962) при рассмотрении проблемы «Управление составом

полупроводников методами кристаллизации». Рассматривая теорию кристаллизации идеальных бинарных жидкостей, он пишет: «Когда компоненты  $A$  и  $B$  смешаны и образуют идеальный жидкий и твердый растворы, изменения термодинамических свойств, происходящие при смешении, аналогичны тем, которые имеют место при смешении двух идеальных газов» (1962, с. 142). При этом К. Д. Тёрмонд приводит современные уравнения управления составом бинарных полупроводников методами кристаллизации, которые целиком соответствуют уравнению Шредера—Ван Лаара. К. Д. Тёрмонд не делает каких бы то ни было ссылок на авторство уравнений. Им же игнорируется и та большая борьба мнений вокруг утверждения И. Ф. Шредера о том, что при растворении твердого тела в растворителе (без химического взаимодействия, т. е. в случае идеальных растворов) происходит весьма простой процесс, мало отличающийся от явления смешения двух газов, не действующих химически друг на друга (Ю. И. Соловьев, 1959, с. 401—408).

Исследования И. Ф. Шредера положили начало анализу равновесий в системах жидкость—твердая фаза и, помимо указанных выше работ, получили дальнейшее развитие в исследованиях Н. И. Степанова, В. К. Семенченко, О. А. Есина, М. И. Шахпаронова и ряда других ученых. История развития логарифмики Шредера (начиная с его работы 1890 г.) свидетельствует о ее большом творческом влиянии на дальнейшее развитие идей в химической термодинамике растворов-расплавов. Отмечена перспективность дальнейших изысканий применимости этих идей к физико-химическому анализу процессов кристаллизации и к управлению составом фаз в многокомпонентных системах (особенно в условиях высоких значений параметров  $P$  и  $T$ ).

#### ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Изучение количественных соотношений элементов равновесных химических диаграмм привело к созданию особого направления в теории физико-химического анализа — метрики равновесной химической диаграммы (Н. И. Степанов). Значительный вклад в развитие метрики химических диаграмм внесли В. Я. Аносов, а для систем с ассоциированными компонентами — Е. Е. Черкашин (1958).

Следующим этапом в математическом обобщении физико-химических или химических (равновесных и неравновесных) диаграмм является функциональный анализ метрики этих диаграмм, предложенный нами. При рассмотрении равновесных состояний с помощью фазовых диаграмм особое внимание обращалось на расположение отдельных фигуративных точек, отвечающих составу тех или иных продуктов кристаллизации. Направление же процессов изменения системы при кристаллизации фиксируется уже не фигуративной точкой, а вариационной линией фигуративных точек. Вариационные линии фигуративных точек продуктов кристаллизации на диаграммах состояния отражают изменения в химизме целого ряда продуктов кристаллизации одного процесса. Отдельные значения экспериментальных данных серии продуктов кристаллизации отвечают положению «усредненной» вариационной линии фигуративных точек. Дальнейшее обобщение полученных результатов обработки не будет сводиться к исследованиям отклонений каждого отдельного значения эксперимента от вариационной линии. Здесь уже рассматриваются иные по своей природе вариации. Не вариации отдельных значений являются предметом дальнейшего рассмотрения, а вариации в положении самих «усредненных» вариационных линий фигуративных точек, рассчитанных для разных путей кристаллизации и для разных систем и их состояний. Таким образом, предметом второго этапа вариационного анализа кристаллизующихся систем уже являются функции от экспери-

ментально определенных функций, т. е. функционалы. Поскольку цель второго этапа вариационного анализа — рассмотрение уже обобщенных функций состояния или распределения такого вида, который имеет логическую обоснованность по отношению к коэффициентам и свободным членам уравнения, дальнейшее обобщение уже теряет гибкий вероятностный характер и приобретает жесткий характер функционального анализа.

Как отмечалось нами ранее (Э. Н. Елисеев, 1971, с. 36), основным результатом развития второго этапа вариационного физико-химического анализа процессов кристаллизации является установление линейности функционала, обобщающего функции состояния и функции распределения окислов (компонентов) в кристаллизующихся многокомпонентных системах. Каждой функции распределения компонента в зависимости от температуры при том или ином давлении в функциональном пространстве соответствует одна определенная точка. При этом было показано, что для стационарных процессов вариация — производная функционала — энтропии плавления равна нулю, а это согласуется с условиями принципа стационарного действия Остроградского—Гамильтона.

С другой стороны, развитие теории физико-химического анализа, по-видимому, может быть связано с введением в этот анализ «полуэмпирических методов термодинамики», основанных на применении метода термодинамического подобия. Сущность задач и исходных положений метода подобия в термодинамике рассматривалась К. А. Путиловым (1973), который подчеркивал, что наши знания об основных термодинамических свойствах материалов и даже металлов остаются по-прежнему неудовлетворительными, несмотря на огромное число публикаций. По его мнению, «чтобы метод термодинамического подобия можно было успешно применять к металлам, сплавам и многочисленным интерметаллическим соединениям, нужно было бы иметь достаточно надежные сведения о зависимости энергии и энтропии от параметров состояния и химической природы металлов» (Путилов, 1973, с. 66). И далее там же: «Важно и, по-видимому, можно восполнить этот пробел, не ожидая, когда будет создана строгая и всеобъемлющая статистическая теория металлов. При этом нужно стремиться с достаточной точностью количественно охарактеризовать эту картину, используя всего лишь два-три структурно-химических параметра, которые вместе с тем должны были бы служить безразмерными критериями подобия металлов». Для этого, по мнению К. А. Путилова, следовало бы развить «полуэмпирическую картину строения металлов», которая позволит выявить простые соотношения, связывающие термодинамические свойства металлов с удачно выбранными безразмерными параметрами, характеризующими природу и состояние металлов. На наш взгляд, таким же путем могут быть созданы условия применения метода термодинамического подобия к исследованию и других материалов.

Идеи создания «полуэмпирической картины строения металлов» К. А. Путилова в целом гармонируют с идеями обобщенных методов исследования сложных физико-химических систем, которые создаются в настоящее время и рассмотрены в настоящей работе. Следует подчеркнуть, что для сложных физико-химических систем (как и для всех случаев, когда в литературе отсутствуют данные о многих параметрах состояния) перспективны приемы и методы, основанные на использовании эмпирических параметров состояния и полуэмпирических картин процессов. Так, для случая двухкомпонентных систем эмпирические соотношения между параметрами состояния кристаллизующихся (эвтектических) систем были обобщены в уравнении Шредера (1890). В более ранней работе автора (Елисеев, 1971) показано, что для анализа более сложных систем перспективно использование ряда эмпирических параметров состояния — эмпирической температуры (Каратеодори, 1964), эмпирической энтропии

(Фальк, 1959) и эмпирической энтальпии компонентов в многокомпонентных системах (Елисеев, 1971).

Еще одним стимулом дальнейшего развития теории физико-химического анализа является разработка идей прямого исследования вариаций состояний динамически изменяющихся систем. При этом новые возможности в исследовании вариаций состояний таких систем открывает «принцип замедления в неравновесной термодинамике», описанный в 1974 г. Б. Х. Лавенда. Принцип «замедления» сформулирован на основе первого и второго начал термодинамики. Исходя из этого принципа, получает выражение (через значения вторых вариаций термодинамических и обобщенных термодинамических потенциалов) необходимое и достаточное условие устойчивости равновесия. Согласно Б. Х. Лавенда (Lavenda, 1974), указанное выше условие устойчивости равновесия является только необходимым условием устойчивости для неравновесных стационарных состояний.

Физико-химический анализ должен разрабатываться\* применительно к равновесным и неравновесным состояниям, а также к равновесным и неравновесным процессам. Развитие теории необратимых процессов (Гленсдорф и Пригожин, 1971) обеспечивает включение в сферу теории физико-химического анализа устойчивых и неустойчивых состояний как вблизи, так и вдали от равновесия.

---

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

# НЕОБРАТИМЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

С перенесением основного внимания при физико-химическом анализе с равновесного (статического) состояния на характеристику процессов динамического изменения в системе потребовалось расширить обоснования термодинамики, ввести иные методы математического анализа результатов физико-химических экспериментов и их геометрического изображения. На новых вариационных физико-химических диаграммах процессов, отражающих изменения макроскопических свойств, — температуры, давления и концентрации компонентов (фаз и систем) — **фигуративная точка**, которая принималась за основу при характеристике состояния равновесия с помощью диаграмм, теряет свойства постоянства и неизменности. Основой уже становится множество точек — группа фигуративных точек, отражающих путь изменения свойств и состава системы. Основным понятием, характеризующим протекание процесса в системе, становятся непрерывные множества фигуративных точек.

Существенно отличаются и способы геометрического изображения равновесного состояния и процессов изменения в кристаллизующихся системах. Для характеристики равновесной химической (и физико-химической) диаграммы применяется проективная геометрия и рассматриваются взаимные расположения фигуративных точек, которым приписываются различные свойства или соотношения концентраций компонентов или фаз.

Для характеристики процессов дифференциального изменения состава и свойств в кристаллизующихся системах нами было предложено ввести в физико-химический анализ дифференциальную геометрию, которая имеет дело со связанными и непрерывными множествами, что может быть использовано для описания непрерывных изменений в кристаллизующихся системах. Наглядность отражения хода необратимого процесса (при небольшом числе независимых переменных) обуславливается применением дифференциальной геометрии в трехмерном вещественном евклидовом пространстве.

## Глава 1

### ТЕОРИЯ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

При рассмотрении изменений в состоянии системы мы выходим за рамки классической термодинамики, которая не занимается теорией необратимых процессов. Говоря об изменениях в состоянии рассматриваемой системы, мы сможем точно определить их характер, если сумеем описать траекторию изменения (движения) параметров, определяющих состояние данной системы в каждый момент движения.

Как отмечают Б. Боли и Дж. Уэйнер, «на первый взгляд кажется, что можно было бы перейти от теории равновесных систем к теории неравновесных, параметры которых зависят от положения в пространстве, путем соответствующего предельного процесса, деля систему на большое число мелких элементов, в каждом из которых по мере уменьшения размеров состояние все более и более приближается к равновесному состоянию. Однако строго выполнить такой предельный подход оказывается затруднительным, так как на каждом этапе элементы представляют собой фактически неравновесные системы, к которым предыдущая теория не применима» (1964, с. 21). Исходя из сказанного, Б. Боли и Дж. Уэйнер заключают, что термодинамику неравновесных систем следует рассматривать с более фундаментальных позиций как предмет, имеющий свои основные представления и принципы, а экстенсивные параметры и функции состояния, характеризующие равновесное состояние, сохраняют свой смысл и для неравновесных систем при преобразовании их в интенсивные параметры процессов путем деления рассматриваемых величин на массу системы (Боли и Уэйнер, 1964, с. 22).

Соотношение между равновесной — классической термодинамикой, рассматривающей условия существования равновесия в системе, и неравновесной термодинамикой, описывающей процессы изменений состояний в системе, принципиально то же, что и при рассмотрении условий покоя и условий движения системы.

Равновесное состояние системы, как отмечалось Дж. У. Гиббсом (1950), может рассматриваться как частный случай непрерывного изменения ее состояния; когда состояние тела рассматривается «как положение точки на плоскости» и когда «диаграмма применяется только для демонстрации или иллюстрации общих теорем, нет необходимости принимать какой-либо частный метод построения диаграмм, хотя это и может оказаться удобным. В этом случае достаточно предположить, что различные состояния тела непрерывно представляются точками на плоскости» (Гиббс, 1950, с. 67).

При необратимых процессах скорость комплексных фазовых переходов зависит как от термодинамических, так и от чисто кинетических факторов. А. А. Жуков (1971), рассматривая термодинамику и кинетику отжига стали, особое внимание обращает на то, что многие чисто кинетические факторы в значительной мере зависят от термодинамических. Им было показано, что считавшийся кинетическим параметр — число центров графитизации стали — зависит от термодинамического параметра — уровня термодинамической активности углерода. Этот параметр термодинамической активности «как бы дважды участвует в системе факторов, обуславливающих характер кинетики графитизации стали. Отсюда и существенная нелинейность зависимости последней от отдельных параметров, побуждающая многих исследователей отрицать ведущую роль термодинамических факторов, в то время как они присутствуют во всех указанных зависимостях» (Жуков, 1971, с. 233, 234).

Тот же автор отмечает, что взаимосвязь между кинетикой и термодинамикой кристаллизации (на примере чугуна) может быть выявлена методами термодинамики необратимых процессов. Однако из-за большого числа взаимосвязанных процессов (кристаллизация одновременно двух, а иногда трех фаз; выделение теплоты кристаллизации; теплоперенос; массоперенос диффузией, термодиффузией, конвекцией, фильтрацией и т. п.) «решение общей задачи пока представляется весьма сложным» и по этим причинам в работе (Жуков, 1971) не рассматривается.

Динамика направленных необратимых процессов изменения в состоянии кристаллизующихся многокомпонентных систем исследовалась автором ранее (Э. Н. Елисеев, 1971). Физическая природа изменений состояния реальных кристаллизующихся систем изучалась с позиций общей динамической теории процессов кристаллизации. Применение принципов

термодинамики стационарных необратимых процессов позволило выявить признаки вырождения этих систем (уменьшение числа независимых переменных, определяющих состояние системы).

Рассматривая общие особенности необратимых процессов, следует подчеркнуть, что существуют большие трудности при исследовании и описании тех процессов переноса, которые непосредственно механическими возмущениями не вызваны. Типичными примерами такого рода процессов являются теплопроводность, диффузия вещества и другие.

Среди разнообразных систем, в которых протекают необратимые процессы, наибольший интерес представляют так называемые *неоднородные системы*, широко распространенные в природе и технике.

### ПРОБЛЕМЫ НЕОДНОРОДНОСТИ И АНИЗОТРОПНОСТИ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Неоднородные системы характеризуются в разных частях неоднородными состояниями, которые возникают как следствие протекания процессов переноса тепла и вещества, приводящих к возникновению в системе неоднородного распределения температуры, давления и концентраций компонентов. Системы с неоднородным состоянием могут возникать как в замкнутых — закрытых (изолированных), так и в открытых (неизолированных) системах. Существуют различия в устойчивости неоднородных состояний в открытых и закрытых системах — в закрытой (изолированной) системе неоднородное состояние может существовать лишь в течение короткого промежутка времени, по прошествии которого система переходит в однородное равновесное состояние. Рассмотрение неоднородных состояний закрытой системы, по-видимому, должно ограничиваться в основном их релаксацией.

Опыт исследования конкретных закрытых систем показывает основные закономерности возникновения релаксации их состояний, это: а) эволюция состояний системы (от произвольного начального неоднородного к равновесному); б) соответствие феноменологическим уравнениям конечной стадии приближения системы к равновесию (затухание теплового градиента происходит согласно феноменологическим уравнениям — закону теплопроводности Фурье); в) общие свойства начального состояния системы в достижении как окончательного равновесного состояния, так и конечной стадии затухания релаксации в закрытой системе. Тонкие детали начального состояния быстро «смывает» релаксационный процесс, и они на последующие состояния не влияют.

Согласно эргодической теории Ван Хова, конечное равновесное состояние зависит только от распределения энергии. Закрытые и открытые (однородные и неоднородные) системы и отличаются характером распределения энергии.

Когда мы говорим о неоднородности системы, мы тем самым подчеркиваем, что интенсивные переменные (типа температуры и плотности) изменяются в ней от точки к точке. Такое описание системы имеет методический смысл при медленном, «плавном», изменении этих интенсивных параметров вдоль каких-либо направлений (например, по вертикали или горизонтали) системы.

В открытой (не изолированной) системе неоднородные состояния возникают под влиянием внешних факторов, причем существуют они неограниченное время.

При характеристике неоднородных состояний в открытых системах необходим учет взаимодействия системы с факторами движения, оказывающими воздействие на систему. Существуют различные по характеру и по своей природе движущие факторы, которые приводят к *переносу* в системах: а) количества движения (ламинарные и турбулентные потоки, трение, межфазовый перенос, вязкое течение), б) энергии (тепло-

проводность, теплообмен и теплоперенос), в) массы (массовые потоки, массоотдача, массопередача, диффузия). В каждом конкретном случае воздействия этих факторов на открытую (например, физико-химическую) систему следует рассматривать реакции систем на внешнее воздействие (Берд, Стьюарт, Лайтфут, 1974).

Прежде чем перейти к рассмотрению причин и примеров возникновения неоднородностей в открытых системах, следует коснуться некоторых общих вопросов неоднородностей распределения плотности, температуры и давления в таких системах.

Неоднородная в целом система может быть разделена на подсистемы, внутри которых изменение переменных (температуры, давления, плотности) несущественно. Эти подсистемы, как подчеркивается в теории необратимых процессов, должны быть не слишком малы, «иначе флуктуации энергии и плотности будут настолько велики, что мы не сможем приписывать этим величинам определенных значений» (Честер, 1966, с. 74).

Следует отметить ряд обстоятельств, которые дают возможность последовательно описать неравновесные состояния, складывающиеся в непрерывный необратимый процесс. Наиболее существенно общее положение, характеризующее соотношение величины (размеров) кристаллизующейся системы и времени, необходимого для перехода из неравновесного состояния в равновесное. При таком переходе чрезвычайно важную роль играет структурное распределение фаз и компонентов в кристаллизующейся системе.

Рассматривая проблемы необратимых процессов, Дж. Честер (1966, с. 18), ссылаясь на работы Ван Хова, подчеркивает, что «фазы системы случайно распределены во все моменты времени в том и только том случае, если система находится в состоянии полного равновесия». При этом «случайное распределение» здесь имеет смысл изотропного — равномерного — распределения.

При анизотропном распределении вещества в системе в процессе кристаллизации равновесие достигается только на тех участках системы, где отмечается равномерное распределение фаз и компонентов. Время перехода в равновесие, т. е. время релаксации, как следует из общих законов кинетики процессов, с уменьшением размеров системы быстро сокращается. Поэтому в неоднородных и анизотропных в целом системах отдельные ее части — подсистемы — могут находиться в равновесном состоянии и иметь однородный состав.

Случай сложной неоднородной системы, включающей равновесные подсистемы, отвечает условиям достижения и сохранения в неоднородной системе на отдельных ее участках локального равновесия. С понятием локального равновесия перекликается понятие квазистатического изменения состояния системы, введенного К. Каратеодори (1964), которое охватывает ряд равновесных состояний. Каждому квазистатическому процессу — изменению состояния по К. Каратеодори — в многомерном пространстве соответствует определенная кривая. Для определения термодинамических функций неравновесных состояний Д. Н. Зубарев (1971) использует метод, основанный на введении локальноравновесных распределений Гиббса. В системах, находящихся в стационарных внешних условиях, устанавливается стационарное распределение, которое Д. Н. Зубарев предлагает называть стационарным локальным равновесным. Д. С. Коржинский (1957, с. 23) системы с такого рода распределением состояний называет иначе — мозаичноравновесными. Количественная характеристика локального равновесия, согласно П. Гленсдорфу и И. Пригожину (1971), определяется величиной локального потенциала.

Возникновение неоднородных систем с локальноравновесными свойствами обеспечивается определенными связями между потоками и силами, оказывающими воздействие на эти системы.

Необходимо несколько подробнее остановиться на взаимодействии потоков и сил внутри неоднородных открытых систем, которые обеспечивают сохранение на отдельных участках таких систем локального равновесия.

Неоднородные (открытые) системы с локальноравновесными подсистемами возникают под воздействием необратимого переноса массы, импульса и энергии. Системы, в которых совершаются такие необратимые процессы (реакции), могут исследоваться с позиций как теории необратимых процессов, так и гидродинамики и кинетики, а также теории реакции системы на внешнее воздействие. Взаимодействие переноса массы, импульса (количества движений) и энергии при протекании необратимых процессов, когда равновесие на определенном молекулярном уровне циклическим процессом не удерживается, подчинено принципам теории Онзагера: микроскопической обратимости, взаимности и линейному взаимодействию разных необратимых процессов.

Методы термодинамики неравновесных процессов дают возможность установить связь между явлениями, кажущимися вполне независимыми. Существование эффективных связей между двумя неравновесными процессами устанавливается экспериментально. Но если опытным путем установлено наличие связи между данной силой  $X_k$  и потоком  $J_i$ , то, согласно соотношению взаимности Онзагера (феноменологические коэффициенты Онзагера удовлетворяют условию симметрии  $L_{ik} = L_{ki}$ ), будет существовать также и обратная связь — между силой  $X_i$  и потоком  $J_k$ . Другим важным критерием сокращения числа эффективных связей является принцип симметрии Кюри, связывающий симметрию следствия с симметрией причины.

Исходя из взаимодействия тепловых потоков и потоков вещества, в открытых системах при нормальной кристаллизации сложных многокомпонентных систем появляются направленные процессы. Гипотеза о линейном взаимодействии разных необратимых процессов, протекающих одновременно в одной системе, высказанная в 1931 г. Л. Онзагером, подразумевает симметричное соотношение между влиянием градиента температуры на поток вещества и обратное соотношение между градиентом концентрации и теплопроводностью. Такие соотношения между разными необратимыми процессами (переноса массы, энергии и импульса) вызваны тем обстоятельством, что перенос массы, импульса и энергии в открытой системе связан с одним и тем же молекулярным механизмом. Макроскопические уравнения процессов переноса имеют, как видно из нижеприведенных примеров, одинаковый вид.

а. Когда система (жидкость или жидкость с кристаллами твердых фаз) представляет собой смесь, наряду с механическим переносом массы в ней протекает необратимый молекулярный процесс переноса массы — диффузия. Плотность потока диффузии ( $j_M$ ) связана с градиентом концентрации  $\nabla c$  при условии малости последнего следующим соотношением:

$$j_M = -D \nabla c.$$

В уравнении диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии, содержится соотношение, которое свидетельствует, что убыль концентрации в единицу времени пропорциональна потоку этой концентрации, охватываемой рассматриваемый объем системы.

б. В вязкой жидкости любой градиент скорости  $\nabla v$  вызывает дополнительно и необратимый перенос импульса. При движении среды полный перенос импульса описывается уравнением

$$\frac{\partial v}{\partial t} \sim \Delta v \frac{\eta}{\rho},$$

где  $\eta$  — коэффициент вязкости среды;  $\rho$  — плотность.

При малых градиентах скорости поток импульса ( $j_p$ ) связан с градиентом скорости уравнением:

$$j_p = -\eta \nabla v.$$

в. При наличии в кристаллизующейся системе градиента температуры  $\nabla T$  в ней возникает и необратимый перенос энергии — теплопроводность. В случае однородности и неподвижности жидкости в ней происходит передача тепла согласно уравнению, которое имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T \frac{\chi}{C},$$

где  $\chi$  — коэффициент теплопроводности, связанный с градиентом температуры  $\nabla T$  соотношением

$$j_E = -\chi \nabla T.$$

Здесь  $j_E$  — поток энергии;  $C$  — теплоемкость вещества среды, а само уравнение теплопроводности является следствием закона сохранения энергии.

Поскольку необратимый перенос массы, импульса и энергии в системах (в газе, жидкости, в системе жидкость + твердые фазы, т. е. в кристаллизующихся системах) связан с одним и тем же «молекулярным» механизмом, а макроскопические уравнения процессов переноса имеют одинаковый вид, естественно, что должны быть пропорциональны друг другу и иметь один и тот же порядок величины входящие в них кинетические коэффициенты:  $D$  — переноса массы — диффузии,  $\frac{\eta}{\rho}$  — переноса импульса и  $\frac{\chi}{C}$  — переноса энергии, т. е.

$$D \sim \frac{\eta}{\rho} \sim \frac{\chi}{C}.$$

Из этого уравнения пропорциональности коэффициентов потоков массы, импульса и энергии следуют выражения для коэффициентов теплопроводности ( $\chi$ ) и вязкости ( $\eta$ ):

$$\chi \sim Cvl \text{ и } \eta \sim \rho vl,$$

где  $l$  — длина свободного пробега молекул;  $v$  — средняя тепловая скорость молекул.

Более детальный анализ связи кинетических коэффициентов с молекулярными характеристиками вещества может быть осуществлен на основе изучения «неравновесных функций распределения», что представляет предмет кинетики.

Следует отметить, что в гидродинамике коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности являются эмпирическими параметрами вещества среды. Уравнения движения вязкой жидкости в гидродинамике нелинейны, поэтому их решение для реальных случаев весьма затруднительно. В связи с этим в гидродинамике широко применяются критерии подобия. Так, при рассмотрении движения тела (слоя течения, состоящего из совокупности твердых фаз) в потоке жидкости составляется комплексная переменная из четырех исходных переменных величин:  $\rho$  — плотности,  $\eta$  — вязкости,  $a$  — параметрических размеров тела и  $v$  — его скорости.

Комплексная переменная  $\frac{\rho v a}{\eta} = Re$  становится единственной характеристикой такой системы; она не зависит от выбора системы единиц, так как по своей природе безразмерна. Поскольку эта комплексная переменная  $Re = \frac{\rho v a}{\eta}$  (называемая в литературе числом Рейнольдса) величина скалярная, то она не зависит и от выбора системы отсчета. В результате сведения четырех исходных (экспериментально определенных)

величин к одной комплексной безразмерной скалярной переменной (что и требуют основные положения теории подобия процессов) каждый тип движения тела в жидкости оказывается охарактеризованным (смоделированным) независимо от конкретных значений исходных (экспериментально получаемых) параметров, входящих в комплексный параметр — число Рейнольдса.

Обобщение закономерностей динамики изменения состава в кристаллизующихся (нередко с проявлениями дифференциации) системах может быть достигнуто путем привлечения теории подобия, что и становится целью во второй части настоящей работы, где разбираются теоретические основы моделирования физико-химических процессов кристаллизации.

Из изложенного следует, что при анализе необратимых процессов необходимо количественный учет явлений переноса: массы (перенос массы описывается уравнением непрерывности), импульса (учитывается уравнением движения) и энергии (описывается уравнением теплового баланса). Для решения гидродинамических задач, помимо уравнений переноса массы, импульса и энергии, необходимо знать еще уравнение состояния вещества среды.

Уравнения состояния кристаллизующейся системы совместно с уравнениями, характеризующими зависимость кинетических коэффициентов (потоков массы, импульса и энергии) от температуры и плотности, позволяют аналитически описывать различные явления, сопровождающие процессы кристаллизации многокомпонентных систем:

а) влияние гравитации на возникновение стратификации в открытых физико-химических системах; б) дифференциацию систем; в) возникновение разных путей кристаллизационной дифференциации многофазных и многокомпонентных систем; г) влияние скорости охлаждения системы при нестационарном протекании процесса кристаллизации, а также ряд других сопряженных с кристаллизацией явлений и процессов.

Аналитическому описанию процессов кристаллизации способствует знание тенденций их протекания и условий, которые ограничивают протекание процессов.

## НЕОДНОРОДНЫЕ АНИЗОТРОПНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В неравномерно охлаждающейся жидкости, которая находится под влиянием поля тяжести, при определенных условиях может наступить состояние механического равновесия. В таком случае различные части неоднородной системы будут оставаться неподвижными. Достижение системой (например, системой жидкость + твердые фазы) механического равновесия вовсе не означает наличия в ней термодинамического равновесия. Пространственная неоднородность распределения температуры в системе неизбежно приводит к возникновению теплового потока.

Температура жидкости, находящейся в состоянии механического равновесия, зависит лишь от вертикальной координаты и притом линейно. Равновесный градиент температуры, как отмечают Г. З. Гершуни и Е. М. Жуховицкий (1972, с. 13), «во всех точках жидкости вертикален и имеет постоянное значение»:

$$\nabla T_0 = A \ Y.$$

Это соотношение описано В. С. Сорокиным (1953) в работе «Вариационный метод в теории конвекции». Здесь  $\nabla T_0$  — градиент равновесного распределения температуры;  $A$  — постоянная величина;  $Y$  — вектор постоянной величины, направленный вертикально.

Формула Сорокина является количественным выражением необходимого условия существования механического равновесия в неравномерно нагретой жидкости. Если это условие не выполнено, т. е. температура

зависит линейно не только от высоты ( $z$ ) ( $T_0 = -Az + B$ ), но и от горизонтальных координат  $x$  и  $y$  (в этом случае горизонтальные компоненты градиента температуры не равны нулю:  $\frac{\partial T_0}{\partial x} \neq 0$  и  $\frac{\partial T_0}{\partial y} \neq 0$ ), то механическое равновесие невозможно, и в итоге возникает конвекция. Конвекция происходит и при нелинейной зависимости температуры от высоты положения рассматриваемой точки в неоднородно нагретой системе.

Механическое равновесие в неравномерно нагретой жидкости (в поле тяжести) устанавливается при условии линейного соотношения изменения температуры в системе с высотой. Если же неоднородность охлаждения (или нагрева) оказывается гораздо большей, то равновесие становится неустойчивым и в результате развития возмущений и конвективных движений нарушается.

Необходимое для возникновения механического равновесия линейное распределение температуры ( $T_0 = -Az + B$ ) легко устанавливается в плоском горизонтальном слое жидкости. Из теории механического равновесия жидкости следует, что в плоском горизонтальном слое жидкости для сохранения равновесия постоянные температуры должны поддерживаться вдоль плоскостей, ограничивающих этот слой жидкости. Градиент температуры в слое жидкости будет в этом случае вертикальным, постоянным и равным по величине произведению разности температур границ слоя на его толщину.

Если жидкость заполняет полость произвольной формы, то равновесное распределение температуры в жидкости (при постоянном источнике или поглотителе тепла) согласуется с границами полости.

Интересен случай, когда полость, заполненная жидкостью, окружена однородным (в отношении температурного режима) твердым массивом. В случае разной теплопроводности жидкости и твердого массива при условии существования постоянного вертикального градиента равновесное распределение температуры в жидкости возможно лишь при особых формах полости: эллипсоида вращения (сфероида), горизонтального и вертикального эллиптического цилиндра, плоского горизонтального слоя. Таким образом, теоретически равновесное распределение температуры в жидкости возникает лишь при определенных формах полости, которую она заполняет.

Значительный интерес представляет конвективная устойчивость смесей, состоящих из реагирующих компонентов (например, жидкость с кристаллами твердой фазы). Если температура вдоль смеси не меняется, то единственной причиной, вызывающей тепловую конвекцию, является неоднородность концентрации компонентов в этой смеси. В этом отношении интересны неизотермические смеси. При неоднородности охлаждения в процессе кристаллизации возникают неизотермические смеси жидкости и твердых фаз. При этом возможны две причины появления конвективной силы — неоднородность температуры и концентрации, а также два диссипативных механизма — теплопроводность и диффузия (поток тепла и поток вещества).

Диффузионный поток вещества возникает в смеси (например, в смеси жидкость + кристаллы) не только при наличии градиента концентрации (диффузия), но также при наличии градиента температуры (термодиффузия) и градиента давления (бародиффузия). В свою очередь тепловой поток может возникать как под влиянием градиента температуры (теплопроводность), так и градиента концентрации (диффузионная теплопроводность).

Необходимым условием равновесия в смесях фаз, как и в случае чистой среды, является вертикальность и постоянство градиента плотности (Гершуни, Жуховицкий, 1972, с. 220). Отсюда механическое равновесие смеси характеризуется равновесными значениями вертикальных градиентов температуры  $\nabla T$  и концентрации  $\nabla c$ , которые определяют равновесные значения потоков тепла и вещества.

В случае достижения механического равновесия в смеси описывающие это равновесие вертикальные градиенты температуры и концентрации оказываются связанными друг с другом. А из этого следует, что если в полости со смесью (жидкость + кристаллы) поддерживается постоянный градиент температуры, возникающий в результате постепенного медленного охлаждения системы (представляющей рассматриваемую смесь), то при отсутствии переноса вещества в силу эффекта термомолекулярной диффузии возникает соответствующий градиент концентрации. Таким образом, для достижения устойчивого равновесия в смеси в описанных выше условиях наиболее простым механизмом оказывается *р а с с л а и в а н и е* — стратификация смеси.

Большое значение для выяснения природы анизотропных физико-химических систем имеет ряд работ о термоконцентрационной (конвективной) неустойчивости, опубликованных в последнее время. Наиболее интересные новейшие результаты приведены Г. З. Гершуни и Е. М. Жуховицким (1972) в «Дополнениях при корректуре» в книге «Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости». Как отмечают эти авторы, во многих экспериментах (Губин, Хазиев, 1970; Chen, Briggs, Wirtz, 1971, и др.) обнаружено, что в стратифицированной смеси при наличии градиентов температуры и концентрации при определенных условиях возникают своеобразные *с л о и с т ы е т е ч е н и я*: в жидкости образуются чередующиеся вдоль вертикали слои, в которых происходит движение со скоростями, направленными под небольшим углом к горизонтали.

В работе Торпа, Хатта и Солсби (Thorpe, Hutt, Soulsby, 1969) рассматривается устойчивость равновесия смеси при наличии горизонтальных градиентов температуры и концентрации, а также вертикального градиента плотности.

По мнению Г. З. Гершуни и Е. М. Жуховицкого, полную ясность в учение о термоконцентрационной устойчивости внесла работа Харта (Hart, 1971), где была исследована устойчивость стационарного плоскопараллельного движения между вертикальными плоскостями, нагретыми (или охлажденными) до разной температуры, при наличии направленного вверх вертикального градиента концентрации легкого компонента. Когда градиент концентрации достаточно велик, происходит движение в тонких пограничных слоях вблизи ограничительных плоскостей системы, основная же масса жидкости в центральной части слоя практически неподвижна, причем в ней автоматически устанавливается и горизонтальный градиент концентрации, связанный с заданным градиентом температуры. При достаточно большом градиенте концентрации неустойчивость всей системы обусловлена термоконцентрационным механизмом.

Экспериментально установлено, что слоистые течения, возникающие при боковом нагреве стратифицированной смеси, обязаны своим происхождением неустойчивости механического равновесия при наличии горизонтальных градиентов температуры и концентрации.

Представим физическую картину такой неустойчивости. Допустим, что градиент температуры направлен влево, а градиент концентрации вправо. В системе выполняется условие: неоднородности температуры выравниваются быстрее, чем неоднородности концентрации. Подъемная сила возникает в результате перемещения легкого компонента (или легкого кристалла) в горизонтальном направлении. Если легкий компонент (кристалл) существенно сместился влево, то в новом месте, где температура слоя выше, он будет быстро нагреваться. Плотность кристаллов здесь может оказаться меньше плотности окружающей смеси, и в результате возникает подъемная сила как результат монотонной неустойчивости. Кристаллы, обогащенные легкими компонентами, сместившимися влево, будут всплывать, а кристаллы, обогащенные тяжелыми компонентами в правой части, — тонуть. В результате такого термоконцентрационного механизма, описан-

ного выше, формируется слоистое течение с траекториями твердых фаз в жидкости, наклоненными к горизонтали.

Из приведенных исследований следуют важные выводы. Доказано, что неравномерное охлаждение кристаллизующейся многофазной системы приводит не только к возникновению анизотропии строения стратифицированных смесей. Неравномерное охлаждение порождает в таких системах своеобразные слоистые течения. Все приведенные выше новейшие результаты исследования конвективной устойчивости несжимаемой жидкости согласуются с наблюдениями над неоднородными анизотропными телами, широко распространенными в природе в виде стратифицированных массивов изверженных горных пород. Такие анизотропные тела, как показал Н. А. Елисеев (1967), *формировались из «смеси» жидкой фазы и выделившихся из нее твердых кристаллов.*

Такая суспензия (расплав+кристаллы), как подчеркивал этот автор, подчиняется законам гидродинамики, по которым твердые составные части суспензии при движении приобретают ориентированное положение в пространстве. В итоге возникает анизотропия как в строении всей системы (плутона магматических горных пород), так и в составляющих его подсистемах (горных породах, слагающих этот плутон).

Однако, помимо слоев течения, в случае ламинарного течения жидкости в ее потоках местами возникают завихрения. Согласно анализу таких явлений, проведенному Н. А. Елисеевым, возможны разные случаи ориентировки твердых фаз, которые зависят от условий движения кристаллизующейся среды при протекании необратимых процессов кристаллизации.

Существование в сложных системах горизонтальных градиентов температур приводит к возникновению в этом направлении и градиентов концентраций. Такой случай дифференциации в горизонтальном направлении среди пологозалегающей стратифицированной системы описан на примере Мончегорского плутона А. А. Полкановым, Т. Н. Ивановой, Е. К. Козловым.

Как результат анизотропии внутреннего строения в неоднородных природных физико-химических системах (плутонах) возникают ориентированные слои течения, а при охлаждении — закономерные системы трещин (Н. А. Елисеев, 1967, с. 167). Как отмечалось выше, равновесное распределение температуры в жидкости (а следовательно, и температурных напряжений в возникающем за счет этой жидкости твердом теле) возможно лишь при особых формах заполняемой жидкостью полости: а) плоского горизонтального слоя, б) сфероида (эллипсоида вращения), в) горизонтального или вертикального эллиптического цилиндра.

Системы первичных трещин в интрузивных телах отвечают отмеченной выше равновесной форме анизотропии их внутреннего строения. Плоскопараллельные структуры течения и системы трещин рассмотрены Н. А. Елисеевым (1953, 1967). Иные равновесные формы анизотропии — сфероидальные, эллиптических цилиндров и конусов — описаны нами (Э. Н. Елисеев, 1965) на примере первичных трещин криволинейной формы в трапзовых интрузиях Сибирской платформы. Структурный анализ природных анизотропных тел, таким образом, уже давно выявил такие механизмы первичного расслаивания жидкостей и суспензий, которые в самое последнее время были установлены при экспериментальных исследованиях со стратифицированными смесями. Причина возникновения *с т р а т и ф и ц и р о в а н н ы х* смесей и слоистых течений в жидкости — наличие в ней градиентов температуры, давления и концентраций. Слоистые течения возникают как результат термоконцентрационной неустойчивости, наступающей при некоторых критических параметрах состояния смеси. Слоистые течения в жидкости способствуют образованию слоистых структур в продуктах кристаллизации. В этом случае образование стратифицированных продуктов кристаллизации согласуется с принципом симметрии

П. Кюри — симметрия причины (потоков жидкости) обуславливает симметрию следствия (первично расслоенных структур продуктов кристаллизации).

### СИСТЕМАТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ, В КОТОРЫХ ПРОТЕКАЮТ НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Постепенное охлаждение исходного расплава (раствора) приводит к появлению при определенной температуре кристаллов твердых фаз. В общем случае в состав этих кристаллов в первые моменты предпочтительно входят те компоненты, которые составляют более высокотемпературные образования. По этой причине концентрации разных компонентов в жидкой и в твердых фазах, находящихся в равновесии, оказываются различными. Процессы изменения концентраций в фазах протекают под влиянием отсутствия полного равновесия в системе. Охлаждение системы сопровождается кристаллизацией, которая по своей физической природе является необратимым процессом. Могут быть выделены различные виды необратимых процессов кристаллизации: равновесные, стационарные, непрерывные и другие.

Макроскопически критерии различия равновесного и стационарного состояний системы (в том числе и кристаллизующейся) сводятся к следующему: а) после изоляции при равновесии в системе не происходит изменений, тогда как при стационарном состоянии в ней еще протекают процессы (например, выравнивание температуры); б) постоянные во времени интенсивные параметры при равновесии определяются внутренними для системы причинами и формулируются функциями состояния системы, а при стационарном состоянии — влиянием окружающей среды.

Стационарное состояние рассматривается как особый вид неравновесного, в котором интенсивные параметры состояния системы постоянны во времени. В случае гомогенной системы эти параметры состояния постоянны не только во времени, но и в пространстве (повсюду в системе имеют одно и то же значение). В гетерогенных (неоднородных) системах интенсивные параметры в пределах каждой фазы постоянны, но могут скачкообразно меняться на границе раздела фаз. Если же внутри каждой фазы системы протекают необратимые процессы и в каждой точке объема системы происходит изменение давления, плотности и концентрации (под влиянием химических реакций, диффузии и других процессов), то такие системы принято называть непрерывными.

Практический интерес при решении вопроса о ходе процессов кристаллизации представляет предельный случай непрерывной системы, когда вся система является закрытой, т. е. отсутствует обмен веществом с внешней средой, но, однако, может происходить обмен веществом, энергией и теплом между сосуществующими фазами. Фазы в такой системе являются открытыми подсистемами, хотя вся физико-химическая система в целом закрытая. Такая гетерогенная система, характеризующаяся «внутренним» обменом веществом, энергией и теплом между сосуществующими твердыми фазами при изменениях температуры кристаллизации, по-видимому, впервые была описана нами в 1971 г. По аналогии с двумя гомогенными фазами системы (обе фазы являются либо газообразными, либо жидкими), отделенными друг от друга естественной границей раздела (в случае тепло- и массообмена между жидкостью и паром, испарившимся из нее), приведенный пример двух твердых сосуществующих фаз с взаимным обменом вещества назван нами вентильной кристаллизацией сложной системы.

Вентильные системы из твердых фаз ранее никем описаны не были. Физическая природа жидких и газообразных фаз в вентильных системах состоит в следующем. Отделенные друг от друга вентилем (узким отвер-

стием, капилляром, системой капилляров, мембраной, естественной границей раздела и т. д.), фазы вентильной системы могут представлять собой два различных состояния фаз одного и того же типа, например две среды с различным давлением и температурой, но одинаковые по своему агрегатному состоянию и химическому составу. «Тогда неоднородная система может рассматриваться как предельный случай непрерывной системы; это позволяет сделать определенные упрощения при термодинамическом описании процесса» (Хаазе, 1967, с. 175).

Вентильная закрытая (гетерогенная) система «жидкость + твердые фазы» характеризуется наличием внутри нее небольших перепадов температуры, давления и концентрации компонентов. Каждая из фаз в этой системе претерпевает процесс стационарного изменения.

Приведенные выше примеры показывают, что существуют разнообразные неравновесные системы, различающиеся по характеру распределения или изменения в них параметров состояния во время протекания в них необратимых процессов кристаллизации. Как следствие протекания в кристаллизующихся системах разнообразных неравновесных необратимых процессов возникают разные неоднородные — а н и з о т р о п н ы е — физико-химические системы.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОДНОРОДНЫХ АНИЗОТРОПНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Связь явлений диффузии, вязкого течения и теплопроводности с атомно-молекулярными характеристиками кристаллизующихся систем может быть раскрыта лишь при кинетических исследованиях. Основной целью кинетики является отыскание неравновесных функций распределения. Путь, с помощью которого достигается эта цель, — путь прямого непосредственного решения кинетических уравнений. Однако, как подчеркивает Б. Н. Иванов (1973, с. 92), «для целого ряда конкретных физических задач этот путь практически неосуществим». Это заключение применимо в настоящее время и к процессам кристаллизации. Здесь необходимо сослаться на исторический обзор исследований необратимых процессов, который проведен Дж. Честером. Он пишет: «Подводя итоги историческому обзору, можно сказать, что обычные кинетические уравнения были предложены для разряженных газов и в некоторых случаях для твердых тел. Для достаточно плотных газов, не говоря уже о жидкостях, не было создано никаких методов исследования» (Честер, 1966, с. 18). И далее: «Еще более важно, что проблема динамического обоснования кинетических уравнений была неясна» (Там же).

Все сказанное выше относится к общей теории необратимых процессов. В полной мере это применимо и к необратимым процессам кристаллизации.

В свете высказываний Дж. Честера (1966) может получить должную оценку предложенный нами вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем (Э. Н. Елисеев, 1971).

В настоящей работе рассматриваются приемы и принципы создания таких моделей физико-химических процессов, которые по своей физической природе подобны оригиналам-процессам. Метод а н а л и з а н е о б р а т и м ы х п р о ц е с с о в — вариационный физико-химический анализ — в настоящей работе получает дальнейшее развитие в направлении создания моделей процессов — вариационных физико-химических диаграмм, которые позволяют проследить непрерывные изменения параметров состояния и концентраций компонентов в многокомпонентных системах при протекании в них необратимых процессов кристаллизации.

## О ПРИМЕНИМОСТИ ВАРИАЦИОННЫХ ПРИНЦИПОВ К АНАЛИЗУ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

При изучении конкретных примеров необратимых физико-химических процессов основное внимание должно быть обращено на изменения свойств и состава фаз, которые происходят в зависимости от изменений условий существования (в равновесии с жидкостью) этих фаз. При анализе изменений, происходящих в системах при необратимых направленных процессах, главной задачей становится описание пути (траектории) процесса. В этом отношении, как подчеркивалось нами ранее, может быть справедлива аналогия изменений в кристаллизующейся системе с динамикой механических систем.

Исследования динамики систем позволяют определить количественную характеристику движения и выявить упрощения при изучении отдельных сторон рассматриваемых явлений и процессов. При этом преследуются две цели. 1. Практическая цель — разработка стандартной техники обработки экспериментальных данных для увеличения возможности решения частных проблем. 2. Теоретическая цель — изучение математической структуры динамики для создания точных мысленных образов поведения исследуемых точек или тел при изменении внешних и внутренних условий (параметров условий), определяющих состояние системы в каждый рассматриваемый момент.

Теоретическое рассмотрение динамического состояния физико-химической системы — это анализ необратимых процессов, протекающих в ней. При изучении динамического состояния такой системы преследуются цели создания такой модели процесса, которая отражала бы траекторию изменения состояния системы, происходящего под воздействием непрерывных изменений температуры, состава и давления в системе и в отдельных фазах системы, в виде геометрического или аналитического выражения. Как показано в настоящей работе, во многих случаях в силу свойств самой системы изменения ее состояния и состояния ее отдельных частей не могут совершаться произвольно. На процессы изменений состояния системы накладываются ограничения из-за направленного протекания процессов кристаллизации. Направленная кристаллизация приводит к возникновению в системе определенного порядка выделения кристаллических фаз из жидкой фазы. Как принято говорить в механике, на такую систему наложены связи, которые обусловлены действиями процессов направленного изменения состава и свойств системы. Так, при протекании процессов кристаллизации между переменными, определяющими состояние этой системы, возможны как голономные, так и неголономные связи.

Уравнения, характеризующие изменения концентраций компонентов в кристаллизующихся системах, включают аналитическое описание таких связей — однозначных зависимостей между условиями (параметрами) протекания процесса кристаллизации и концентрациями компонентов в твердых фазах. Этот тип уравнений состояния кристаллизующихся систем (тип уравнения Шредера) позволяет описать изменения концентрации каждого в отдельности компонента с температурой. Геометрическая модель таких изменений аналогична модели скатывания шара по кривой поверхности. При разной скорости охлаждения кристаллизующейся системы (что параллелизуется со скоростью скатывания шара в модели охлаждения системы) возникает тот или иной наклон траектории движения фигуративной точки, отражающей текущее состояние охлаждающейся системы. На графиках-моделях концентрация — температура разные наклоны кривых отвечают разным скоростям охлаждения кристаллизующейся системы. Как было показано нами ранее, внешнее воздействие на кристаллизующуюся систему (изменение давле-

ния и др.) существенно изменяет на таких графиках траекторию — путь изменения состава фаз.

Особое внимание привлекают такие необратимые изменения в кристаллизующихся системах, которые происходят в результате с у м м а р н о г о действия двух или большего числа одновременно протекающих процессов: а) химических изменений в составе фаз и подсистем (фракционатов); б) изменений, обусловленных протеканием в системе физических процессов (охлаждения, изменения давления и др.).

«Приращения» величин, описывающих свойства фаз, в связи с «приращениями» в составе этих фаз рассматривались в опубликованной ранее работе автора, посвященной вариационному физико-химическому анализу процессов кристаллизации многокомпонентных систем.

Взаимосвязь изменений состава и свойств фаз рассматривалась на примере испарения, диффузии, распределения примесей и влияния их на свойства фаз.

Координаты точек, отображающие те или иные изменения в системе, должны удовлетворять как уравнениям состояния системы, так и уравнениям связей, например между тепловыми потоками и потоками вещества. Уравнения связи между разными процессами, протекающими в системе одновременно, отвечают принципу взаимности Онзагера и его же гипотезе о линейном взаимодействии разных — физических и химических — необратимых процессов.

Существенным развитием учения о процессах кристаллизации явилось обоснование стационарности протекания необратимых процессов. Для доказательства стационарности протекания необратимого процесса кристаллизации нами привлекался вариационный принцип Остроградского—Гамильтона. Стационарность процессов кристаллизации и устанавливалась по следующему критерию: первые производные линейных функционалов энтальпии плавления компонентов при стационарном течении процесса равны нулю.

На примере анализа процессов кристаллизации многокомпонентных базальтовых и других расплавов было установлено, что в закрытых физико-химических системах изменения состава фаз и подсистем при кристаллизации являются голономными. Отсюда такие изменения систем на диаграммах-моделях этих процессов (на вариационных физико-химических диаграммах) получают простую геометрическую интерпретацию в виде прямых или почти прямых линий. В связи со сказанным особенно важно, что для описания голономных изменений состояний закрытых физико-химических систем применимы сравнительно простые геометрические модели и уравнения, которые однозначно «связывают» изменения параметров состояния этих систем (температуры и давления) с изменениями состава продуктов кристаллизации тех же систем.

Ранее нами отмечалось, что изменение состояния голономных кристаллизующихся систем может изучаться посредством уравнения движения Лагранжа, канонических уравнений механики, а также с помощью принципа наименьшего действия.

Вариационные принципы стационарности необратимых процессов, наименьшего действия, максимума производства энтропии и ряд других применимы для обоснования действия разной природы на системы. Для обоснования применимости их к физико-химическому анализу кристаллизующихся систем сначала попытаемся проанализировать результаты их действий на физико-химические системы, а затем приведем ряд исследований по термодинамике, в которых решаются проблемы нахождения характерных состояний системы с привлечением вариационного исчисления.

Дж. Честер (1966, с. 13), рассматривая проблемы необратимых процессов, отмечает три способа описания процессов в макроскопических системах.

1. С помощью уравнений движения микроскопических компонентов системы (при этом учитывается, что любая макросистема состоит из атомов, молекул и других «микрочастей»). В уравнениях движения этих компонентов и содержится в принципе полное описание системы (уравнения этого типа обратимы, тогда как используются они для описания необратимого поведения макроскопических систем).

2. Путем использования обычных макроскопических феноменологических соотношений (для описания неравновесного поведения многих жидкостей достаточно применять уравнения классической гидродинамики — подобные уравнения инвариантны относительно времени).

Эти два способа описания находятся, как подчеркивает Дж. Честер, в явном противоречии друг с другом, хотя эти противоречия завуалированы использованием различных наборов переменных: микроскопическое «обратимое» уравнение записывается в динамических переменных составных частей системы — в координатах и импульсах, тогда как макроскопическое «необратимое» уравнение — в переменных, описывающих систему усредненно.

«Усредненные» переменные содержат значительно меньше информации, чем переменные микроскопического описания динамического состояния. Именно в таком развернутом виде — с использованием всей гаммы координат и импульсов состояний, через которые проходит система, совершающая необратимые процессы, проводится анализ состояний систем в вариационном физико-химическом анализе процессов кристаллизации многокомпонентных систем. Усредненные переменные не дают представления о тенденциях изменения состояний рассматриваемых макросистем. Отсюда первый способ описания процессов в макросистемах позволяет описать динамику вариаций параметров состояния, тогда как второй используется для нахождения усредненных и экстремальных состояний системы.

3. Третий способ заключается в использовании уравнений переноса, или кинетических уравнений. Такие уравнения обладают преимуществами перед вышеуказанными: они инвариантны относительно отражения времени и в то же время описывают систему в микроскопических динамических переменных. Важное свойство таких переменных и таких уравнений, как подчеркивает Дж. Честер, состоит в том, что «они предсказывают стремление неравновесной системы к равновесному состоянию при весьма общих начальных условиях» (Честер, 1966, с. 14). Однако из его же «исторического обзора» проблемы необратимых процессов следует, что «обычные кинетические уравнения были предложены для разреженных газов и в некоторых случаях для твердых тел», однако для жидкостей «не было создано никаких практических методов исследования» (Там же, с. 18). Создание таких методов, как указывает В. П. Мясников (устное сообщение), связано с выводом полных кинетических уравнений переноса массы, импульса и энергии. Такие кинетические уравнения логичнее связаны с характером протекания процессов кристаллизации в макросистемах (в системах жидкость + твердые фазы).

Рассматривая механическое равновесие неравномерно нагретой жидкости (или жидкости с кристаллами твердых фаз), мы сталкиваемся с проблемой учета в о з м у щ е н и й, оказываемых на систему. В зависимости от характера возмущений и их изменений со временем равновесие неравномерно нагретой жидкости может оказаться устойчивым или неустойчивым. Так, если возмущения со временем затухают, то равновесие устойчиво, при росте одного или нескольких возмущений возмущения со временем нарастают и равновесие становится неустойчивым относительно этих возмущений (Гершуни и Жуховицкий, 1972, с. 17). Эти же авторы подчеркивают, что малые возмущения равновесия удовлетворяют системе линейных однородных уравнений в частных производных с постоянными коэффициентами.

В реальных условиях неизбежно возникают самые различные возмущения, в результате роста которых устойчивое равновесие сменяется конвекцией при достижении критических градиентов температуры, давления и движений. Для суждения об устойчивости равновесия необходимо исследование всевозможных возмущений во времени. С этой целью необходим учет их вариаций в поле температур и давления. Отклонения температур и давления от равновесных распределений  $T_0$  и  $P_0$  в системе приводят к возникновению конвективного движения.

В статье «Вариационный метод в теории конвекции» В. С. Сорокин (1953) показал, при каких условиях устанавливается стационарное и нестационарное механическое равновесие в неравномерно нагретой жидкости. При подогреве системы снизу все нормальные возмущения изменяются со временем — затухают или монотонно нарастают («принцип монотонности возмущения»). Амплитуды возмущений при таком подогреве (или охлаждении) снизу могут быть найдены из решения некоторой вариационной задачи (уравнения Эйлера для этой вариационной задачи, как подчеркивает В. С. Сорокин, оказались совпадающими с амплитудными уравнениями). При достижении критического числа Рэлея (критического градиента температуры) равновесие в нагреваемой системе становится неустойчивым относительно соответствующего критического возмущения. Таким образом, именно критическое значение числа Рэлея, зависящее от формы полости, определяет порог конвекции, а вместе с тем и критическое движение в системе. Критические движения удовлетворяют некоторым соотношениям ортогональности (вертикальная составляющая скорости одного критического движения ортогональна температуре другого), которые могут быть найдены на основании вариационного принципа.

Теория необратимых процессов в настоящее время, как отмечает Дж. Честер, интенсивно развивается по трем основным направлениям, при этом создаются:

1. Общая теория неравновесных систем с выводом уравнений, описывающих поведение таких систем при очень общих условиях. Согласно Дж. Честеру, «эти исследования имеют очень мало практических приложений» (1966, с. 9).

2. Линейная теория реакции системы на внешнее возмущение. Эта теория необратимых процессов в последнее время применяется к широкому классу неравновесных задач.

3. Специальные методы решения конкретных вопросов неравновесной статистической механики. В отличие от двух предыдущих направлений они имеют более узкое применение в исследованиях.

Дальнейшее развитие «линейной теории реакции» Дж. Честер (1966, с. 84) связывает с применением вариационных принципов. К существенным успехам в этом направлении Дж. Честер относит результаты исследований Х. Накано (Nakano, 1960), который получил выражения для разных коэффициентов переноса, исходя из вариационного принципа. Он показал, что если производство энтропии  $dS/dt$  в системе определено обычным образом

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{\mu} J_{\mu} X_{\mu} = \sum_{\mu, \nu} L_{\mu\nu} X_{\mu} Y_{\nu},$$

то вариационный принцип для кинетических коэффициентов переноса в линейной теории реакции позволяет установить принцип максимума производства энтропии.

В связи с продолжающимся развитием теории неравновесной термодинамики не все величины этого раздела современной физики и физической химии получили единообразные названия. Так, Е. Н. Еремин (1974) отмечает, что в переводной литературе на русском языке применяются такие термины, как «производство» и «продукция энтропии». Он пишет:

«На наш взгляд, они меньше подходят к энтропии и больше к тракторам или пылесосам» (1974, с. 309).

Соотношение, связывающее некомпенсированную теплоту системы с температурой при протекании в ней неравновесных процессов, Е. Н. Еремин называет возникновением энтропии. Некомпенсированная теплота, являющаяся основной величиной неравновесной термодинамики, равна величине возникновения (производства) энтропии, умноженной на температуру.

Вариационный принцип в термодинамике рассматривается Г. Шамози (Szamosi, 1973). Им сформулирован гамильтоновский вариационный принцип для описания термодинамического состояния системы. Формальная связь между понятием «энтропия» и первым началом термодинамики, рассмотренная Г. Шамози в релятивистской формулировке проблемы, определяет изменение массы при обмене системы работой и теплом с окружающей средой.

Вариационное исчисление используется для поисков статического экстремума термодинамических функций.

Заканчивая краткий обзор применения вариационных принципов к анализу необратимых процессов, можно заключить, что и в случае необратимых процессов кристаллизации состояния физико-химической системы могут быть описаны в терминах действия, которые формулируются наиболее сжато, ясно и удобно с помощью вариационных принципов.

Наиболее общей формулировкой законов движения представляется принцип наименьшего действия, позволяющий исключить зависимость вида законов природы от выбора динамических переменных, в которых они описываются. Согласно принципу наименьшего действия, существует интеграл, который называется действием системы:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt.$$

Подынтегральная функция Лагранжа —  $L(q, \dot{q}, t)$  — является функцией обобщенных координат  $q$ , обобщенных скоростей  $\dot{q}$  и времени  $t$  механической системы.

В случае однородности пространства функция Лагранжа не должна зависеть от координат. Следствием однородности времени является отсутствие зависимости функции Лагранжа и от времени.

Учет только свойств симметрии пространства и времени не привел к полному определению этой функции. Условие минимальности действия приводит к решению многих практических задач, выражение которых в виде уравнений записано в вариационных терминах.

Функция Лагранжа замкнутой системы не может измениться при параллельном переносе системы (в силу однородности пространства). При таком переносе системы остается постоянной и производная этой функции, которую называют импульсом системы. Изменение действия системы за малый промежуток времени характеризует энергию системы.

Рассматривая вопрос о применимости вариационных принципов к анализу необратимых процессов, подчеркнем, что мы остановились лишь на тех моментах, которые казались нам наиболее значительными и интересными.

## Глава 2

### ПУТЬ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Путь процесса, отмечает Н. В. Белов (1971), является главным объектом и основным понятием при изучении динамики кристаллизующихся систем, «он отражает движение „фазовой жидкости“ (по выражению

Дж. У. Гиббса) — моделирует совокупность состояний системы» (Белов, 1971, с. 122).

В термодинамическом смысле путь процесса представляет собой последовательность промежуточных состояний, которые проходит система в процессе своего изменения от начального до конечного состояния. Путь — траектория изменения состояния системы — может быть изображен в виде: а) уравнения движения — изменения свойств, состава и состояния системы; б) графической модели (или проекции) движения.

При выборе модели для описания какого-либо процесса требуется установить, в каких условиях он протекает. Дополнительные условия определяют лишь характер отдельных движений — своеобразие протекания рассматриваемого процесса (особенно в случае его направленности).

Математическая задача определения условий протекания процесса сводится к отысканию функций: а) которые определяют состояние системы в каждый момент, б) подобных физической природе самого процесса.

Л. И. Седов (1970) подчеркивает, что решение уравнений, описывающих движение и другие физические (а также химические) процессы, во многих случаях оказывается трудной задачей и для ее решения необходимо прибегать к схематизации, связанной с постановкой конкретных физических задач, а также вносить допустимые упрощения. К одному из важнейших приемов упрощения математического выражения процесса кристаллизации может быть отнесена *линеаризация* уравнений процесса изменения состояний системы. Линеаризация уравнений без каких-либо приближений может быть осуществлена путем перехода к новым (иным), специально выбранным независимым переменным. Так, при выражении физико-химических изменений в кристаллизующихся системах переход от весовых процентов к молекулярным количествам, молярным долям и далее к значениям химических потенциалов может привести к тому, что на вариационных диаграммах все линии моновариантных равновесий могут стать (при соответствующем выборе переменных) прямыми.

Как было показано нами ранее, линеаризация уравнений хода процесса кристаллизации должна проводиться с целью: а) упрощения уравнения процесса кристаллизации, б) достижения наглядности и получения простого метода сопоставимости геометрических образов движения изменяющейся системы, в) автоматизации расчетов — привлечения машинного счета.

Упрощения в протекании процессов кристаллизации возможны вследствие особенностей изменения (направленного) состава фаз системы, и в том числе вследствие изменения состава остаточной жидкости. Согласно Н. Л. Боуэну (1934, с. 96), в вариационных диаграммах мы находим веское подтверждение существования кристаллизационной дифференциации, при которой изменение состава остаточной жидкости (существующей с выделившимися кристаллами) «должно следовать по некоторому определенному пути кристаллизации».

### ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕГО ДЕЙСТВИЯ И ПУТЬ ПРОЦЕССА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрение «действия» позволяет наиболее естественно учесть все свойства симметрии движения физической системы. Принцип наименьшего действия является тем дополнительным требованием, предъявляемым к свойствам симметрии пространства и времени, которое позволяет решить задачу о нахождении для данного действия (при данных условиях) траектории движения системы. Действие  $S$  варьирует по близким траекториям, проходящим от исходного — начального — к конечному положению — состоянию — системы. Такая операция динамического варь-

прования траекторий позволяет сделать вывод, что из множества возможных траекторий движения системы движение вдоль истинной траектории происходит в согласии с уравнением Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0.$$

Законы движения (в механике и других разделах физики) наиболее сжато и удобно формулируются с помощью вариационных принципов. Согласно принципу наименьшего действия, существует интеграл действия системы

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt,$$

где  $L$  — подынтегральная функция (Лагранжа) всех обобщенных координат  $q$ , обобщенных скоростей  $\dot{q}$  и времени  $t$ :  $L(q, \dot{q}, t)$ .

Рассматривая интеграл действия ( $S$ ), можно выразить изменения действия при переходе от одной траектории к другой как  $\delta S = p \delta q$ . Из этого соотношения следует, что

$$p = \frac{\partial S}{\partial q},$$

т. е. импульс системы ( $p$ ) определяется изменением действия системы при ее пространственном смещении. Когда действие понимается как явная функция времени, производная  $dS/dt$  оказывается связанной с энергией ( $\epsilon$ ):

$$\epsilon = - \frac{\partial S}{\partial t}.$$

Отсюда для необратимого процесса энергия системы может быть определена как изменение действия за малый промежуток времени. Из вышесказанного следует, что импульс системы, а также ее энергия могут быть определены при учете вариаций — изменения действия при переходе от одной траектории изменения состояний системы к другой. Учет вариаций изменения действия ( $S$ ) в связи с вариациями времени ( $t$ ) позволяет в принципе определить энергию ( $\epsilon$ ) системы.

Указанные выше аналитические соотношения вариаций импульса ( $p$ ) и энергии ( $\epsilon$ ) системы в связи с вариациями действия ( $S$ ), обобщенных координат ( $q$ ) и времени ( $t$ ) позволяют построить графические модели процессов, которые отображают изменения этих параметров в системе. Геометрическими моделями таких изменений являются вариационные диаграммы, позволяющие сопоставлять изменения (вариации) ряда параметров, которые характеризуют изменения положения механической системы, выраженные в обобщенных координатах.

Для физико-химических систем обобщенными координатами служат уже параметры состояния. Изменение параметров состояния физико-химических систем определяет изменение состояния этих систем. Для характеристики и наглядного изображения изменения состояний физико-химических систем параллелизуются с перемещениями в механической системе. Идея аналогии движения «фазовой жидкости» с механическими движениями принадлежит Дж. У. Гиббсу.

В предыдущей главе отмечалось, что геометрическая модель траектории непрерывных изменений концентраций в системе (при разных скоростях охлаждения системы) параллелизуется с геометрической моделью траекторий механического перемещения шара при его скатывании с покатой поверхности. Различия в этих моделях траекторий состоят лишь в свойствах пространства, которые используются для представления геометрических обобщенных образов: а) перемещения шара, б) переме-

щения фигуративной точки, отражающей состояние кристаллизующейся системы. Скатывание шара происходит в реальном пространстве, тогда как перемещение фигуративных точек состояния физико-химической системы прослеживается в пространствах представлений (фазовом, состояний, конфигураций и др.).

Траектории движения фигуративных точек, отражающих состояние кристаллизующихся систем, являются обобщенными образами — моделями, которые могут отражать разные стороны изменений физико-химических систем, а также различные формы представления переменных, определяющих течение физико-химического процесса.

Соотношения «действия» — путей изменения состояния систем с изменениями обобщенных координат, определяющих эти состояния, — могут быть выражены по-разному. Методы представления моделируемых величин рассматриваются нами в пятой главе настоящей работы. В ней на примерах показано, что при моделировании физико-химических процессов возможна разная степень приближения создаваемых моделей к физической природе распределения вещества в продуктах кристаллизации систем. Более высокая степень приближения моделей к природе процессов достигается при переходе от переменных, выраженных в естественном виде (в вес. %), к величинам в преобразованном виде (в мол. кол.) и, наконец, к нормализованным переменным (молярные доли, константы равновесия, коэффициенты равновесного распределения компонентов между сосуществующими фазами, например между жидкой и твердой фазами).

Процессы изменения физико-химических систем находят отражение в виде моделей этих процессов — вариационных физико-химических диаграмм.

При этом — термодинамическом — уровне моделирования процессов моделируемые величины, характеризующие изменение состояния системы, представляются в обобщенной — термодинамической — форме в виде величины теплового потока, потока массы (вещества), а также движущих сил.

В классической термодинамике распространен графический метод представления теорем и уравнений, а также термодинамических свойств жидкостей и кристаллических веществ. Однако эти методы графического изображения (принятые в классической термодинамике) относятся главным образом к изображению термодинамических свойств систем при обратимых (квазистатических) процессах и равновесных состояниях. Квазистатические процессы и равновесные состояния природных систем хорошо изображаются с помощью парагенетических диаграмм и вариационных диаграмм химических потенциалов компонентов (Д. С. Коржинский).

При анализе парагенезисов устанавливаются равновесные соотношения между различными минералами. Для характеристики изменений в состоянии кристаллизующейся системы составляются и сопоставляются целые серии диаграмм состав — парагенезис минералов, и каждая из них отражает соотношения минералов (фаз) на каком-то определенном — равновесном — этапе рассматриваемого процесса. Так, для характеристики основных изменений в соотношении фаз на разных температурных этапах процесса амфиболизации габбро-норитов А. А. Маракушев (1965) приводит схему, состоящую из пяти парагенетических диаграмм. А. А. Маракушев подчеркивает: «Для каждого парагенезиса в определенной метаморфической фации существуют пределы изменения состава минералов, т. е. пределы изменения химических потенциалов соответствующих компонентов. По достижении этих пределов в метаморфических системах начинаются реакции, ведущие к образованию новых парагенезисов, устойчивых при других, более низких или более высоких значениях химических потенциалов данных компонентов» (1965, с. 168). Пределы измене-

ния химических потенциалов, характеризующих определенные метаморфические фации или стадии процесса, оказываются очень узкими. И как следствие для характеристики процесса оказывается необходимым составление двух-трех десятков диаграмм парагенезисов минералов; каждая из диаграмм соответствует определенной стадии процесса. Так, для характеристики процесса метаморфизма пород, бедных кальцием, проходящем в условиях избытка ортоклаза и кварца при разных значениях температуры и давления (глубинности), А. А. Маракушев (1965, с. 226) приводит 24 диаграммы парагенезисов минералов.

Очевидно, что при рассмотрении динамики процессов необходим иной метод физико-химического анализа, который позволял бы описывать изменения фигуративной точки в фазовом пространстве, а также характер непрерывных превращений в составе кристаллизующихся систем. Учет дифференциального изменения концентраций компонентов и отдельных фаз в каждом из рассматриваемых процессов требует отображения непрерывных изменений, а не отдельных ступеней процесса.

Новые возможности сопоставления продуктов кристаллизации всех ступеней одного процесса возникают в связи с динамическим способом описания результатов процесса кристаллизации. Такой динамический способ описания хода процесса сводится к изображению траектории (пути) «движения» фигуративной точки состояния системы в пространстве, координатами которого являются параметры состояния (температура, давление, концентрация компонентов).

Если статика равновесных соотношений фаз, возникающих на определенном этапе процесса кристаллизации физико-химической системы, однозначно определяется и описывается физико-химическим анализом парагенезисов (сосуществующих) фаз, то описание хода процесса изменения состояния системы — учет и графическое изображение дифференциальных изменений параметров, определяющих состояние кристаллизующихся систем, — достигается вариационным физико-химическим анализом процессов кристаллизации.

В случае описания нестатических процессов кристаллизации возможны разные геометрические модели — вариационные диаграммы, построенные с учетом разного рода информации о ходе рассматриваемых процессов.

### ТИПЫ ВАРИАЦИОННЫХ ДИАГРАММ

Возможны принципиально различные типы вариационных диаграмм: а) термодинамические, б) физико-химические, в) петрохимические.

Строятся они на основании разного рода количественной информации о рассматриваемом процессе.

#### а) Вариационные диаграммы термодинамических величин

Такие диаграммы являются средством сопоставления «независимых переменных», определяющих состояние термодинамических систем. Даже при рассмотрении вариаций таких обобщенных переменных, какими являются «независимые переменные», существуют большие трудности. Как отмечает Р. Фейнман, термодинамика сложна потому, что каждое явление может быть описано многими способами и нет строгих критериев выбора «независимых переменных», определяющих состояние системы. Так, по его словам, поведение газа может быть описано в случае признания, что давление зависит от температуры и объема, или иначе — объем зависит от давления и температуры; такая же неопределенность наблюдается и с рядом других параметров состояния: внутренняя энергия может быть описана не только посредством температуры и объема, но также давления и объема и т. д. Таким образом, при описании состояния термо-

динамической системы приходится оговаривать, какие независимые переменные нами выбраны. Еще большие сложности представления термодинамических переменных возникают при переходе от статического к динамическому описанию системы и происходящих в ней процессов. Если при описании равновесных состояний (статики) термодинамической системы топологических проблем не возникает, то при описании динамики систем важную роль приобретает топология того пространства представлений, которое выбрано для описания изменений в системе.

Отыскание выражений для характеристики движения системы и ее частей является одним из основных задач общей динамической теории и теории процессов кристаллизации. Чтобы получить такое выражение, необходимо решить систему дифференциальных уравнений, описывающих изменения в рассматриваемой системе. Проблема динамики считается решенной, когда получают строгое выражение для координат модели как простой функции тех параметров, которые определяют состояние системы, а для необратимых нестационарных процессов — и времени.

### б) Вариационные физико-химические диаграммы

В случае действия на систему многих переменных ни одно численное решение само по себе, ни набор таких решений не могут обнаружить природы механизма этого воздействия. В работе автора, посвященной вариационному физико-химическому анализу процессов кристаллизации многокомпонентных систем, при рассмотрении математического выражения для описания изменений параметров состояния и концентрации компонентов в закрытых (кристаллизирующихся) системах приводились обоснования необходимости логического анализа зависимости, характеризующих эти изменения в состоянии рассматриваемых систем.

Эмпирический материал, накопленный в виде таблиц и графиков, может быть адекватно обработан для выявления закономерностей в различных логических и математических функциях. Нередко такая внешне адекватная подача эмпирического материала в виде математических зависимостей оказывается неадекватной с точки зрения закономерностей природы (Зих, 1960). Таким образом, физическая теория не может быть сведена к системе математических функций, лишенных интерпретации или допускающих любую интерпретацию. Характерно в этом отношении высказывание О. Зиха: «Если мы не произведем логический анализ зависимостей, нам всегда угрожает опасность произвольной субъективной интерпретации природы. Это касается как обычных способов, применяемых при анализе данных, полученных экспериментальным путем, в классических областях естествознания, так и новых методов, в которых комплексно взаимодействует ряд областей науки и в которых такую большую роль играют статистические методы» (1960, с. 379).

Д. Н. Хорафас в работе «Системы и моделирование» (1967) подчеркивает: «Нельзя быть уверенным в том, что понятия наших научных дисциплин отражают истину, или в том, что наши формулировки надежно определены и однозначны» (с. 14).

Необходимость в проведении методологических исследований отмечалась не только в работах, посвященных созданию математических моделей реальных процессов, но и в исследованиях по критическому осмыслению применяемых методов численного анализа результатов измерений (например, Л. Яноши «Теория и практика обработки результатов измерений», 1968).

Следует остановиться на проблеме математической обработки экспериментальных данных. Сложность и в то же время необходимость правильной обработки количественных данных четко показана Л. Яноши (1968).

1. «Из-за неправильной обработки экспериментальных данных некоторые соотношения могут оказаться невыявленными, что приводит к потере информации. Еще хуже такое положение, когда исследователь вносит в окончательные результаты некоторые эффекты, которые на самом деле не вытекают из измерений, а появляются лишь в результате статистической флуктуации ошибок измерений» (Яноши, 1968, с. 7).

2. Различные, предлагаемые в учебниках и монографиях методы обработки экспериментальных данных, согласно Л. Яноши, «не всегда достаточно обоснованы, а в некоторых случаях противоречат друг другу, при выборе методов не последнюю роль часто играет мода» (Там же).

3. Необходимость тщательного анализа статистических методов в полной мере выявляется, как подчеркивает Л. Яноши, на конференциях, где различные группы ученых представляют противоречивые результаты, «причем все выступавшие убеждены, что они доказали статистически правильность своей точки зрения и тем самым опровергли противоположную» (Там же, с. 9). И далее: «Физики часто расходятся в своих мнениях о том, какие статистические методы применять для обработки той или иной совокупности данных. А различные методы могут приводить к противоречивым заключениям» (Там же).

4. Причина трудностей в математической обработке экспериментальных данных, по мнению Л. Яноши, вовсе не в недостаточной математической точности теории статистических явлений. Он подчеркивает, что: «напротив, огромная концентрация усилий, направленных на построение последовательной математической теории статистики, привела к созданию великолепной, математически строгой теории. Но многие физики, в том числе и я, чувствуют, что, хотя на математической строгости сосредоточены столь значительные усилия, в то же время очень мало внимания уделялось вопросу о точной связи теории с практическими задачами. Физики, и особенно физики-экспериментаторы, вынуждены сами разрабатывать для себя методы практического применения теории путем перевода узкоспециальных работ на свой собственный язык» (Яноши, 1968, с. 9).

Иллюстрируя отмеченные выше недостатки неправильного применения статистики, Л. Яноши указывает, что «существует ряд книг, содержащих набор „кулинарных рецептов“ для обработки измерений, проведенных при определенных условиях. Авторы этих работ снижают математическую точность до опасной степени, но не пытаются, чтобы компенсировать ее недостаточность, дать полный анализ рассматриваемых проблем. Вот почему рекомендации „практических“ книг по статистическим методам часто оказываются противоречивыми» (Там же).

Необходимость в методологических исследованиях по обработке и обобщению количественных данных подчеркивалась и в работах по теории информации и термодинамики. Так, в недавно опубликованной работе Г. А. Булкина (1972) признается, что «природные объекты характеризуются непрерывным множеством состояний, а выбор минерального интервала (квантование) случайной величины и единиц ее измерения произволен» (с. 70). В то же время, по словам того же автора, «значение энтропии зависит от выбора единичного состояния, выбора интервала измерения этого состояния или его категории и выбора совокупности мер вероятностей» (Там же). И далее: «В целом за обширную область применения теория информации, как и термодинамика, расплачивается ограничениями» (Там же). «Поэтому информативный анализ, — пишет Г. А. Булкин (с. 71), — и установленные с его помощью положения служат для исключения некоторых возможных механизмов взаимодействия, но не используются для доказательства правильности их выбора» (разрядка моя, — Э. Е.).

Для доказательства правильности выбора могут служить не вероятностные (статистические) методы и подходы к обработке и обобщению

информации, а детерминированные — причинные, которые и составляют физическую сторону физико-химического моделирования, рассматриваемого в настоящей работе.

Нельзя решить, какая из существующих различных динамических теорий или моделей процесса является правильной, отражающей поведение единственного реального мира, «если рассматривать только одно: дают или не дают те или иные из этих теорий правильные предсказания результатов некоторых экспериментов» (Синг, 1963, с. 15). Только рассмотрение аксиоматического фундамента различных динамических теорий позволяет понять, в чем эти теории расходятся и в чем у них наблюдается согласие с физической природой рассматриваемого явления — процесса.

Как будет показано во второй части работы (см. главы 3 и 4), эти же цели создания модели процесса, по своей физической природе отвечающей поведению реального процесса, стоят и перед теорией подобия, которая в настоящей работе используется для создания логически и физически обоснованных математических (метрических и топологических) моделей физико-химических процессов (в том числе и процессов кристаллизации многокомпонентных систем).

При рассмотрении динамических проблем, как подчеркивает Дж. Л. Синг, «недостаточно сказать, что мы будем обсуждать динамическую систему с обобщенными координатами. . . Должна быть задана топология пространства» (1963, с. 206). Так, в случае «односвязанного» пространства существует о д и н и у т ь перехода от одной точки (от одного состояния системы) к другой. При «двухсвязанном» пространстве имеются уже два существенно различных пути перехода между двумя точками такого пространства. Пространство со множеством путей перехода между двумя его точками является «многосвязанным». Увеличение числа «связей» между «обобщенными» координатами (которые полностью определяют состояние системы) приводит к уменьшению числа различных путей перехода от одной точки пространства состояний к другой.

Теория необратимых процессов, рассмотренная в первой главе этой работы, основана на принципах Онзагера — взаимности и микроскопической обратимости. Эти фундаментальные принципы теории необратимых процессов свидетельствуют о том, что при протекании самопроизвольных процессов или же у систем, находящихся в стационарном состоянии, существуют некоторые линейные зависимости между скоростями процессов различных типов (потоками энергии, диффузии, потоками вещества и т. д.) и величинами действующих на эту систему «термодинамических сил». Такая зависимость между причинами, вызывающими соответствующие потоки, может быть выражена при помощи термодинамических уравнений движения, связывающих величины «термодинамических сил» (градиенты температуры, химического потенциала, давления) и характеризующих неоднородности системы в разных ее частях. При этом соотношения между разного рода потоками сохраняют силу при любом числе процессов, протекающих в системе одновременно, и в случае перехода системы в неравновесное состояние. Отсюда следует, что при протекании физико-химических процессов кристаллизации системы, находящиеся в равновесии или подвергающиеся действию необратимых (в том числе неравновесных и нестационарных) процессов, остаются к о н с е р в а т и в н ы м и. При рассмотрении проблем изменения состояния кристаллизующихся систем, имеющих консервативный характер, необходимо помнить, что в моделях процессов кристаллизации существует только один путь перехода от одной точки (от одного состояния системы) к другой.

При изложении динамической теории должны находить отражение отмеченные здесь упрощения в представлениях математических моделей динамически изменяющихся физико-химических систем.

При описании процессов кристаллизации, как отмечалось нами ранее, возможны случаи как голономных, так и неголономных связей между

параметрами системы. Так, при направленной кристаллизации координаты отдельных состояний системы изменяются не произвольно, а, например, в сторону уменьшения температур и давлений. Рассматривая в каждом отдельном случае продукты кристаллизации, возникающие в определенных условиях (при закономерной их смене в процессе кристаллизации), можно изучать изменение концентрации каждого компонента в отдельности в зависимости от непрерывных вариаций, например, температур в системе.

Как было показано в предыдущих работах автора, в системах с любым числом компонентов соотношения между концентрацией компонента и температурой в узком интервале давлений подчиняются обобщенному уравнению состояния кристаллизующихся систем, которое подобно уравнению Шредера, выведенному для двухкомпонентных эвтектических систем. Обобщенное уравнение состояния кристаллизующихся систем включает такие связи между параметрами состояния и концентрациями компонентов, которые интегрируются. Этот тип уравнений состояния получается путем упрощения дифференциального уравнения движения под влиянием существования уравнений связи между параметрами состояния физико-химических систем ( $T, P$ ) и концентрациями компонентов. Изменение концентраций компонентов в кристаллизующихся системах, как было отмечено во «Введении», выражается в виде уравнения Шредера—Ле Шателье, которое представляет собой метрическую модель процесса распределения вещества в кристаллизующихся системах. Эта модель отражает физическую природу процесса кристаллизации. Коэффициент ( $A$ ) и свободный член ( $B$ ) уравнения Шредера—Ле Шателье ( $\ln M_{RO} = -A/T + B$ ) имеют определенную физико-химическую природу. Это уравнение является физико-химическим: оно в прямом смысле не термодинамическое, поскольку не может быть выведено из уравнений первого и второго закона термодинамики. Значения коэффициентов зависят в нем не только от скорости кристаллизации, но и от изменения внешних параметров состояния системы (например, от давления).

Геометрическая модель изменения состояния кристаллизующихся систем должна отражать это единственное уравнение (Шредера—Ле Шателье), передающее физическую природу распределения вещества в динамически изменяющихся (при кристаллизации) системах. Координаты и масштаб сравниваемых величин определяются уравнением Шредера—Ле Шателье (концентрация компонентов должна быть выражена в молярных долях, температуры — в величинах, обратных абсолютной температуре, а масштаб — в логарифмах величин концентраций).

Основной моделью уравнения Шредера—Ле Шателье служит так называемая элементарная вариационная физико-химическая диаграмма, которая отражает соотношения величин  $\ln M_{RO}$  и  $1/T^\circ$ , К. Вариационный анализ состояния кристаллизующихся систем определяет изменения состояния таких систем на концентрационных диаграммах. При их моделировании привлекаются пространства представлений процесса с иной топологией и иными свойствами, чем при использовании физико-химических методов анализа равновесных состояний. Кстати, отметим, что анализ равновесных состояний проводится с привлечением фазовых диаграмм — диаграмм плавкости и диаграмм парагенезисов фаз — сосуществующих минералов.

Диаграмма-модель уравнения Шредера—Ле Шателье названа нами элементарной вариационной физико-химической диаграммой в силу того, что она характеризует распределение в продуктах кристаллизации одного элемента — компонента системы. Путем сложения двух, трех и большего числа элементарных диаграмм могут быть получены двухкомпонентные, трехкомпонентные, четырехкомпонентные и многокомпонентные вариационные физико-химиче-

ские диаграммы. Преобразования элементарных вариационных физико-химических диаграмм (их сложение) рассматриваются в заключительных разделах настоящей работы на примере ряда экспериментальных систем.

Заканчивая рассмотрение физической природы вариационных физико-химических диаграмм, следует подчеркнуть исключительно важное значение параметра  $1/T^\circ$ , К — величины, обратной абсолютной температуре:

$$1/T = \frac{dS}{d\varepsilon},$$

где  $S$  — энтропия;  $\varepsilon$  — внутренняя энергия системы. Вариации этой величины служат основой при сопоставлении вариаций концентраций компонентов физико-химических систем.

Изменение внутренней энергии системы  $d\varepsilon$  составляется из тепловой части, равной  $TdS$ , и упругой механической —  $PdV$ :

$$d\varepsilon = TdS - PdV.$$

Это термодинамическое тождество представляет собой выражение закона сохранения энергии (первое начало термодинамики).

Основной целью исследований физико-химических систем является получение уравнения состояния, т. е. уравнения взаимосвязи  $P$ — $V$ — $T$ , где  $P$  — давление;  $V$  — объем;  $T$  — температура.

Свободная энергия системы ( $F$ ) определяется посредством внутренней энергии системы, температуры и энтропии:

$$F = \varepsilon - TS,$$

отсюда

$$T = \frac{\varepsilon - F}{S},$$

а

$$\frac{1}{T} = \frac{S}{\varepsilon - F}.$$

Дифференцирование уравнения свободной энергии

$$F = \varepsilon - TS$$

дает

$$dF = d\varepsilon - TdS - SdT.$$

Подставляя в полученное выражение термодинамическое тождество

$$d\varepsilon = TdS - PdV,$$

получаем

$$dF = -SdT - PdV.$$

Из того уравнения следует:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

$$dT = -\frac{dF - PdV}{S},$$

$$\frac{1}{dT} = -\frac{S}{dF - PdV}.$$

Величина  $1/T$  отражает по сути важнейший комплекс переменных, характеризующий состояние физико-химической системы. Напомним, что в 1909 г. К. Каратеодори (1964) обосновал иную, нетрадиционную, аксиоматику термодинамики, согласно которой температура не только не вводится заранее в качестве одной из координат в аксиоматическое

выражение термодинамики, а получается как следствие определенных соотношений термодинамических переменных.

Роль соотношений переменных в определении температуры системы и фаз при изучении необратимых процессов возрастает. При этом в согласии с аксиоматикой термодинамики К. Каратеодори из соотношений эмпирических данных о некоторых переменных (например, данных о концентрации компонентов, соответствующих определенным условиям кристаллизации) определяется эмпирическая температура системы или фаз. Такие эмпирические температуры также могут быть положены в основу при составлении вариационных физико-химических диаграмм. К эмпирическим параметрам приводит использование геотермометров и геобарометров. Температура и давление здесь отражают равновесные соотношения концентраций компонентов, входящих в состав минерала-термометра или минерала-барометра. На наш взгляд, понятия геологических термометров и барометров получают надежное теоретическое обоснование с привлечением к анализу распределения компонентов между сосуществующими фазами аксиоматики К. Каратеодори. Для этого необходимо (в отличие от парагенетических исследований) проводить анализ распределения компонентов не только между сосуществующими фазами, но и в фазах и фракционатах, обращая особое внимание на закономерности распределения компонентов в отдельной фазе, отдельном фракционате.

Введение идей аксиоматики К. Каратеодори (1964) в методику исследования физико-химических систем позволит создать ряд новых приемов анализа процессов кристаллизации, которые основываются на данных о вариациях параметров состояния кристаллизующихся систем.

В качестве метода исследования процессов распределения компонентов в фазах, а также между фазами, происходящих во время кристаллизации физико-химических систем, получают теоретическое обоснование вариационные физико-химические диаграммы, одной из координат которых являются величины эмпирических параметров состояния кристаллизующейся системы (и в том числе эмпирическая температура).

### в) Петрохимические вариационные диаграммы

В петрохимии вариационные диаграммы служат целям сопоставления химизма ассоциаций изверженных горных пород. Сопоставление химизма с помощью вариационных диаграмм имеет системный (групповой) уровень сравнения информации. Метод вариационных диаграмм был использован Н. Л. Боуэн при рассмотрении эволюции изверженных горных пород. Н. Л. Боуэн (1934, с. 95) отмечал: «Главной целью таких диаграмм является, конечно, то, чтобы дать графическое средство для быстрого понимания химических взаимоотношений между горными породами. Если рассматривать диаграммы с этой точки зрения, то громадное большинство предложенных диаграмм было совершенно неудачно, так как обычно легче уяснить взаимоотношения горных пород, пользуясь таблицами анализов, чем такими диаграммами». И далее: «Вариационная диаграмма. . . представляет собой выдающееся исключение» среди отмеченных выше методов графического изображения результатов химического анализа горных пород.

На вариационной диаграмме по оси абсцисс наносится концентрация ведущего окисла, обычно кремнезема, а по оси ординат — весовые содержания одного из окислов, входящих в состав горных пород. Особое преимущество вариационных диаграмм перед остальными видами диаграмм, согласно Н. Л. Боуэну, представляет та легкость, с какой можно определить то количество вещества, которое должно быть прибавлено или изъято из какой-либо массы породы (исходного, например, расплава) для получения другой породы.

Значение вариационных петрохимических диаграмм для решения петрогенетических проблем, по мнению того же исследователя, сводится к следующему.

1. Вариации в составе какой-либо магматической системы могут достигать больших или малых размеров. Обычно отклонение точек анализов от линейной траектории (пути изменения состава жидкости во время ее кристаллизации) невелико, что позволяет допустить некоторое «сглаживание» кривых.

2. С помощью вариационных диаграмм можно разобраться в характере изменения состава жидкости во время кристаллизационной дифференциации магматической системы. Согласно характеру, вариационные диаграммы могут иметь особое значение при условии разницы между изменениями, совершающимися благодаря дифференциации магмы, и теми изменениями, которые произошли вследствие ассимиляции чуждого вещества. В вариационных диаграммах мы находим веское подтверждение существования кристаллизационной дифференциации магмы при образовании рассматриваемых ассоциаций (серий—естественных рядов) горных пород.

3. Тип вариационных диаграмм показал себя способным приобрести философское значение, что нельзя сказать о большинстве других типов диаграмм, которые используются для сравнения химизма изверженных горных пород.

4. Сходный характер вариационных диаграмм имеет большое значение при разрешении ряда проблем петрогенезиса. Диаграммы, иллюстрирующие изменение концентрации окислов (каждого в отдельности) в зависимости от содержания в горных породах кремнезема, позволяют проследить изменение состава кристаллизующихся систем (магмы) по мере выделения из них то одного, то другого минерала.

На примере изучения серий горных пород Н. Л. Боуэн обнаружил на вариационных диаграммах точки перелома вариационных линий, в которых к одному из выделяющихся минералов непосредственно присоединяется второй или к двум минералам — третий (Боуэн, 1934, с. 100). Такая точка перелома вариационной линии обнаружена на вариационной диаграмме серии горных пород интрузии о. Мулл. Около нее происходит изменение тенденций вариаций различных окислов в горных породах в связи с колебанием в них содержания кремнезема.

В начальной стадии своего изменения вариационные линии (кривые) соответствуют выделению оливина и плагиоклаза, затем выделяется авгитовый пироксен и в дальнейшем кристаллизуется уже смесь пироксена с плагиоклазом. На вариационной диаграмме, иллюстрирующей изменение состава жидкой фазы во время кристаллизации оливина и плагиоклаза, а затем и авгитового пироксена, к р и в а я, например, о к и с и к а л ь ц и я сначала несколько идет вверх, а затем снова приобретает тенденцию к снижению из-за выделения кальцийсодержащего авгита (в таком случае продукты кристаллизации содержат больше окиси кальция, чем сама жидкая фаза). Кривая окислов железа при кристаллизации оливина с плагиоклазом оставалась почти неизменной. С появлением в продуктах кристаллизации железистого авгитового пироксена (на вариационной диаграмме окислы железа—кремнезем) она начинала падать. После описанных выше изменений на вариационных линиях концентрационных диаграмм (изменения их наклона) кривые приобрели почти прямолинейный характер.

Существует ряд причин изменения наклона вариационных линий, характеризующих приращение концентраций окислов в серии горных пород. По мнению того же Н. Л. Боуэна, необходимо изучать «показания» самих горных пород в процессе кристаллизации, например в присутствии окислов железа. «Знак» наклона и характерные формы кривых окислов подкрепляют, по его мнению, гипотезу, согласно которой серии горных пород

возникали в результате фракционной кристаллизации. Причину резко различного характера фракционирования в разных интрузиях следует искать в размерах дифференцирующихся масс и во влиянии их на скорость охлаждения. Н. Л. Боуэн подчеркивает, что «различные пути, которым следуют изменения жидкости под влиянием контрастного фракционирования, изображены на контрастных вариационных диаграммах» (1934, с. 113).

Заметное отклонение точек отдельных горных пород, составляющих естественные ряды — серии пород, от вариационных кривых окислов может происходить под влиянием привноса в кристаллизующуюся систему вещества извне (например, при ассимиляции магмой вмещающих горных пород).

Для вариационных диаграмм диагностическими признаками являются:

а) вариации генетической линии системы, которые в зависимости от длины соответствуют разной степени фракционирования исходной жидкости (магмы);

б) наклон вариационных линий и кривизна пути изменения содержания окислов, связанные с направлением процесса кристаллизационной дифференциации или с влиянием на этот процесс ассимиляции вещества магмой из вмещающих горных пород. Согласно Н. Л. Боуэну, плавные кривые могут дать точки только для тех горных пород, которые принадлежат или вплотную приближаются к линии фракционатов исходной жидкости (магмы). К породам, дающим такого рода кривые, ближе всего стоят стекловатые, или афанитовые, горные породы.

Во время кристаллизации, происходящей в крупном магматическом бассейне, по предположению Н. Л. Боуэна, изменение состава жидкости следует по не вполне одинаковым путям в разных частях этой массы, создавая «варианты генетической линии жидкости», получающейся в результате различий процесса кристаллизации того же состава жидкости, но при разных условиях протекания процесса кристаллизации.

Многие из идей Н. Л. Боуэна, отмеченные выше и высказанные им при анализе вариационных диаграмм, не потеряли своего значения и в настоящее время. Так, сопоставление характера дифференциации магм различных интрузий может проводиться путем сравнения положения линий их дифференциации на вариационных диаграммах. Смещение линий дифференциации исходного расплава происходит под влиянием существенных различий в составе магм, что приводит к различиям в составе внешне аналогичных по петрографическим признакам пород. Различия никеленосных и титаносных (а также хромитосных) пород и связанные с ними различия в распределении химических элементов в ходе дифференциации магмы подробно рассматривались нами ранее (Э. Н. Елисеев, 1959, с. 86—94; 1967, с. 194—199). При этом было установлено, что распределение химических элементов (например, титана) в процессе кристаллизационной дифференциации титаносных магм (базитов—гипербазитов) происходило, как в закрытых физико-химических системах. Вариационные линии распределения окислов были прямолинейными. Для каждой ветви — субфазы магматической дифференциации одного единого интрузивного тела установлены свои отличительные математические (и графические) зависимости содержания двуокиси титана от общего количества окислов титана и железа в горных породах. С увеличением содержания железа в процессе кристаллизационной дифференциации в остаточном расплаве растёт и содержание двуокиси титана в продуктах кристаллизации — в горных породах. Примерами закрытых систем, где накопление титана происходит в процессе магматической дифференциации, как отмечалось нами в 1959 г., могут служить интрузии Аддирондак, Цагинский массив и плутон Гремяха—Вырмес на Кольском полуострове.

Иные соотношения в распределении химических элементов в продуктах кристаллизации наблюдаются в открытых физико-химических

системах, когда при кристаллизации такой системы происходит привнос вещества извне. В таком случае уже отмечается обратная зависимость накопления титана от содержания в продуктах кристаллизации окислов железа. На примере ряда никеленосных интрузий (Норильск, Печенга, Монче-тундра и др.) было показано, что обогащение титаном происходит в маложелезистых горных породах. Н. А. Елисеев и Б. И. Папушис (1952), рассматривая горные породы Печенги, связывают это с процессом заимствования — ассимиляции титана из вмещающих пород.

Таким образом, идеи Н. Л. Боуэна о линейном характере вариационных диаграмм в случае кристаллизационной дифференциации магмы получают развитие уже с позиций учета металлогенической специализации интрузивных тел. Более дробные — видовые — различия в составе горных пород одного и того же петрографического состава могут быть установлены при сравнении линий вариаций их состава в серии сингенетических пород.

Различия в составе групп родственных пород, выявляемые с помощью вариационных диаграмм, на наш взгляд, — путь дальнейшего совершенствования петрографической систематики изверженных горных пород. Сопоставление — с помощью вариационных диаграмм — направлений изменения состава пород разных интрузивных тел (в том числе и тел, обладающих разной металлогенической специализацией) является объективным методом познания общих особенностей и различий в ходе процессов кристаллизации, протекающих в разных интрузиях при разных физико-химических условиях.

---

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Моделирование представляет собой метод познания действительных изменений в исследуемых природных или экспериментальных системах, в процессе которого изучается вспомогательный объект — модель.

Модель — вспомогательный объект исследования — является одним из важнейших средств отображения результатов изучения процессов кристаллизации физико-химических систем и имеет определенное объективное соответствие с изучаемым объектом — оригиналом.

Существуют два метода моделирования: 1) физический и 2) математический. Для физического моделирования характерна одинаковость физической природы моделируемого объекта и модели. Модель при этом отражает детерминированную природу рассматриваемых явлений и процессов. Математическое моделирование существенно отличается от физического. При этом процессы и их модели имеют разную физическую природу, причем размерности всех переменных математических моделей одинаковы. Унификация переменных математических моделей позволяет рассматривать их «как отвлеченные количественные характеристики, некоторые числа, что дает возможность расчленить процесс моделирования на совокупность элементарных математических действий и совершать над математическими переменными свойственные математике формальные преобразования» (Разоренов, 1973, с. 19). Однако математическое моделирование с помощью статистических методов обобщения результатов непосредственных измерений и наблюдений отражает лишь вероятностный подход к познанию природы рассматриваемых явлений и процессов.

Для отражения хода процесса — создания его модели — необходимо и достаточно рассмотреть ряд отдельных состояний системы. Ход процесса на диаграммах состояния может быть изображен посредством ряда дискретных состояний, из которых интерполяцией выводится фазовая траектория. Таким образом, при экспериментальном изучении процессов рассматриваются не непрерывные изменения системы, а ее дискретные состояния. Характер непрерывного изменения состояния системы моделируется в виде обобщающего уравнения — функции процесса — на основании экспериментальных наблюдений над вариациями состояния системы в разных термодинамических условиях.

Следует подчеркнуть, что понятие «вариация» может быть рассмотрено как в физическом, так и в математическом смысле. Вариациями определяются изменения в составе и свойствах фаз в кристаллизующихся системах. С позиций физической химии процессов кристаллизации важен вид и характер уравнений, связывающих параметры состояния системы и концентрации компонентов в различных ее фазах.

По этой причине остановимся подробнее на математической трактовке понятия «вариация». В вариационном исчислении рассматриваются вариации как отдельных переменных, связанных определенной функцией, так и вариации самих функций. При рассмотрении вариаций отдельных переменных обычно определяют максимумы и минимумы функции — точки

ее экстремума. При изучении состояний кристаллизующихся систем экстремальные состояния соответствуют состоянию равновесия. Поиск экстремальных значений параметров состояния системы позволяет определить, например, положение в пространстве фигуративной точки, характеризующей равновесное состояние. Вариации значений параметров состояния в том же пространстве состояний отражаются в виде множества фигуративных точек около точки равновесного состояния.

Перед вариационным физико-химическим анализом стоят задачи изучения не отдельных равновесных состояний, а пути процесса. Поэтому здесь уже рассматриваются движения фигуративных точек. Из всех возможных движений фигуративной точки, например в пространстве состояний, необходимо выбрать такие, которые совместимы с существующими в системе связями между переменными, определяющими рассматриваемый процесс. Если рассматривать переход системы из одного равновесного состояния  $A$  в другое состояние  $B$ , то поиск экстремального пути между  $A$  и  $B$  (что соответствует нахождению всех состояний равновесия, существующих между этими точками) определяется нахождением экстремума функционала, характеризующего всю совокупность состояний системы.

Между фигуративными точками  $A$  и  $B$  в пространстве состояний возможны различные пути перехода от  $A$  к  $B$ , и каждому этому пути соответствует своя функция, описывающая линию перехода. Нахождение экстремального пути между  $A$  и  $B$  соответствует операции нахождения экстремала в вариационном исчислении. Такой переход из состояния  $A$  в состояние  $B$  можно проиллюстрировать как переход системы из жидкого в кристаллическое состояние, когда в промежуточных состояниях между  $A$  и  $B$  в системе сосуществуют жидкие и твердые фазы. При разных, например, давлениях в системе имеют место разные пути этого перехода (каждому давлению в системе соответствует своя экстремаль пути кристаллизации).

Путь изменения состояния системы описывается множеством состояний системы, из которых каждое определяется функцией состояния. Отсюда «путь» определяется функцией функций состояния, т. е. функционалом, зависящим от функций нескольких переменных. Вариация пути кристаллизации может быть описана вариацией функционала состояний системы, тогда как экстремальный путь, охватывающий все состояния на равновесном пути, — экстремумом функционалов.

Таким образом, путь изменения (состава и состояния) системы в пространстве состояний может быть определен с помощью положения экстремали. Для сопоставления изменений в разных системах предлагается привлечь понятие «вариация пути в поле экстремалей».

С позиций математической трактовки понятия «вариация» следует рассматривать вариации переменных, функций и функционалов. При физико-химическом анализе динамически изменяющихся систем следует учитывать вариации отдельных состояний физико-химической системы, вариации пути изменения отдельной системы и множества вариаций пути у разных систем. Распределение концентраций между фазами в продуктах кристаллизации зависит от многих переменных, общий же состав фаз в многокомпонентных системах зависит от многих функций огромного числа переменных, поэтому следует перейти к математическому обобщению ряда функций.

Математическим обобщением ряда функций является функционал, изучение которого составляет предмет вариационного исчисления. Термин «функционал» был предложен Ж. С. Адамаром; он является важнейшим понятием, характеризующим соотношения множества значений одной или нескольких функций от одной или многих переменных. Аргументом функционала служит функция действительного переменного, т. е. функ-

ционалом является функция от линий и поверхностей. Подобно тому как геометрический образ функции  $n$  переменных принято рассматривать в виде точки  $n$ -мерного пространства, так и при изучении функционалов («функций функций») полезно считать каждую исходную функцию точкой функционального пространства.

В работе «Вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем» (Э. Н. Елисеев, 1971) выделены вариации признаков физико-химической системы разного ранга: а) вариации экспериментальных данных, б) вариации функций этих данных и, наконец, в) вариации функционалов этих функций. Таким образом, понятие «функционал» позволяет свести воедино изменения разного рода признаков и закономерностей (функций признаков), объединяющих эти признаки.

Характер задач вариационного исчисления зависит от вида вариации (непрерывной или дискретной) и рассматриваемого признака. Различия дискретной и непрерывной вариаций состоят в возможных отличиях значения варьируемого признака. Так, соединения переменного состава в определенных пределах (вариации с ограничениями) отражают непрерывные вариации содержания компонентов, а дискретные вариации охватывают соединения постоянного состава. В упомянутой выше работе автора вводится новая операция анализа физико-химических систем — «функциональный анализ метрики химической диаграммы». С помощью такой операции предлагается обобщать вариации (множества) изотерм, констант равновесия, траекторий изменений состава систем и фаз при кристаллизации в разных условиях и т. д. Таким образом, создаются «обобщенные» — функциональные модели физико-химических процессов.

### Глава 3

## ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для обоснования основных принципов физического (детерминированного) моделирования процессов кристаллизации сложных природных и экспериментальных систем предлагается привлечь теорию подобия.

### ТЕОРИЯ ПОДОБИЯ — ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОСНОВА МОДЕЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

Теория подобия представляет собой учение о характерных для каждого процесса обобщенных переменных. Согласно А. А. Гухману (1973), она содержит «систему идей, имеющих ясный физический смысл». Аппарат теории подобия отражает органическую связь между исходными положениями физической теории и их математическим выражением в виде метрических, топологических и функциональных моделей.

Теория подобия — теоретическая основа количественных исследований различных процессов. В ее задачи входит установление зависимости между параметрами процессов, протекающих в объекте и в модели. По-видимому, есть все основания для привлечения теории подобия к изучению процессов кристаллизации и распределения вещества между продуктами кристаллизации. Физико-химическое моделирование процессов кристаллизации сложных природных систем является частным случаем физического моделирования. Для правильной постановки исследования процессов (в том числе и кристаллизации) имеет значение верная трактовка: 1) средств количественного исследования и 2) степени соответствия средств математического (метрического, топологического) выражения процессов в рассматриваемых моделях их действительному содержанию. Иными словами,

теоретическое содержание моделирования сводится к выбору: а) модели, б) информативных параметров, которые определяют процесс в системе, в) масштабов этих параметров, при которых процессы в объекте исследования и в модели подобны. Теория подобия дает критерии выбора таких физико-химических моделей процессов кристаллизации, которые имеют определенное объективное соответствие с изучаемым объектом (реальным природным или экспериментальным процессом). А если реальный процесс и физико-химическая модель процесса (модель объекта) подобны, то «информация о поведении объекта в заданных условиях может быть получена путем исследования модели в подобных условиях» (Разоренов, 1973, с. 6).

Обращение к модели как к образу, отображающему реальные физико-химические процессы, диктуется сложностью процессов, особенно в случае протекания их в многокомпонентных и многофазных физико-химических системах. В сложных (многокомпонентных) системах необходимо учитывать изменения множества различных величин, связи между которыми обнаружить обычно трудно. Именно здесь — в нераскрытых закономерностях влияния одних переменных на другие — кроются причины основных трудностей, возникающих при количественном исследовании процессов.

В круг проблем физико-химического анализа вносятся идеи вариационного (динамического) изучения факторов, определяющих физическую природу процессов изменения кристаллизующихся систем. Обращается особое внимание на то, что влияние переменных на систему проявляется не порознь, а «совместно» и что по сути дела надо рассматривать не отдельные величины этих переменных, а их совокупности.

Применение теории подобия к исследованию природных процессов имеет целью создание методики построения таких совокупностей переменных, которые определяют протекание данного процесса. В задачи такой методики входит нахождение связи между отдельными группами величин и соединение переменных в комплексы строго определенного вида. Переход от обычных переменных (физических и физико-химических величин) к величинам комплексного типа, зависящих от природы исследуемого процесса, создает важные преимущества — приводит к уменьшению числа переменных.

При исследовании процессов, ход которых выражен в таких комплексных переменных, проявляется влияние действующих на процессы факторов не порознь, а в совокупности. Отсюда картина протекания процессов становится в целом более ясной. Применение «комплексных» переменных (по существу «обобщенных» величин) может придать всему анализу процессов обобщенный характер.

Своеобразие обобщенного исследования процессов кристаллизации многокомпонентных систем (Э. Н. Елисеев, 1971) состоит в следующем.

1. Выявляются независимые «исходные» переменные, характеризующие путь процесса. Взаимное влияние условий протекания процесса кристаллизации и состава продуктов кристаллизации приводит к тому, что многие переменные сложных систем оказываются не независимыми. Взаимное влияние переменных приводит к **вырождению** кристаллизующихся систем, т. е. к уменьшению числа независимых переменных. Многокомпонентные системы с зависимыми переменными — с взаимным влиянием между компонентами — представляют собой **вырожденные системы**. Процессы, происходящие в таких системах, протекают под влиянием уменьшенного (на число связей между переменными) числа независимых переменных. В вырожденных физико-химических системах уменьшение числа независимых переменных приводит к упрощениям в ходе процесса. Одной из важнейших задач изучения необратимых процессов становится выявление **признаков их вырождения**.

2. Непременным условием для перехода от обычных физических и

физико-химических величин к величинам комплексного типа (или к переменным, характеризующим вырожденные, в том числе и направленные, процессы) является сохранение физического смысла этих переменных. Для описания физико-химических процессов будут иметь большое значение такие комплексные эмпирические переменные, как температура, энтропия, энтальпия, которые отвечают только что сформулированным условиям: а) состоят из совокупностей тех же переменных — молярных концентраций компонентов систем, б) имеют определенную физическую природу, а не являются собой безразмерные сочетания первичных переменных.

Ранее нами отмечалось (Э. Н. Елисеев, 1971, с. 34, 35), что в физико-химическую терминологию, по-видимому, следует ввести понятия: а) «эмпирическая температура» — как следствие соотношений других параметров состояния или свойств системы (это понятие впервые было предложено в 1909 г. К. Каратеодори); б) «эмпирическая энтропия» (термин обоснован Г. Фальком в 1959 г.); в) «эмпирическая энтальпия» компонентов многокомпонентных систем», которая определяется путем статистической обработки вариационных рядов продуктов кристаллизации систем (термин введен автором настоящей работы в 1971 г.).

3. Переменные одного и того же процесса (например, концентрации компонентов при протекании процессов кристаллизации) должны выражаться в одной и той же категории величин. Формулируя физический смысл процесса и объясняя физический смысл уравнения, описывающего этот процесс, мы можем выбрать лишь одну, физически обоснованную категорию свойства. С проблемой выражения величин переменных, определяющих течение процесса, связано установление достоверных различий сравниваемых процессов. При этом следует остановиться на особенностях существующих статистических разработок теоретических моделей геологических процессов, допускающих их строгую оценку на эмпирическом материале.

Современный этап развития геологии характеризуется широким использованием средств математики, в первую очередь вероятностно-статистических методов. Следует полностью согласиться с оценкой общей тенденции математизации геохимии, петрохимии, которую дали И. И. Абрамович и В. В. Груза (1972, с. 28): «Хотя математические методы используются в настоящее время при проведении большинства исследований, основанных на количественной информации, остаются неясными не только многие вопросы, связанные с оценкой роли математической обработки данных, но и вопросы, связанные с принципиальной возможностью привлечения того или иного аппарата». И далее те же авторы пишут (с. 29): «Наличие противоположных точек зрения, ориентирующих конкретные исследования в различных направлениях, предопределяет необходимость рассмотрения методологических вопросов, связанных с использованием математических, в первую очередь вероятностно-статистических, методов в геологии».

Исходя из существующих теоретических разработок, имеется «лишь один критерий работоспособности теоретических положений — степень совпадения следствий из теории с эмпирическими данными» (Абрамович, Груза, 1972, с. 28). Такой подход к оценке математических обобщений не отвечает всем тем требованиям «сохранения физического смысла у комплексных переменных» и аппарата математического выражения связей между параметрами физико-химических систем, которые предъясняются при физическом моделировании процессов. С позиций физического моделирования должен существовать один физически обоснованный способ выражения концентраций компонентов в фазах кристаллизующихся систем, а также один закон распределения компонентов, поскольку процессы кристаллизации по своей сути являются процессами химических реакций. **Ход химических реакций отражает единый закон рас-**

пределения вещества между кристаллизующимися фазами — закон действия масс.

Закон действия масс, как известно, имеет экспоненциальный вид. Отсюда следует, что при логарифмическом масштабе распределение компонентов в изверженных горных породах и минералах этих пород должно быть выражено в молярных долях, а не в весовых процентах, как это делается Д. А. Родионовым (1968), В. А. Кутолиным (1969, 1972), И. И. Абрамовичем и В. В. Груза (1972) и другими при обработке геохимических и петрохимических данных об изверженных горных породах и магматических комплексах.

Таким образом, при физических и физико-химических исследованиях не имеет смысла численно выражать процессы распределения вещества в фазах (минералах) в случае, когда концентрации компонентов в продуктах кристаллизации даны в весовых процентах, а также в виде логарифмов весовых процентов (как это делается ныне при статистических обобщениях составов минералов и горных пород). Некорректность выражения концентраций компонентов в весовых процентах (а также в логарифмах весовых процентов) вытекает из того, что весовые проценты окислов или химических элементов имеют разный «вес». Химические реакции протекают путем соединения эквимолекулярных количеств компонентов, поэтому концентрации необходимо выражать только в молярных долях.

Не имеет смысла также определять закон распределения окислов в продуктах химических реакций. Закон действия масс — общий для всех лабораторных и природных химических реакций и процессов. Однако в работах по статистике в магматической геологии игнорируется физико-химическая природа процессов кристаллизации (однозначно отображаемая законом действия масс) и как следствие этого высказываются рекомендации о необходимости предварительного поиска «видов законов распределения». В качестве примера такого ошибочного подхода к исследованию распределения окислов в продуктах природных химических реакций можно указать, например, на работы В. А. Кутолина, который утверждает, что «прежде чем приступить к выяснению достоверности различий в химическом составе долеритов и базальтов, относящихся к разным формациям, следует установить характер распределения содержания породообразующих окислов для этих пород с тем, чтобы иметь возможность выбрать подходящие статистические методы для выявления указанных отличий» (1969, с. 56). И далее: «Все возможные законы распределений описываются семью типами кривых Пирсона, целесообразность использования которых в геохимии была подчеркнута М. И. Толстым с соавторами (1965)» (Там же).

В. А. Кутолин (1969, с. 61, табл. 51) приводит типы кривых по Пирсону для описания распределения окислов и числовых характеристик базальтов и долеритов разных формационных типов. Кстати, об отсутствии смысла в определении закона распределения окислов в изверженных горных породах свидетельствуют и высказывания самого В. А. Кутолина. Так, он пишет, что «виды законов распределений для породообразующих окислов весьма разнообразны и лишь в немногих случаях описываются нормальной кривой. Это обстоятельство заставляет присоединиться к мнению Шоу (Shaw, 1960) об отсутствии универсальных законов, пригодных для описания распределений большинства элементов» (Кутолин, 1969, с. 59, 60).

Кристаллизация и распределение в продуктах кристаллизации химических элементов в рассмотренных В. А. Кутолиным базальтах и долеритах происходили по законам химических реакций. А, как отмечалось выше, закон распределения вещества в химических реакциях только один. Исходя из уравнения закона действия масс должен быть принят лишь один способ выражения и один масштаб сравнения концентраций — в виде логарифмов молярных долей компонентов. Только в этом случае устра-

няется разномасштабность сравниваемых величин концентраций разных окислов и химических элементов.

Приведенный пример различных способов выражения концентраций окислов (или химических элементов) при обработке данных о составе природных образований, а также экспериментов убедительно показывает, что изучение общих количественных закономерностей, сопровождающих ход процессов (и в том числе процессов кристаллизации), может быть плодотворным только при условии, что существует конкретное обоснованное представление о физическом (физико-химическом) механизме процесса. Отсюда следует, что всякому количественному исследованию процессов должен предшествовать длительный (и нередко сложный) процесс формирования физических представлений. Только в этом случае модель процесса и ее выражение в виде уравнений или графиков (метрическое или топологическое) будет представлять собой продукт объективной схематизации реального процесса и однозначно его отображать. Таким образом, критериями «работоспособности теоретических положений» является не «степень совпадения следствий из теории с эмпирическими данными» (на чем настаивают И. И. Абрамович и В. В. Груза), а физическая природа механизма процесса и ее объективное отображение в модели с сохранением физического смысла у переменных этой модели процесса. Познание природы процессов кристаллизации позволяет: а) установить систему отношений между множеством ее переменных и б) выразить основные количественные закономерности, существующие в рассматриваемой физико-химической системе. В конечном итоге познание природы процессов позволяет перейти от численных к аналитическим решениям задачи распределения вещества в кристаллизующихся системах.

Уместно здесь напомнить, что аналитическое и численное решения задачи далеко не равноценны.

Численные методы (или прямой эксперимент) выражают большой объем сведений об отдельных конкретных состояниях исследуемых систем. Однако ряды чисел, получающиеся как результат численного (или экспериментального) решения, не определяют внутренних связей между параметрами, характеризующими физическую природу процессов. Анализ численных результатов, естественно, позволяет обнаружить некоторые конкретные соотношения и корреляции. При статистической обработке этих результатов экспериментов (по своей природе имеющих смысл «численных решений» задачи) могут быть даже подобраны уравнения, аппроксимирующие конкретные состояния с той или иной степенью точности. Такие уравнения, как подчеркивает А. А. Гухман (1973, с. 10), «представляют собой не более чем эмпирические корреляции». Согласно А. А. Гухману, «разрозненные частные зависимости, связывающие друг с другом отдельные переменные и не объединенные общим уравнением, в целом трудно обозримы и не могут привести к полной и отчетливой картине. Очевидно, они обладают тем меньшей познавательной и практической ценностью, чем больше число переменных, существенных для задачи» (1973, с. 10).

Численные методы и результаты прямого эксперимента оказываются недостаточными для определения общих закономерностей. По мнению того же автора, «в конечном счете с помощью вычислений или экспериментов в лучшем случае можно перейти к ряду частных зависимостей между отдельными переменными. Но мы не в состоянии установить систему отношений, выражающих основные количественные закономерности задачи и адекватных в какой-то мере тем общим и глубоким физическим идеям, которые заложены в самой постановке задачи» (Там же, с. 10).

Необходим и другой (помимо численного) — аналитический — подход при моделировании процессов кристаллизации. При аналитическом моделировании процессов кристаллизации исключительно важное значение приобретают: 1) анализ физического механизма исследуемого процесса;

2) вопрос о числе переменных, существенных для исследуемого процесса; 3) синтез соотношений между одновременно протекающими в системе необратимыми процессами; 4) выявление зависимых вариаций и зависимых переменных, определяющих изменения состояний системы при протекании в ней процессов кристаллизации; 5) выбор модели (а также переменных и масштаба этих переменных), подобной исследуемому процессу.

Многие из указанных здесь вопросов важны и для познания любых физико-химических процессов. Природа и методы анализа процессов кристаллизации нами рассматривались при обосновании вариационного физико-химического анализа (1974).

При сопоставлении методов исследования вариационного физико-химического анализа и методов теории подобия обнаруживается их методологическое сходство. Общим при изучении процессов вообще и процессов кристаллизации в частности является однозначное отображение моделью физико-химического процесса кристаллизации. Однозначность согласуется с условиями единственности в теории подобия решения задач о протекании процессов. Отсюда корректность применения теории подобия к «физико-химическому» моделированию процессов кристаллизации.

### ОБОБЩЕННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ В ВАРИАЦИОННОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И В ТЕОРИИ ПОДОБИЯ

Сложность уравнений, выражающих закономерности протекания физико-химических процессов в многокомпонентных системах, вызвана тем, что такие уравнения включают большое число параметров — аргументов. Трудности аналитического решения задач по выявлению закономерностей распределения вещества в процессе кристаллизации таких многокомпонентных систем вызваны, таким образом, множественностью аргументов.

На кристаллизующуюся систему оказывают влияние: а) режимные факторы, б) собственные свойства системы, в) внешние условия. Изменение этих разнообразных факторов находит отражение в вариациях параметров-аргументов. От совокупности всех действующих факторов и зависит развитие процесса и путь изменения состава отдельных фаз и фракционатов системы. Поэтому для протекания процесса в том или ином направлении существенны не отдельные вариации какой-либо «независимой переменной», ход процесса определяется, по выражению А. А. Гухмана, «специфическими эффектами сложной физической природы».

С достаточной степенью приближения каждый отдельный момент процесса (особенно стационарного) может рассматриваться как состояние равновесия или состояние, близкое к равновесию. Каждый из параметров, характеризующих это конкретное состояние, может приниматься за самостоятельную независимую переменную. С переходом системы из одного конкретного состояния в другое (допустим соседнее) эти самостоятельные независимые переменные, играющие роль параметров конкретных состояний, получают новые значения. Наиболее существенные изменения параметров состояния происходят под влиянием отмеченных выше изменений собственных свойств системы, режимных факторов и внешних условий протекания процессов кристаллизации.

Принятое в физической химии традиционное подчеркивание роли множественности аргументов в протекании процессов приводило к попыткам развития таких методов исследования многокомпонентных систем, когда рассматривались отдельные параметры-аргументы, взятые порознь, вне связи с другими величинами. Ход процесса в действительности определяется небольшим числом переменных, которые, как было показано в предшествующих разделах, представляют собой комплексные параметры (например, величина  $1/T$  может рассматриваться как комплексная перемен-

ная, выраженная через отношение приращения энтропии к приращению внутренней энергии системы и т. д.).

Применение в физико-химическом анализе комплексного типа параметров такого рода, отражающих специфические эффекты сложной физической природы процессов, составляет основу метода объективного отражения физического механизма процесса.

Конкретные законы изменения исходных переменных, как подчеркивает А. А. Гухман (1973, с. 31), отвечают частным свойствам исследуемого состояния и не имеют отношения к законам изменения параметров комплексного типа. По словам того же автора (см. там же), «в структуре комплексов законы формирования величин сложной физической природы (из величин первоначальных) отражаются в чистом виде». Отсюда главным направлением исследования процессов в многокомпонентных физико-химических системах является выражение уравнений состояния этих систем через такие комплексные параметры, которые и упрощают решение, и отражают физическое существо эффектов, влияющих на природу рассматриваемого процесса.

Задача сокращения числа переменных, определяющих всю совокупность состояний, через которые проходит система в процессе своего изменения, является главной для физической химии процессов кристаллизации многокомпонентных систем. Такие же задачи для исследования физических процессов вообще ставятся и теорией подобия.

При рассмотрении «физической модели процесса, основных уравнений задачи и условия единственности решения» А. А. Гухман приводит главные положения об особенностях моделирования процессов, которые могут быть сформулированы в следующем виде.

1. Изучение общих количественных закономерностей явления (процесса) может быть плодотворным только при том условии, если в его основе лежит достаточный объем физических знаний

2. Количественному исследованию предшествует длительный сложный процесс формирования физических представлений, который приводит к созданию его физической модели.

3. Модель явления (процесса) представляет собой продукт схематизации реальной картины. Степень схематизации зависит от общего замысла и целей анализа, от ожидаемой полноты и точности решения. Целесообразно построенная модель должна отчетливо отражать наиболее существенные черты явления-процесса.

4. Количественный анализ всегда имеет дело не с реальными явлениями (процессами) во всей их конкретной сложности, а с результатом более или менее далеко идущей схематизации (идеализации).

5. Переход от созданной в результате исследования процесса его физической модели к ее количественному описанию (созданию уравнений, до конца решаемых при конкретных условиях) связан с большими трудностями, которые обусловлены сложностью физической природы исследуемых процессов.

Главное затруднение состоит в том, что степень «отчетливости физических представлений, необходимая для вывода уравнений, не всегда может быть достигнута». Так описывает трудности создания физических представлений о процессах А. А. Гухман. Он пишет: «В этих условиях приходится удовлетворяться такими соотношениями, которые характеризуют процесс только в самых общих чертах и, конечно, выражают существенно меньший объем знаний о его физическом механизме» (1973, с. 15).

Согласно теории подобия, рекомендуется следующий путь схематизации экспериментальных данных и данных наблюдений о протекании процессов.

а) В группировке величин, образующих комплекс, должна отражаться физическая модель процесса, принятая в качестве основы для вывода определяющих его уравнений.

б) Комплексные переменные величины представляют форму синтеза тех данных, которые относятся уже к процессу в целом; они характеризуют общие свойства процесса, обусловленные его механизмом.

в) Уравнения, выраженные в комплексных переменных, обладают одновременно свойствами крайне сложными и очень простыми.

Формулируя физико-химический закон кристаллизации или объясняя физический смысл выражающего его уравнения, мы, естественно, обращаемся к переменным, отражающим количественную величину, — меру специфических эффектов, из которых слагаются исследуемые процессы: потоки массы, потоки энергии, силы разной природы (в том числе и термодинамические) и т. д. Эти специфические для каждого процесса обобщенные понятия не рассматриваются при непосредственном изучении процессов: они выражаются через другие, более простые по своей физической природе измеряемые первоначальные переменные, с которыми оперируют исследователи, проводя эксперименты и наблюдения в природе.

Для выяснения законов распределения вещества в процессе кристаллизации многокомпонентных систем большое методическое значение приобретает переход от физического закона в его общем виде к конкретному уравнению в виде соотношения между первоначальными переменными. И здесь исключительно важное значение получает один из тезисов теории подобия: «Простые и ясные физические идеи предстают перед нами в форме чрезвычайно сложных уравнений именно потому, что простота исходных представлений неизбежно теряется при переходе к первоначальным величинам, в которых должны быть выражены основные уравнения задачи». И далее: «Таким образом, трудности, перед которыми мы стоим, обусловлены стремлением выразить общие физические законы в первоначальных величинах. Естественно возникает вопрос, является ли этот шаг неизбежным и нельзя ли, вообще отказавшись от перехода к первоначальным величинам, исследовать задачу в тех переменных, которые соответствуют физической природе изучаемого процесса и непосредственно определяют эффекты, подлежащие рассмотрению» (Гухман, 1973, с. 18).

Из сказанного следует, что важнейшую роль при изучении процесса приобретает выбор масштаба исследуемых переменных, который отражает разную степень приближения выражений этих переменных к их физической природе.

При моделировании физических процессов по существу происходит конкретизация общего физического закона применительно к модели. Такая конкретизация физических понятий, обобщенных общим физическим законом, соответствует переходу от понятий, адекватных исходному закону, к понятиям, в которых этот процесс практически рассматривается.

Применение первоначальных переменных (например, содержаний компонентов в весовых процентах) на первой стадии физико-химического анализа является неизбежным и приводит к существенному осложнению восприятия результатов исследования.

Переход к комплексным переменным, имеющим физический смысл (например, к выражениям коэффициентов равновесного распределения как к параметрам — константам равновесия, а также к эмпирическим величинам энтальпии, температур, энтропии и т. д., вычисляемым по составу продуктов кристаллизации), является путем создания физической модели процессов кристаллизации. Переход в физико-химическом анализе к параметрам комплексного типа обоснован и аксиоматически (с позиций термодинамики). Так, согласно К. Каратеодори (1964), при рассмотрении термодинамических систем температура не только не вводится заранее в качестве одной из независимых переменных (координат), а получается как следствие (функция) определенных соотношений других первоначальных переменных.

М. Борн (1964), комментируя вводимое К. Каратеодори понятие «эмпирическая температура», писал: «Основой для понятия температуры

является эмпирическое положение о том, что когда два тела находятся в термодинамическом равновесии с третьим, то они в термодинамическом равновесии друг с другом» (с. 227). Выбор термодинамических веществ, указывает далее М. Борн, лимитируется только практическими соображениями и может быть произвольным в выборе шкалы температур. Предпочтение, оказываемое газовому термометру, оправдывается тем, что, согласно практике, его показания в широких пределах не зависят от выбора газа, так как для всех газов в состоянии высокого разряжения изотермы имеют вид гипербол.

В практике часто используется понятие К. Каратеодори «эмпирическая температура». Так, температура в ртутных и спиртовых бытовых и лабораторных термометрах определяется по соотношению объемов, а в термопарах — по величинам электрических характеристик. На основании принципа «эмпирической температуры» К. Каратеодори могут оцениваться условия протекания процессов кристаллизации, при этом для определения температур и давления используются заранее установленные соотношения концентраций компонентов в фазах (минералах), что и было предложено ранее нами (Э. Н. Елисеев, 1966, 1967, 1970, 1971).

С другой стороны, в качестве термометра могут быть приняты и более сложные соотношения концентраций уже не в отдельных фазах, а в сосуществующих (минералах). Такая идея развивается в работах большого числа исследователей, которые занимаются минералотермометрией и барометрией, и в том числе в работах Л. Перчука. Теоретической основой термометрии и барометрии являются законы распределения вещества в пределах отдельных фаз (Э. Н. Елисеев, 1971).

Таким образом, при вариационном физико-химическом анализе кристаллизующихся систем исследуются комплексные параметры состояния таких систем. Для вариационного направления физико-химического анализа характерно рассмотрение вариаций разного ранга — при таком подходе к динамически изменяющимся системам проводится анализ не только отдельных состояний систем, но и всей совокупности возможных состояний при данном направлении течения процесса. Анализируются множества коэффициентов равновесного распределения компонентов в непрерывных твердых растворах и в эвтектических системах, сопоставляются множества траекторий изменений концентраций окислов при кристаллизации фаз (минералов) в системах, выводятся закономерности положения на диаграммах множества изотерм и изобар, исследуются множества пограничных линий твердая фаза—жидкость в связи с воздействием разного давления на кристаллизующуюся систему и т. д. Таким образом, вариационному физико-химическому анализу процессов кристаллизации многокомпонентных систем свойствен множественный подход к рассматриваемым процессам.

Исходя из положений теории подобия, множественность отдельных (первоначальных) величин, играющих роль независимых переменных, нельзя рассматривать как следствие каких-то собственных свойств процесса, присущих ему органически. Причину такой множественности первоначальных величин, согласно Гухману, надо искать не в физической природе исследуемого процесса, а в характере применяемых средств исследования. Вопрос, таким образом, здесь встает о наиболее рациональной форме применения первоначальных величин. Выразить основные эффекты процесса через первоначальные величины и просто свести задачу к нахождению связи между множествами отдельных переменных (как это широко в настоящее время делается при статистических исследованиях в минералогии и геохимии) это еще не значит правильно, рационально поставить исследование (Гухман, 1973, с. 26).

Каждый из химических элементов (окислов) представляет собой один из факторов физико-химического анализа. Под влиянием изменения ряда факторов (внутренних и внешних) развивается физико-химический про-

цесс. Следует еще раз повторить, что влияние на кристаллизующуюся систему эти факторы оказывают не в отдельности, а совместно — в совокупности — в определенных сочетаниях, в виде сложных взаимодействий между факторами, определяющими направление протекания процесса. Только такие сложные эффекты взаимодействия (как факторов, так и ряда одновременно протекающих в системе процессов — физических и химических) имеют решающее значение для развития процесса.

В вариационном физико-химическом анализе процессов кристаллизации многокомпонентных систем нами обосновывалась исключительная роль «зависимых переменных» (в том числе и «зависимых компонентов») при упрощении протекания процессов. К упрощениям относятся и функциональные зависимости между множествами изотерм, изобар и т. д. Таким образом, по своему содержанию вариационный физико-химический анализ представляет собой метод «системного» исследования, в котором отдельные элементы, например, химической диаграммы (изотермы, изобары и т. п.) рассматриваются во взаимосвязи, а не разрозненно. Такие же задачи, но в отношении исследования процессов в целом ставит и теория подобия. В подтверждение сказанного сослещемся на слова А. А. Гухмана (1973, с. 27): «Существенны не отдельные влияния, а суммарные воздействия и, значит, не отдельные величины, а их комбинации, соответствующие этим воздействиям. Конечный смысл этих рассуждений заключается в том, что первоначальные величины надо вводить не как разрозненное множество индивидуальных параметров, а в виде комплексов, в самой структуре которых отражено взаимодействие различных влияний. Эти комплексы и являются теми переменными, точнее говоря теми параметрами, изменяющимися вместе с физической обстановкой, в которых следует рассматривать задачу в соответствии со спецификой исследования». И далее: «Только сгруппировав первоначальные величины по определенным законам в комплексы, мы получаем в руки средства количественного исследования, адекватные физической модели процесса» (Там же, с. 28).

Идеи создания средств количественного исследования — модели распределения компонентов в кристаллизующихся системах (адекватные физической природе этих процессов) — были высказаны нами в 1967 г. в следующем виде: «Распределение минералов в изверженных горных породах обусловлено физико-химическими условиями их образования, поэтому естественно параллелизовать статистическую вероятность распределения минералов в этих породах ( $P$ ) с термодинамической вероятностью ( $W$ ) (Э. Н. Елисеев, 1967, с. 199—203). При таком подходе к статистическим исследованиям распределения компонентов и фаз (окислов и минералов) в продуктах кристаллизации статистический анализ приобретает, как было показано в цитированной выше работе 1967 г., совершенно новые, а н а л и т и ч е с к и е з а д а ч и — задачи определения (реконструкции) условий (температуры и давления), существовавших при образовании минералов и горных пород.

При разных количественных исследованиях свойства одного и того же процесса могут быть определены в величинах различной категории, при этом может быть выведено множество различных уравнений, связывающих переменные одного и того же процесса. Отсюда следует, что для количественных исследований наиболее важными являются уравнения, отвечающие условиям единственности решения.

В теории подобия, рассматривающей процессы вообще, вопрос о том, как должны быть заданы эти условия единственности решения и какие именно сведения они должны выражать, остается, как подчеркивает А. А. Гухман (1973, с. 22), открытым.

В исследованиях физико-химических процессов кристаллизации, рассматриваемых вариационным физико-химическим анализом, эти условия строго определены их физической природой: распределение компонентов

и фаз в кристаллизующихся системах определяется термодинамической вероятностью. Отсюда уравнения распределения компонентов, адекватные уравнению термодинамической вероятности, отражают условия единственности решения.

На примере сопоставления причинного распределения компонентов и фаз в кристаллизующихся системах со статистической, вероятностной, а потому и беспричинной моделью, выявляемой статистическими методами обработки данных наблюдений и экспериментов, хорошо видно, что «понятие об условиях единственности решения, складывающееся в кругу математических идей, имеет очень глубокий смысл» (Гухман, 1973, с. 23).

Вопрос о рациональной форме представления переменных также играет исключительную роль, поскольку для выявления физической природы рассматриваемых процессов необходим выбор такого масштаба переменных, определяющих эти процессы, который бы позволял вывести уравнения — модели, однозначно соответствующие изменениям в оригинале, — в исследуемом процессе.

## Глава 4

### ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕМЫ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ ПРОЦЕССОВ

При изучении явлений и процессов главное внимание уделяется установлению основных факторов, определяющих эти явления и процессы. Выделение основных факторов и глубокое проникновение в существо взаимных связей и закономерностей, как подчеркнул Л. И. Седов (1972), представляет основу сознательного использования и управления явлениями природы. По его же мнению, комбинирование теории подобия с выводами, полученными из эксперимента или математическим путем из уравнения движения, иногда может приводить к довольно существенным результатам. Методы теории подобия играют особенно большую роль при моделировании различных явлений и процессов, что было показано М. В. Кирпичевым (1945, 1953), А. П. Ваничевым (1938), Г. К. Дьяконовым (1959) и рядом других исследователей. Четкие формулировки понятий теории подобия даны Г. И. Разореновым (1973), к которым мы нередко прибегаем в дальнейшем изложении. Для физико-химического анализа процессов кристаллизации теория подобия привлекается впервые.

В классическом моделировании сопоставляются переменные исследуемого явления  $x_j$  и соответствующие переменные модели этого явления  $X_j$ . Величины  $x_j$  и  $X_j$  связаны между собой масштабом  $M_j$ :  $X_j = M_j \cdot x_j$ .

Масштабы моделей, как правило, не могут выбираться произвольно, поскольку величины, характеризующие исследуемое явление или процесс, находятся в строго определенной зависимости друг от друга. Существуют три теоремы подобия, которые выявляют наиболее общие закономерности, характерные для подобных явлений и процессов.

#### ПЕРВАЯ ТЕОРЕМА ПОДОБИЯ — КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ

Эта теорема рассматривает соотношения между параметрами процесса — оригинала и его модели, которая подобна оригиналу. Одна из формулировок первой теоремы подобия, вскрывающей «критерии подобия», гласит: «У подобных явлений некоторые безразмерные соотношения параметров, критерии, численно одинаковы».

Из теоремы критериев подобия явствует, что при создании моделей соотношения параметров не могут быть выбраны произвольно. Так, при создании моделей, например, вариационных диаграмм, отражающих ход реальных процессов, масштабы сравниваемых переменных не могут быть выбраны иными, чем те, которые существуют в реальном процессе. Так,

при описании природных процессов кристаллизации фаз, имеющих природу химических реакций, соотношения переменных в модели должны быть такими же, как и в случае самого процесса. Для химических процессов характерно изменение концентраций в соответствии с законом действия масс. Поэтому и для модели процессов кристаллизации безразмерные соотношения параметров (концентраций) должны быть выражены через соотношения молярных долей компонентов, которые отражают эквимолекулярные соотношения компонентов во время протекания химических реакций. Иные формы представления переменных (в весовых процентах, в величинах логарифмов весовых процентов и т. д.) являются искусственными.

Использование искусственных форм представления переменных (при обсуждении, например, состава продуктов кристаллизации такими искусственными формами являются содержания в весовых процентах или логарифмы весовых процентов) приводит лишь к дополнительному усложнению масштабов сравниваемых величин. Ведь масштабы концентраций разных окислов, выраженные, например, в весовых процентах, оказываются неравноценными. Один весовой процент одного химического элемента не может полностью прореагировать с одним процентом другого химического элемента. При химических реакциях (а к ним относятся процессы кристаллизации) соотношения реагируемых компонентов эквимолекулярные. Концентрация компонентов при сравнении их содержаний в системе должна быть выражена в молярных долях. Исходя из уравнения закона действия масс, корреляцию величин концентраций компонентов нужно проводить при выражении их только в одном объективно обоснованном масштабе — в величинах натуральных логарифмов молярных долей.

#### ВТОРАЯ ТЕОРЕМА ПОДОБИЯ — СООТНОШЕНИЕ КРИТЕРИЕВ ПОДОБИЯ

Эта теорема вскрывает соотношения между критериями подобия. Определение количества независимых переменных величин из общего множества переменных производится на основе уравнения правила фаз. Остальные переменные являются зависимыми. Зависимые величины выражаются через независимые. По этой причине не могут быть выбраны любые размерности этих величин.

Вторая теорема подобия, как и первая, выведена на основе предположения, что рассматриваются явления, подобие которых определено заранее. Вторая теорема гласит, что любое полное уравнение физического процесса, записанное в определенной системе единиц, может быть представлено в безразмерной форме в виде зависимости между критериями подобия.

Из этой теоремы следует, что в подобных процессах сходные переменные должны быть связаны сходными зависимостями. Как подчеркивает Г. И. Разоренов (1973), вторая теорема подобия позволяет произвести своего рода замену переменных, сократив их число с  $n$  размерных величин до  $n-k$  безразмерных величин, и тем самым перейти к записи уравнений процессов в «критериальной форме». Согласно Г. И. Разоренову, при записи уравнений процессов в критериальной форме «весьма упрощается обработка результатов аналитических и экспериментальных исследований, так как связи между безразмерными величинами  $\pi$ , критериями подобия, выявляются проще, чем связи между обычными именованными величинами». И далее: «Весьма существенно, что переход к безразмерным соотношениям позволяет распространять результаты аналитического или экспериментального исследования, проведенного применительно к конкретному явлению, на целый ряд подобных явлений» (Разоренов, 1973, с. 12, 13).

Критериальная форма записи уравнений процессов позволяет перенести закономерности соотношений зависимых критериев на ряд других. В физи-

ческой химии критериальная форма записи уравнений процессов распределения компонентов между фазами в кристаллизующихся системах впервые была предложена в 1890 г. И. Ф. Шредером. Уравнение Шредера подробно рассматривалось в начале настоящей работы. Оно получило широкое распространение при описании и управлении составом полупроводниковых материалов.

В уравнении Шредера для двухкомпонентных систем (как и в обобщенном уравнении для многокомпонентных систем, выведенном нами) сокращение числа переменных достигается применением безразмерных переменных — коэффициентов равновесного распределения. Уравнения, связывающие величину коэффициента равновесного распределения с температурой, отражают однозначное соответствие условий протекания процесса кристаллизации и состава продуктов, возникающих при этом.

Однокомпонентные — элементарные вариационные физико-химические диаграммы представляют собой диаграммы-модели, основанные на сравнении величин, выраженных в критериальной форме. Поэтому они и отвечают физической природе распределения компонентов между фазами в кристаллизующихся системах.

В теории подобия показано, что критерии подобия, полученные из полных уравнений процесса, совпадают с критериями, вытекающими из  $\pi$ -теоремы (второй теоремы подобия).

Из сказанного следует, что теория подобия может получить широкое распространение при исследованиях физико-химических процессов, и в том числе при изучении процессов кристаллизации многокомпонентных систем.

### ТРЕТЬЯ ТЕОРЕМА ПОДОБИЯ — УСЛОВИЯ ПОДОБИЯ

Эта теорема устанавливает необходимые и достаточные условия подобия и дает возможность определить, подобны или нет рассматриваемые явления и процессы.

Г. И. Разоренов (1973, с. 13) подчеркивает, что при моделировании обычно рассматриваются определенные процессы и явления, поэтому должны быть известны условия однозначности, выделяющие данное явление из группы ему подобных. При определении подобия процессов должны быть установлены три необходимых условия подобия, которые ниже приводятся нами по материалам Г. И. Разоренова.

Первое необходимое условие подобия. Оно сводится к установлению равенства индикаторов подобия единице. Соотношения типа  $N_{us}/N_{ug}$ , определяющие возможность существования множества подобных явлений, принято называть индикаторами подобия. Здесь  $N_{us}$  — общий множитель однородной функции

$$\Phi_{us} = f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Величины, характеризующие исследуемые явления, находятся в определенной зависимости друг от друга. Эта зависимость математически выражается в виде системы уравнений, описывающих процессы в модели:

$$\sum_{s=1}^g \Phi_{us}, \quad u = 1, 2, \dots, r.$$

При сохранении условий возможного существования множества подобных явлений (когда индикаторы подобия равны единице) общие множители функций однородности равны

$$N_{u1} = N_{u2} = \dots = N_{ug}, \quad u = 1, 2, \dots, r.$$

Функции распределения окислов для изобарических условий в многокомпонентных силикатных системах, как было показано нами ранее (Э. Н. Елисеев, 1971), имеют вид:

$$\ln K_{\text{RO}}^{\text{ТВ/Ж}} = -A_{\text{RO}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + 0.15 V_{\text{R}} / V_{\text{Si}},$$

$$K_{\text{RO}}^{\text{ТВ/Ж}} = x_{\text{RO}}^{\text{ТВ}} / x_{\text{RO}}^{\text{Ж}},$$

где  $K_{\text{RO}}^{\text{ТВ/Ж}}$  — коэффициент равновесного распределения окисла RO между сосуществующими твердой (ТВ) и жидкой (Ж) фазами, который является для фиксированной температуры константой равновесия, а для процесса охлаждения — параметром состояния системы;  $A_{\text{RO}}$  — эмпирическая энтальпия плавления окисла RO;  $T$  — текущая температура системы;  $T_0$  — температура начала появления кристаллов твердой фазы в гомогенном расплаве (растворе);  $V_{\text{R}}$  — объем атома (иона), растворенного в силикатном расплаве;  $V_{\text{Si}}$  — объем атома (иона) растворителя — кремния;  $x_{\text{RO}}^{\text{ТВ}}$  — концентрация (молярная) окисла RO в твердой фазе;  $x_{\text{RO}}^{\text{Ж}}$  — концентрация того же окисла в жидкой фазе.

Для уравнений состояния системы, однозначно отображающих распределение различных окислов в сосуществующих твердых и жидких фазах в зависимости от температуры (в условиях изобарической кристаллизации), коэффициент равновесного распределения ( $K_{\text{RO}}^{\text{ТВ/Ж}}$ ) может рассматриваться как индикатор подобия. Индикатор подобия определяет возможность существования множества подобных состояний, когда концентрации окислов RO в сосуществующих фазах равны. Так, например, в одном из состояний кристаллизующегося базальтового (по составу) расплава оказываются равными концентрации кремнезема в сосуществующих фазах (жидкой и твердой), в другом состоянии у этих же фаз оказываются равными концентрации глинозема, а в иных состояниях отмечается равенство концентраций других окислов. Таким образом, существует множество состояний, при которых тот или иной окисел оказывается одинаково распределенным между сосуществующими твердыми и жидкими фазами силикатного (или иного состава) расплава, отсюда соотношение концентраций окислов в сосуществующих фазах (равное коэффициенту равновесного распределения) является индикатором подобия распределения окислов между сосуществующими фазами.

Значение коэффициентов равновесного распределения компонентов как индикаторов подобия играет исключительно важную роль при выяснении влияния размеров ионов (атомов) на их растворимость и особенно на корреляцию коэффициента равновесного распределения и величины ионов (атомов). Значение коэффициента равновесного распределения компонентов между сосуществующими фазами как индикаторов подобия разбирается ниже — при рассмотрении третьего необходимого условия подобия.

Второе необходимое условие подобия. Это условие сводится к подобию условий однозначности и может быть применено к случаю однозначного соответствия концентраций части окислов кристаллизующейся системы с условиями температуры и давления в каждый момент необратимого протекания процесса охлаждения в рассматриваемой системе. Второе условие подобия приводит к подобному выражению условий однозначности их концентраций и термодинамических условий (например,  $T$  и  $P$ ). Таким образом, из второго условия подобия вытекает, что для всех компонентов системы условия однозначности концентраций в фазах (и подсистемах) подобны условиям кристаллизации. Такой вывод согласуется не только с подобным, но и с более строгим — аналогичным — выражением распределения всех окислов в кристаллизующихся системах. Так, в случае двухкомпонентных систем (например, при эвтектической кристаллизации) распределение окислов между

сосуществующими твердыми и жидкой фазами описывается для всех химических элементов одним и тем же уравнением Шредера. Отсюда распределение всех окислов при эвтектической кристаллизации подобно. Подобно распределение окислов в подобных процессах и при разном числе компонентов в системе. Уравнения распределения компонентов между сосуществующими твердыми и жидкой фазами для двух- и многокомпонентных систем подобны и различаются только присутствием дополнительного члена, учитывающего присутствие ионов (атомов) разной величины в многокомпонентных системах.

С другой стороны, второе необходимое условие подобия, характеризующее однозначность условий подобия, на наш взгляд, может быть сравнимо с принципом взаимности Онзагера в термодинамике необратимых процессов.

Третье необходимое условие подобия. Это условие говорит о равенстве единице индикаторов подобия, составленных из величин, входящих в условия однозначности. Третье необходимое условие подобия процессов рассматривается ниже более подробно на примере исследования влияния размеров ионов (атомов) компонентов на их растворимость в многокомпонентных жидких фазах (например, в расплавах).

### РОЛЬ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ В РАЗВИТИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

На основании экспериментальных данных, полученных в опытах с базальтовыми расплавами, были вычислены значения логарифмов коэффициентов равновесного распределения главнейших окислов (кремния, алюминия, железа и кальция), которые экстраполированы на значительный интервал температур (табл. 1).

Таблица 1

Значения  $\ln K_{RO}^{ТВ/Ж}$  для главнейших окислов (RO) при разных температурах, вычисленные по данным экспериментов А. Э. Рингвуда и Д. Х. Грина (1968)

T, °C	$\ln K_{SiO_2}^{ТВ/Ж}$	$\ln K_{Al_2O_3}^{ТВ/Ж}$	$\ln K_{FeO}^{ТВ/Ж}$	$\ln K_{CaO}^{ТВ/Ж}$
1500	-0.911	-9.799	+2.782	-12.759
1200	-0.146	-0.903	-0.426	+0.017
1155	-0.006	+0.722	-1.012	+2.530
1153	+0.000	+0.797	-1.038	+2.636
1150	+0.010	+0.911	-1.080	+2.802

Примечание. Расчеты коэффициентов равновесного распределения окислов проведены автором (Э. Н. Елисеев, 1971, с. 72).

Из приведенных материалов, представляющих обобщение экспериментальных данных по кристаллизации базальтовых расплавов, следует:

1) соотношение концентраций каждого компонента (окисла) сильно меняется в зависимости от изменения температуры в кристаллизующейся (базальтовой) системе;

2) при разных температурах отмечается равенство концентраций разных окислов в сосуществующих фракционатах и фазах.

Концентрация кремнезема, например, в сосуществующих твердых («ТВ») и жидких («Ж») фракционатах базальтового расплава (при 9 кбар) оказалась одинаковой при 1153°. При этой температуре концентрация растворителя — кремнезема — в базальтовом расплаве и в твердом фракционате, находящемся с расплавом в равновесии, одинакова:

$$K^{ТВ/Ж} = \frac{x^{ТВ}}{x^{Ж}} = 1.$$

В условиях, когда растворитель равномерно растворен в сосуществующих многокомпонентных фазах (например, в сосуществующей твердой и жидкой фазах или во фракционатах), растворимость примесей других компонентов зависит от их размеров, т. е.  $K^{ТВ/Ж}$  этих компонентов тем больше отличается от единицы, чем сильнее по размерам ионы (атомы) растворенного вещества отличаются от размеров ионов растворителя (Э. Н. Елисеев, 1971). Чем крупнее ионы (атомы), тем труднее они растворяются в многокомпонентных жидких фазах, и, как следствие затруднений, возникающих при растворении в кремнеземистом (силикатном) расплаве более крупных по размеру ионов, легче переходят в твердые фазы (и фракционаты).

Коэффициент равновесного распределения окислов ( $K_{RO}^{ТВ/Ж}$ ) в данном примере является и н д и к а т о р о м подоби я процессов распределения окислов между сосуществующими фазами. Величина коэффициента равновесного распределения окислов-примесей (при условии равенства концентрации растворителя между сосуществующими жидким и твердым фракционатами) находится в прямой зависимости от размеров ионов окислов-примесей.

Рассмотренный пример, на наш взгляд, представляет удачную иллюстрацию третьего необходимого условия подобия. В этом примере рассматриваются такие условия подобия в распределении окислов в сосуществующих фазах и фракционатах, когда на их распределение оказывает влияние только размер их иона.

При температуре в  $1153^{\circ}$  в рассмотренном выше базальтовом расплаве только один компонент — кремнезем — характеризуется индикатором подобия, равным единице. Эта температура отвечает у с л о в и я м о д н о з н а ч н о с т и размера иона компонента и его растворимости в сосуществующих фракционатах (при сравнительно простом — линейном выражении корреляции растворимости и величины иона) базальтового расплава. Таким образом, рассмотренный случай растворимости разных компонентов в расплаве отвечает всем трем необходимым у с л о в и я м п о д о б и я, из которых складывается третья теорема.

Следует подчеркнуть, что третья теорема подобия устанавливает необходимые и достаточные условия подобия, дает возможность определить, подобны или нет рассматриваемые процессы.

На приведенном выше примере показана роль обобщенных переменных (коэффициентов равновесного распределения компонентов) в выяснении подобного поведения разных окислов в процессе кристаллизации — при переходе их из расплава в твердые фазы. В то же время получает дополнительное подтверждение идея, что прямой эксперимент и формальное его статистическое обобщение (без учета физической природы рассматриваемого процесса) оказываются недостаточными для определения общих закономерностей процесса кристаллизации. Использование коэффициентов равновесного распределения компонентов для характеристики хода процесса кристаллизации отвечает, во-первых, модели процесса, аналогичной самому процессу (уравнение типа Шредера связывает величины коэффициентов равновесного распределения с температурой), во-вторых, переходу к безразмерным переменным комплексного типа (удовлетворяется вторая теорема теории подобия) и, наконец, в-третьих, позволяет установить такие условия подобия (третья теорема подобия), которые не могут быть выявлены при обработке исходных данных экспериментов (данных о содержании окислов в продуктах кристаллизации).

Другим примером роли теории подобия в развитии физико-химического анализа процессов кристаллизации может служить выяснение влияния давления на изменение растворимости окислов в тех же силикатных (базальтовых) расплавах.

Для анализа распределения компонентов в продуктах кристаллизации многокомпонентных систем были созданы вариационные модели этих процессов. Выше было показано, что эти вариационные модели

процессов по физической природе подобны самим процессам кристаллизации. Для анализа этих процессов привлекались комплексные переменные (коэффициенты равновесного распределения компонентов), обобщение которых привело к выяснению ряда общих закономерностей.

1. Концентрации компонентов (окислов) в твердых фазах, кристаллизующихся из многокомпонентных расплавов, — в оливинах, пироксенах, плагиоклазах и в других минералах, находятся в линейной (или почти линейной) зависимости от температуры проведения опытов (в изобарических условиях) и практически не зависят от исходного состава расплава. Такой вывод был сделан нами в 1971 г. из анализа следующих вариационных диаграмм:

$$K_{\text{RO}}^{\text{ТВ/Ж}} - 1/T, M_{\text{RO}}^{\text{Ol}} - 1/T, M_{\text{RO}}^{\text{Orx}} - 1/T, M_{\text{RO}}^{\text{Pl}} - 1/T,$$

где  $K_{\text{RO}}^{\text{ТВ/Ж}}$  — коэффициент равновесного распределения окисла RO между сосуществующими твердым и жидким фракционатом;  $M$  — молекулярная концентрация окислов в минералах: Ol — в оливине, Orx — в ромбическом пироксене, Pl — в плагиоклазе. Логарифмический масштаб молярных концентраций окислов в фазах (минералах) соответствует масштабу переменных в уравнении закона действия масс.

Сделанные нами ранее выводы о независимости распределения компонентов в твердых фазах от исходного состава расплава и об однозначном соответствии состава продуктов кристаллизации и условий кристаллизации (температуры и давления проведения опытов) приобретают важное значение в связи с новыми экспериментами по кристаллизации силикатных расплавов (например, кислого риодацитового состава) в условиях высоких давлений и температур.

2. Однозначное соответствие состава продуктов кристаллизации условиям кристаллизации (температуре и давлению) было обобщено нами ранее (в 1966 г.) в виде принципа равновесных концентраций. Этот принцип получил экспериментальное подтверждение и в новых экспериментах: с силикатными многокомпонентными расплавами базальтового, риодацитового, анортозитового и других составов. Эксперименты с силикатными расплавами, соответствующими по составу природным магмам, показали квазиравновесность продуктов кристаллизации этих расплавов.

3. Обнаружены противоположные тенденции изменения концентрации окислов в сосуществующих фазах (в системах твердая фаза—жидкость или твердая фаза—твердая фаза). Кристаллизация с обменом вещества между сосуществующими твердыми и жидкими фазами нами названа вентильной, а системы, в которых протекают такие процессы, — вентильными.

Так, при кристаллизации из базальтовых расплавов одновременно кристаллизуются и ромбический пироксен и плагиоклаз. Ранее нами было показано, что в ромбических пироксенах (Э. Н. Елисеев, 1971, с. 81, рис. 32) с понижением температуры концентрация окислов кальция и алюминия растет, а концентрация кремнезема падает. В то же время в плагиоклазах, сосуществующих с этими пироксенами, отмечается обратная тенденция изменения концентраций тех же окислов: с понижением температуры в плагиоклазе концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  падает, а  $\text{SiO}_2$  растет. Таким образом, между сосуществующими твердыми фазами (плагиоклазом и ромбическим пироксеном) с понижением температуры в кристаллизующейся системе происходит обмен веществом.

4. С ростом давления при кристаллизации многокомпонентных силикатных систем в твердых фазах повышается концентрация именно тех компонентов, концентрация которых увеличивается по мере понижения температуры в опытах с постоянным давлением (т. е. в изобарических

условиях). Таким образом, рост давления усиливает те реакции, которые протекают более интенсивно при понижении температуры.

5. При кристаллизации базальтовых систем накапливаются наиболее легкоплавкие составляющие — натрий, калий и кремний. В связи с кристаллизацией этих расплавов в условиях повышенных давлений в плагиоклазах происходит увеличение концентрации именно этих компонентов (обладающих более крупными размерами ионов). На вариационных физико-химических диаграммах получает наглядное отображение тенденция преимущественного фракционирования окислов натрия и калия на ранних стадиях кристаллизации, при высоких давлениях.

6. Соотношение концентраций окислов, температур и давлений, существовавших при кристаллизации, показанное в виде пучковых диаграмм, отражающих автомодельные уравнения связи между этими переменными, справедливо не только для экспериментальных систем, но и для природных минералов и комплексов изверженных горных пород — ультраосновных, щелочных и кислых (Э. Н. Елисеев, 1967, 1971).

### УСЛОВИЯ ПОДОБИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗ В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ И ПРИНЦИП РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Сопоставление состава фаз (минералов) с условиями их кристаллизации прослеживалось (Э. Н. Елисеев, 1971) нами ранее на примерах кристаллизации расплавов состава: а) базальтов, б) габбро-анортозитов, в) кварцевых диоритов. При этом было установлено однозначное соответствие состава твердых фаз условиям их образования. Непрерывные изменения температуры и давления приводят к однозначному изменению концентраций различных элементов в фазах, кристаллизующихся из многокомпонентных систем.

Т. Х. Грин и А. Э. Рингвуд (Green, Ringwood, 1972) показали, что и из кислого (риодацитового) расплава при высоких давлениях, особенно в присутствии в расплаве воды, происходит образование таких же первичных пироксен-плагиоклазовых фаз, как и из расплавов габбро-анортозитового и кварц-диоритового составов. Этими исследователями экспериментально установлено, что в присутствии воды в расплаве при высоких давлениях происходит «подавление» образования кварца.

Фракционирование магмы кислого состава в условиях высоких давлений в присутствии воды нами подробно рассматривается в заключительной главе настоящей работы, посвященной разбору примеров моделирования кристаллизации. Здесь же мы лишь подчеркнем, что при давлении в 11 кбар и при содержании воды, достигающем 5%, ликвидусной формой (минералом первичной кристаллизации) в кислом риодацитовом расплаве становится ортопироксен (ромбический пироксен). Только при понижении давления до 9 кбар первым начинает кристаллизоваться плагиоклаз. А при увеличении содержания воды в расплаве до 10% и давлении в 9 кбар плагиоклаз появляется в качестве первой твердой фазы при температуре в 800°.

Таким образом, эксперименты со сложными силикатными расплавами разного состава (базальтового, габбро-анортозитового, кварц-диоритового, риодацитового) показали, что переменными, определяющими состояние кристаллизующихся систем и состав фаз, являются главным образом температура и давление. При изменении этих переменных ( $T$  и  $P$ ) из различных исходных составов расплава кристаллизуются то пироксеновые, то плагиоклазовые первичные фазы. Новые экспериментальные исследования кристаллизации многокомпонентных силикатных систем еще раз подтвердили справедливость сформулированного нами в 1966 г. принципа равновесных концентраций. Этот принцип был выведен на основании анализа распределения химических элементов

в продуктах кристаллизации природных многокомпонентных систем. Он обобщает закономерности распределения химических элементов при кристаллизации многокомпонентных систем: «Концентрация химических элементов в магме подчиняется — по общему уравнению состояния идеальных многокомпонентных растворов — общим условиям равновесия, которое определяется небольшим числом независимых переменных, вследствие чего в таких системах происходит „направленная“ кристаллизация» (в магме с определенным порядком их образования; Э. Н. Елисеев, 1966, с. 176). Поэтому распределение каждого компонента в отдельности в том или ином фракционате или фазе является следствием определенных условий кристаллизации ( $T$  и  $P$ ).

Принцип равновесных концентраций подчеркивает две особенности распределения компонентов в кристаллизующихся многокомпонентных системах: 1) однозначное соответствие состава фаз и фракционатов условиям кристаллизации и 2) равновесность распределения компонентов в сосуществующих фазах и фракционатах.

Если первая часть принципа равновесных концентраций доказывалась выше путем сопоставления продуктов кристаллизации разных по исходному составу расплавов, то равновесность (или квазиравновесность) каждого из продуктов кристаллизации устанавливается путем доказательства стационарного характера процесса распределения в них химических элементов. Стационарность процесса кристаллизации, как было предложено ранее нами, устанавливается по характеру изменения продуктов кристаллизации с привлечением для этой цели принципа стационарного действия Остроградского—Гамильтона.

Доказательство равновесности процесса кристаллизации в многокомпонентной системе (по данным о характере распределения компонентов в отдельных фазах и фракционатах этой системы) по своему содержанию очень сходно с одним из дополнительных положений теории подобия, посвященным условиям подобия сложных систем. Согласно формулировке этого положения из теории подобия, приведенного Г. И. Разореновым (1973, с. 13), «подобие сложных систем, содержащих несколько подобных в отдельности подсистем, обеспечивается равенством критериев подобия, составленных из параметров, общих для подобных подсистем».

В качестве подсистем физико-химических систем могут выступать как фазы, так и совокупности фаз — фракционаты. При рассмотрении условий подобия сложных систем имеется в виду, что в таких системах подсистемы между собой связаны. По мнению Г. И. Разоренова, «это выражается в том, что некоторые параметры системы являются общими для двух или нескольких подсистем». Отсюда следует, что по подобию распределения компонентов в подсистемах из разных систем можно доказать подобие и процессов кристаллизации, приводящих к образованию этих подсистем в сравниваемых системах. Так, подобие процессов кристаллизации в базальтовых, габбро-анортозитовых, кварц-диоритовых и риодацитовых расплавах, как и в других расплавах, может быть установлено по параметрам, общим для подобных подсистем в каждой взятой в отдельности системе.

Возникает вопрос, что это за параметры, общие для подобных подсистем? В случае процессов кристаллизации ромбических пироксенов (Орх) из различных по составу расплавов (базальтовых, габбро-анортозитовых, кварц-диоритовых, риодацитовых и других) следует установить подобие в распределении окислов кремния, алюминия, магния, железа и других элементов, а также температуры и давления их образования. Иные совокупности компонентов следует подвергать анализу на необходимые условия подобия при сопоставлении, например, плагиоклазов.

Из приведенных выше примеров следует, что с помощью основных положений теории подобия устанавливаются строгие правила для выявления подобия процессов кристаллизации сравниваемых систем. Ниже

рассматриваются строгие правила выбора «информативных параметров» и масштабов этих параметров, а также приемы и методы, обеспечивающие установление подобия рассматриваемых процессов.

Выше было показано, как в определенных условиях, в разных по составу системах протекают подобные процессы кристаллизации. В результате структурных вариаций, происходящих под влиянием, например, температуры системы, подобные вариации наблюдаются и в составе фаз этих систем. Подобные процессы изменения в составе твердых фаз переменного состава происходят при изменении температуры и давления в ряде рассматриваемых систем (базальтовых, габбро-анортозитовых, кварц-диоритовых, риодацитовых и других). Такое поведение кристаллизующихся многокомпонентных систем (установленное вследствие экспериментов со сложными силикатными системами) отвечает важному следствию первого дополнительного положения теории подобия — «подобию сложных систем»: «Подобные сложные системы остаются подобными после любых структурных изменений, если только эти изменения были произведены в системах соответственно одинаково» (Разоренов, 1973, с. 14).

Из этого положения теории подобия следует, что изменения в сложных системах нужно проследивать, чтобы выявлялись соответственно одинаковые изменения в сравниваемых системах и их подсистемах.

При анализе процессов кристаллизации возникают проблемы:

а) моделирования условий однозначного соответствия изменений состава продуктов кристаллизации с температурой и давлением;

б) выявления физической природы такого однозначного соответствия состава фаз и фракционатов с условиями их кристаллизации;

в) обобщения тенденций протекания процессов кристаллизации в виде вариационных физико-химических диаграмм.

Применение теории подобия позволяет установить условия подобия сложных моделей (многокомпонентных вариационных физико-химических диаграмм) физической природе оригинала — процесса кристаллизации. Существенным инструментом в установлении подобия модели и оригинала (процесса) являются дополнительные положения теории подобия, которые рассматриваются ниже.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ОБОБЩАЮЩИЕ ТЕОРИЮ ПОДОБИЯ

В 1941 г. В. А. Веников в работе «Теория подобия и моделирование применительно к задачам электроэнергетики» обобщил теорию подобия и распространил ее на «неклассические» системы: сложные, нелинейные, анизотропные и неоднородные. Ниже делается попытка применить к анализу сложных физико-химических процессов конструктивные положения В. А. Веникова. Общие положения и формулировки этих дополнительных положений, обобщающих теорию подобия на случаи сложных, нелинейных, анизотропных и неоднородных систем, которые приводятся ниже, нами заимствованы из книги Г. И. Разоренова (1973) «Выбор масштабов при моделировании».

**О подобии сложных систем (первое дополнительное положение).** Формулируется это положение так: для подобия сложных систем необходимые условия подобия должны быть дополнены индикаторами (равными единице), в которые входят параметры, общие для подобных подсистем. Это первое дополнительное положение позволяет анализировать и сопоставлять сложные физико-химические системы, состоящие из нескольких фаз или из ряда фракционатов, представляющих подсистемы рассматриваемых систем.

Сравнение и выявление подобия сложных систем обеспечивается анализом подобия подсистем. Так, сложные многофазные и многокомпонентные физико-химические системы могут анализироваться на подобие путем

сравнения фаз и фракционатов (подсистем), а также критериев подобия, составленных из параметров, общих для подобных подсистем. Аналогичным образом следует поступать при выявлении подобия процессов, происходящих или происходивших при образовании сложных природных систем (интрузивов и экструзивов). За подсистемы интрузивных и других магматических образований могут быть приняты как минералы, так и горные породы, а также естественные ряды (серии) изверженных горных пород.

Теория подобия диктует необходимые условия создания моделей, подобных исследуемым образованиям, явлениям и процессам. Согласно этой теории, устанавливаются строгие условия выбора сравниваемых параметров, которые характеризуют рассматриваемые системы, сокращения числа переменных, определяющих процессы изменения этих систем, а также выбора масштабов этих переменных.

Выбор безразмерных соотношений в виде переменных и критериальной формы уравнений, связывающих эти переменные, позволяет (как отмечалось при рассмотрении второй теоремы подобия) распространять результаты аналитического или экспериментального исследования, проведенного применительно к конкретному процессу кристаллизации, на целый ряд подобных процессов.

Первое дополнительное положение о подобии сложных систем может быть распространено не только на закрытые, но и на открытые физико-химические системы. При протекании процессов кристаллизации в открытых физико-химических системах происходит обмен веществом системы с ее окружением. Примером процесса с обменом вещества между системой и внешней средой (в экспериментах, например, взаимодействие расплава и теплоизоляции) является процесс ассимиляции системой вещества, окружающего систему (тигля, изложницы и т. д.).

Ассимиляция вещества нередко наблюдается и при образовании природных тел изверженных горных пород, при этом происходит «смешение» вещества расплава (магмы) и вмещающих пород.

Теория подобия сложных систем позволяет проводить анализ подобия и таких моделей систем, в состав которых «подключены модели иной природы». К открытым физико-химическим системам, при кристаллизации которых подключается вещество извне (со стороны) системы — иной природы, прямое отношение имеют условия сложения и преобразования систем, рассматриваемые в теории подобия. Согласно Г. И. Разренову (1973, с. 14), общие условия присоединения и преобразования систем формулируются так: «Несколько независимых систем, каждая из которых подобна нескольким другим системам, сходственно соединенным друг с другом через некоторые соединительные системы, образуют две новые сложные системы, которые будут подобны, если только в соединяющие системы входят как общие элементы соединяемых систем, так и элементы, относящиеся только к системам соединения. Следовательно, при подключении через некоторые преобразующие устройства к модели натуральных устройств или моделей иной природы сложная модель будет подобна оригиналу, если будут сохранены условия присоединения (преобразования)».

Первое дополнительное положение теории подобия, рассмотренное выше, имеет большое практическое значение для анализа экспериментальных и природных открытых физико-химических систем, в которых проявляются процессы «присоединения» вещества из других систем.

Для физической химии изверженных горных пород положение о подобии сложных систем имеет значение не только как метод сравнения систем путем сопоставления их подсистем. Еще большее значение это положение приобретает при анализе систем с ассоциированным веществом для установления подобия: 1) процессов образования гибридных (контактных) пород; 2) процессов глубинной ассимиляции вещества магмой,

приводящих к возникновению специфической металлогенической их специализации (примером могут служить процессы глубинной ассимиляции в базит-гипербазитовых магмах, описанные в Мончегорском плутоне Н. А. Елисеевым в 1956 г., которые способствуют образованию никельносного типа этих пород); 3) планетарных процессов смешения первичных «мантйных магм» с веществом плит, погружающихся в низы земной коры или в верхнюю мантию на первых этапах геотектонического развития подвижных зон земной коры.

Положение о подобии сложных систем может сыграть важную роль в развитии моделирования не только магматических, но и метаморфических процессов горных пород. В этом отношении особую роль приобретает следствие из первого дополнительного положения теории подобия, которое формулирует условия подобия сложных систем, подвергающихся структурным изменениям: «Подобные сложные системы остаются подобными после любых структурных изменений, если только эти изменения были произведены в системах соответственно одинаково» (Разоренов, 1963, с. 14).

Так, при структурных изменениях, например, подобные глинистые породы в соответственно одинаковых условиях (при одинаковых параметрах изменения  $T$  и  $P$ ) преобразуются в новые системы, которые остаются подобными и превращаются в подобные метаморфические фации.

Исключительно важное значение приобретают идеи теории подобия для создания таких моделей преобразования систем (минералов, горных пород и их комплексов), которые подобны самим природным процессам. Здесь руководящей идеей служит следствие из положения о подобии сложных систем: «Сложная модель будет подобна оригиналу, если будут сохранены подобными условия присоединения (преобразования) системы» (Разоренов, 1973, с. 14).

О подобии нелинейных систем (второе дополнительное положение). Это положение позволяет распространить все теоремы и условия подобия, справедливые для линейных систем, на любые нелинейные системы с переменными параметрами. Для удовлетворения этих теорем и условий подобия в случае нелинейных систем необходимо выполнение следующего дополнительного требования (положения): «Должны совпадать соответствующие относительные характеристики переменных (или нелинейных) параметров» (Разоренов, 1973, с. 14).

При исследовании процесса он может быть отображен в виде математической модели — уравнения, в котором один из параметров является линейной или нелинейной функцией другого.

Зависимости между параметрами могут быть представлены в критериальной форме. Критериальное уравнение показывает, что один из критериев подобия является функцией других независимых критериев. Критериальная форма записи уравнений процесса позволяет сократить число переменных в системе за счет выявленных связей между ними.

Второе дополнительное положение теории подобия — о подобии нелинейных систем, на наш взгляд, имеет непосредственное отношение к развитию теории необратимых процессов. Остановимся на главных моментах динамической теории процессов кристаллизации и теории направленных необратимых процессов, подробно рассмотренных нами ранее (Э. Н. Елисеев, 1971, с. 86—106).

Уравнения общей динамики физических процессов имеют весьма громоздкий и сложный вид даже для частных случаев. Примерами могут служить уравнения гидродинамики вязкой и сжимаемой жидкости. Для развития термодинамики необратимых процессов, подчеркивает В. К. Семенченко (1954, с. 7), необходимо было найти какой-то общий, хотя бы приближенный метод, позволяющий написать уравнения любой частной задачи. Такой метод был предложен Л. Онзагером в 1931 г. Этот метод приближенный, но в то же время достаточно общий. Теория Онзагера дает

некоторую предполагаемую линейную зависимость между скоростями процессов различных типов (потоками энергии, диффузией, потоками вещества и т. д.) и величинами «термодинамических сил». «Термодинамическими силами» являются градиенты температуры, химического потенциала, давления в разных частях системы, которые рассматриваются как причины, вызывающие разного рода потоки (потоки энергии, потоки вещества и т. п.). Такая зависимость между причинами, вызывающими соответствующие потоки, может быть выражена при помощи термодинамических уравнений движения.

Примерами взаимосвязи между разными процессами, одновременно протекающими в одной системе, могут служить: а) некоторые соотношения между константами скоростей химических реакций в сложной системе, б) взаимосвязь диффузии и потока тепла, которая обуславливает увеличение термоосмоса и термодиффузии. В силу этого градиент температуры содействует увеличению потока вещества, что способствует установлению градиента давления или концентрации. С другой стороны, процесс диффузии обуславливает возникновение небольшой разности температур (эффект Дюфура).

Отмеченные выше соотношения между разного рода потоками могут наблюдаться в системах с любым числом процессов, протекающих одновременно. Такие соотношения сохраняют силу и в случае неравновесных состояний, существенно отклоняющихся от стационарных необратимых процессов. При этом уравнения изменения параметров состояния и потоков (энергии, вещества и т. п.) содержат коэффициенты, которые уже нелинейны и могут быть определены лишь в результате измерения скоростей потоков, а поэтому уравнения эти приобретают кинетический характер. Только для стационарных условий выражения коэффициентов имеют чисто термодинамический характер в том смысле, что связывают лишь независимо измеряемые тепловые и механические величины (Денбиг, 1954, с. 20).

Резкие различия существуют между статическими (равновесными) состояниями и динамическими изменениями системы. При равновесном состоянии (когда в системе не протекают необратимые процессы) в системе отсутствуют: 1) результирующий перенос энергии и 2) результирующее движение вещества. Иначе обстоит дело в системах, где совершаются необратимые процессы. Если при рассмотрении систем, в которых совершаются необратимые процессы, через  $J_1$  обозначать поток тепла, через  $J_2$  — поток вещества, а через  $X_1$  и  $X_2$  — силы, пропорциональные градиенту температур и градиенту концентраций, тогда из гипотезы о линейном взаимодействии разных необратимых процессов будет следовать:

$$J_1 = L_{11}X_1 - L_{12}X_2,$$

$$J_2 = L_{21}X_1 - L_{22}X_2.$$

Коэффициенты этих уравнений  $L_{11}$  и  $L_{22}$  относятся к теплопроводности и потоку вещества. Перекрестные коэффициенты  $L_{12}$  и  $L_{21}$  выражают взаимодействие теплового потока с потоком вещества, причем это взаимодействие является причиной появления направленных процессов при нормальной кристаллизации сложных многокомпонентных систем.

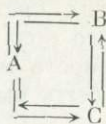
По принципу микроскопической обратимости,  $L_{12} = L_{21}$ , что справедливо и для неравновесных состояний. Это равенство подразумевает симметричное соотношение между влиянием градиента температуры на поток вещества и обратное соотношение между градиентом концентрации и теплопроводностью.

Согласно Л. Онзагеру, в случае действия в системе ряда реакций возникают ограничения, препятствующие их протеканию, при этом:

а) каждая отдельная реакция в случае достижения в системе равновесия сама должна быть уравновешенной (переход  $A \rightarrow B$  осуществляется

так же часто, как и обратный переход  $B \rightarrow A$  и т. д.), что изображается как  $A \rightleftharpoons B$ ;

б) в случае протекания в системе реакций  $A \rightleftharpoons B$  и  $B \rightleftharpoons C$  равновесие в ней должно изображаться ц и к л о м

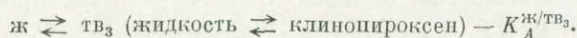
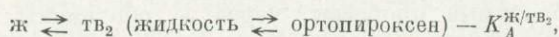
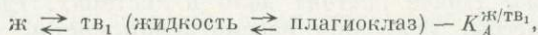


Традиционная («классическая») термодинамика, рассматривающая состояния равновесия, не налагает таких ограничений на ход реакции. Термодинамика же необратимых процессов учитывает зависимое друг от друга течение этих процессов.

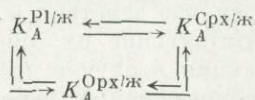
В качестве более конкретного примера процесса, протекающего в системе при ее кристаллизации, рассмотрим распределение компонента  $A$  между жидкостью (ж) и тремя твердыми фазами:  $тв_1$ ,  $тв_2$ ,  $тв_3$ . В случае одновременного протекания ряда химических процессов (кристаллизации из жидкости этих трех твердых фаз) происходят реакции  $ж \rightleftharpoons тв_1$ ,  $ж \rightleftharpoons тв_2$ ,  $ж \rightleftharpoons тв_3$ .

Распределение каждого из компонентов между жидкой и твердыми фазами может быть описано уравнением «движения» концентраций компонентов в каждой фазе, а также соотношениями концентраций этих компонентов в зависимости от термодинамических параметров существования системы. Соотношение концентраций в сосуществующих фазах может быть прослежено в связи с изменениями термодинамических параметров. Такие соотношения концентраций компонентов в сосуществующих фазах представляют безразмерные отношения, физический смысл которых соответствует константе равновесия — коэффициенту равновесного распределения компонентов.

В случае кристаллизации из силикатного многокомпонентного расплава трех твердых фаз — плагиоклаза, ромбического пироксена (ортопироксена) и моноклинного пироксена (клинопироксена), распределение компонента  $A$  между этими фазами может быть описано в виде следующих соотношений:



Если какая-то часть компонента  $A$  (допустим, например,  $CaO$ ) при некоторых изменениях температуры в кристаллизующейся системе (состоящей из отмеченных выше четырех фаз — ж,  $тв_1$ ,  $тв_2$ ,  $тв_3$ ) перейдет из жидкости в твердую фазу —  $тв_1$  (плагиоклаз), то одновременно соответственно изменится величина коэффициента равновесного распределения  $K_A^{ж/тв_1}$ . Изменение соотношения концентраций компонента  $A$  в жидкости и одной из твердых сосуществующих фаз автоматически изменит величины других коэффициентов равновесного распределения —  $K_A^{ж/тв_2}$  и  $K_A^{ж/тв_3}$ . Переход части компонента из жидкой в одну из твердых фаз, например в плагиоклаз, не может не изменить соотношения концентраций и в других фазах, находящихся в равновесии с жидкостью (в ортопироксене и клинопироксене). Поэтому на изменения содержания компонента  $A$  в сосуществующих четырех фазах (жидкость—плагиоклаз—ортопироксен—клинопироксен) налагаются следующие ограничения:



Каждый из коэффициентов равновесного распределения (имеющих физический смысл константы равновесия) находится в однозначном соответствии с изменениями термодинамических параметров в системе и с величинами других коэффициентов равновесного распределения того же компонента между другими сосуществующими фазами. Аналитически эти соотношения обычно имеют линейную форму выражения (Э. Н. Елисеев, 1971). В той же работе показано, что нередко градиенты концентраций находятся в линейном соотношении с градиентами температуры и давления. Линейные соотношения градиентов концентраций большинства окислов и давлений, при которых кристаллизовались различные твердые фазы из базальтовых расплавов, приведены в работе 1971 г. на рис. 35 и др.

Линейные соотношения градиентов концентраций, давлений и температур в условиях протекания необратимых процессов кристаллизации сложных многокомпонентных силикатных систем были обнаружены и объяснены нами как следствие стационарного характера протекания этих необратимых процессов.

Линейными оказались и функционалы, связывающие коэффициенты уравнений распределения окислов в продуктах кристаллизации в зависимости от  $T$  и  $P$  (Э. Н. Елисеев, 1971, с. 99, рис. 36). При этом линейный характер функционалов использовался нами в качестве довода стационарности процесса распределения подавляющего числа окислов в твердых фракционатах и фазах (в оливине, ортопироксене, клинопироксене и плагиоклазе), кристаллизующихся из базальтовых и других расплавов в условиях высоких температур и давлений. Функциональный анализ систем уравнений, связывающих, например, коэффициенты равновесного распределения различных окислов в твердых фазах и температуры кристаллизации этих фаз, приводит к доказательству стационарности процесса кристаллизации. Доказательство стационарности протекания необратимых процессов, как подчеркивалось нами ранее, основывалось на том обстоятельстве, что первые производные линейных функционалов, характеризующих энтальпию плавления окислов, равны нулю, а это, согласно вариационному принципу Остроградского-Гамильтона, служит подтверждением стационарности протекания исследуемого процесса.

Можно также показать, что нелинейные зависимости между рассмотренными выше величинами (параметрами состояния кристаллизующихся систем) присущи нестационарным процессам. Отсюда, на наш взгляд, следует, что второе дополнительное положение теории подобия — о подобии нелинейных систем — является условием распространения теории подобия на нестационарные необратимые процессы. В таком случае исследуемый процесс описывается уравнением или системой уравнений, в которых имеются параметры, в свою очередь являющиеся функциями других параметров.

Исходя из теории подобия — из дополнительного положения о подобии нелинейных систем — метод использования относительных характеристик можно распространять на системы с несколькими нелинейными параметрами.

Как было показано выше, распространение условий подобия на нелинейные системы по существу способствовало развитию теории необратимых процессов.

Для необратимых процессов Л. Онзагер сформулировал три основных принципа (закона): 1) взаимности, 2) микроскопической обратимости, 3) линейности коэффициентов (теплопроводности, потока энергии, потока вещества и т. д.).

На основании линейного характера соотношений коэффициентов Онзагера теория Онзагера может быть применена к анализу соотношений физических величин в стационарных необратимых процессах.

Нелинейные соотношения коэффициентов Дьярмати выведены для описания переноса внутренней энергии, импульса и момента импульса неравновесных систем (на базе формулировки вариационного принципа Дьярмати для неравновесной термодинамики).

Таким образом, если линейные коэффициенты Онзагера характеризуют стационарные необратимые процессы, то нелинейные коэффициенты Дьярмати способствуют распространению теории необратимых процессов на более широкий круг необратимых процессов, протекающих в неравновесных и нестационарных системах. Нелинейные соотношения коэффициентов (на наш взгляд) выражают нестационарные взаимодействия теплового потока с потоком вещества в неравновесных системах.

Линейные и нелинейные системы теории подобия параллелизуются с системами теории необратимых процессов, в которых имеют место стационарные и нестационарные процессы.

Исходя из теории подобия, метод использования безразмерных, относительных характеристик (переменных) можно распространить и на системы с несколькими нелинейными переменными.

Распространение аксиоматики термодинамики на неравновесные системы (с линейными и нелинейными коэффициентами, связывающими различные протекающие в системе процессы) проводится в работах А. С. Садыкова. Действенным методом сравнения нелинейных (а следовательно, и неравновесных) систем, как показано выше, является теория подобия.

Корректность введения теории подобия в физико-химический анализ процессов кристаллизации согласуется с наметившейся в последнее время тенденцией привлечения теории подобия к анализу фазовых равновесий в термодинамических системах. Так, в работах Л. Тишцы делается попытка обобщения термодинамики Гиббса и статистической механики, рассматриваются «теория масштабных преобразований» и установленная экспериментально «логарифмическая (или близкая к ней) особенность теплоемкости при постоянном объеме». Весьма характерно название одной из работ Л. Тишцы (Tisza, 1970) — «Термодинамика фазового равновесия: от правила фаз до теории подобия».

О подобии анизотропных или неоднородных систем (третье дополнительное положение). Это дополнительное положение теории подобия, согласно Г. И. Разоренову, формулируется так: «Условия подобия, справедливые для изотропных (или однородных) систем, могут быть распространены и на анизотропные (или неоднородные) системы, если только анизотропия (или неоднородность) в сравниваемых системах относительно одинакова» (1973, с. 15).

В сложных экспериментальных и природных системах широко распространены явления неоднородности и анизотропии. Одной из наиболее существенных причин возникновения неоднородностей и особенно закономерной (ориентированной) анизотропии является действие на кристаллизующуюся систему анизотропного гравитационного поля.

Причины возникновения неоднородностей и анизотропии в сложных природных физико-химических системах на примере интрузивных тел описаны Н. А. Елисеевым (1953, 1967).

Явления анизотропии внутреннего строения «раскристаллизованных» многокомпонентных физико-химических систем наблюдаются в технике, металлургии, в экспериментах по кристаллизации расплавов-растворов и в природных образованиях. Наиболее подробно разработана методика изучения анизотропии внутреннего строения сложных (многофазных) систем в структурной петрологии.

Структурная петрология представляет собой учение о формировании интрузивных тел, состоящих из сложного чередования пород разного состава. По своему характеру такое чередование пород разного состава — первичная расслоенность магматических тел — представляет собой результат «застывания» структур течения суспензий.

Одной из самых замечательных особенностей первичного расслаивания многокомпонентных систем является ритмичность, которая наблюдается довольно часто в продуктах кристаллизации экспериментальных и сложных природных систем. Ритмичность проявляется в многократном повторении слоев течения примерно одного и того же состава в разрезе таких сложных систем. Мощность отдельных слоев в ритмах варьирует в широких пределах. Так, в природных расслоенных телах она колеблется от нескольких миллиметров до нескольких сотен метров. Число слоев в ритмах нередко достигает нескольких сотен и даже тысяч (например, в Мончегорском плутоне на Кольском полуострове или в теле Бушвельдского интрузивного комплекса, имеющего суммарную мощность ритмов всего тела около 7 км).

Н. А. Елисеев (1953, 1967) подробно проанализировал особенности многократного повторения слоев течения примерно одного и того же состава в кристаллизирующейся системе и рассмотрел происхождение магматических ритмов. Он пришел к выводу, что «тепловой режим кристаллизации магмы является важнейшим фактором при формировании ритмов» (Н. А. Елисеев, 1967, с. 195). Важной особенностью теплового режима кристаллизирующейся природной многокомпонентной системы (интрузии) является неравномерная потеря тепла в разных ее частях, т. е. существование различий в градиентах температуры. В результате в процессе кристаллизации таких систем происходит тепловое движение. Иными словами, градиенты температуры вызывают появление градиентов тепловой энергии. В результате эти градиенты обуславливают появление градиентов концентраций в сложных, неравномерно остывающих, кристаллизующихся системах. В итоге в таких системах происходит перераспределение вещества с образованием равновесного послойного чередования различных по составу продуктов кристаллизации — с образованием ритмов.

Достижение механического равновесия в смесях фаз в неравномерно охлаждающихся системах рассматривалось нами в первой главе, посвященной теории необратимых процессов.

Рестаурация физико-химических условий формирования ритмов в природных магматических телах (по данным геохимических геотермометров и геобарометров) анализировалась нами в статье «Проблемы динамики процессов кристаллизации магмы» (Э. Н. Елисеев, 1970).

Новые тенденции в развитии физической химии кристаллизующихся систем, в которых протекают взаимосвязанные необратимые процессы, могут предопределить дальнейший успех изучения неоднородных и анизотропных многокомпонентных и многофазных систем.

Следует остановиться на некоторых следствиях «слоистых течений», которые нередко проявляются в стратифицированных анизотропных системах.

При детальном изучении внутреннего строения у анизотропных горных пород и продуктов кристаллизации экспериментальных систем методами структурой петрологии (учения об анизотропии интрузивных массивов и изверженных горных пород) была обнаружена преимущественная ориентировка кристаллов фаз (минералов) в одном или нескольких направлениях. Н. А. Елисеев подчеркивал: «Закономерно ориентированное, упорядоченное строение больших участков земной коры, а также и микростроение горных пород возникают под влиянием направленного или ориентированного движения в соответствии с принципом Кюри» (1967, с. 3). Согласно принципу П. Кюри, установленному в конце прошлого века, существует определенная взаимосвязь симметрии «причины» с симметрией «следствия».

Все физические явления и процессы в природе (магнитные, гравитационные, электрические, пьезоэлектрические, кристаллизационные и т. д.) подчиняются принципу Кюри. Этот принцип позволяет вскрыть

взаимодействия, приводящие к возникновению анизотропных систем. Применение принципа Кюри к объектам структурной петрологии, по мнению Н. А. Елисеева, следует понимать примерно в следующем виде: симметрия закономерного строения является отражением симметрии закономерного движения, под влиянием которого такое строение возникло.

Рассматривая условия подобия анизотропных систем, следует подчеркнуть, что условия подобия, справедливые для однородных (изотропных) систем, распространяемы и на неоднородные (анизотропные) системы при условии относительно одинаковой анизотропии в сравниваемых системах.

Условия подобия анизотропных систем, согласно принципу Кюри, должны складываться из: а) условий подобия «причин» (которые привели к возникновению анизотропных систем) и б) условий подобия «следствий».

По подобию ряда анизотропных тел (систем), следовательно, можно заключить и о подобии причин (условий) их формирования. Таким образом, третье дополнительное положение теории подобия, формулирующее условия подобия анизотропных и неоднородных систем, тесно переплетается с принципом Кюри, который охватывает проявления всех физических процессов. А отсюда следует, что с помощью принципа П. Кюри при изучении условий подобия анизотропных и неоднородных систем могут быть выявлены очень важные следствия, которые имеют прикладной характер и, по-видимому, будут развиты в методах исследования анизотропных и неоднородных систем.

Необходимо сделать некоторые замечания об исследованиях гетерогенных систем с микрон неоднородностями, которые хорошо выявляются при их электронном микроанализе. В последнее время широкое распространение получил микроанализ твердых фаз (минералов) с помощью электронных микроанализаторов. В результате было выявлено чрезвычайно неоднородное строение многих фаз в гетерогенных системах и в природных минералах. Морфология неоднородностей состава зерен твердых фаз (минералов) в продуктах экспериментов и в природных образованиях столь разнообразна, что исключает достоверное определение состава фаз внутри зерна или в ряде зерен по трем-пяти анализам. Возникает необходимость сравнения «спектров» изменений концентраций химических элементов в разных зернах в пределах одного или разных образцов каждого продукта кристаллизации. Отсюда главным методом анализа фаз, неоднородных по составу зерен, становится не сравнение средних составов по нескольким определениям, а сравнение вариаций состава внутри отдельных зерен фаз сравниваемых образцов (минералов, руд, горных пород, продуктов синтеза и т. д.). Изменения состава внутри зерен, фиксируемые электронным микроанализатором, представляют типичный пример вариационной диаграммы.

Отсюда сравнение составов неоднородных зерен должно сводиться к сравнению вариационных диаграмм распределения химических элементов внутри зерен исследуемых фаз. А из этого следует, что для исследования неоднородностей, вскрываемых электронным микроанализатором, следует применять методику вариационного физико-химического анализа, и в частности методы сравнения вариационных диаграмм, которые рассматриваются в настоящей работе. Эти же методы вариационного анализа применимы и для анализа тех неоднородностей в физических свойствах фаз (а также горных пород и минералов), которые вскрываются при детальном и «системном» петрофизическом исследовании, осуществленных, например, Л. А. Чайкой (1967, 1968).

Важные следствия прикладного характера могут быть получены при применении теории подобия к петрофизическим, петрохимическим и геохимическим исследованиям, особенно при учете условий подобия неоднородных систем.

Об условиях подобия физических процессов при отсутствии геометрического подобия (четвертое дополнительное положение). Это условие, согласно Г. И. Разорену (1973, с. 15), формулируется так: «Процессы, протекающие в системах, геометрически не подобных, но подобных аффинно или имеющих любое нелинейное подобие пространства, могут быть физически подобными, имея в сходственных точках пространства подобные изменения параметров процесса».

В физической химии при изучении процессов кристаллизации за геометрически не подобные системы, на наш взгляд, могут приниматься системы с разным числом компонентов. Так, равновесие в четырех- и в шести-компонентных системах может рассматриваться с привлечением тетраэдров и октаэдров в качестве модели системы (Скрейнмакерс, 1948). Протекание же процессов в таких системах (с разным числом компонентов) может быть отображено на моделях, которые геометрически не подобны.

Описание процессов изменений, например состава или свойств, в системах с разным числом переменных может проводиться с помощью вариационных физико-химических диаграмм. Ход процесса в таких системах, имеющих разное число компонентов, в настоящей работе рассматривается с привлечением одно-, двух-, трех- и многокомпонентных вариационных диаграмм. В таких вариационных физико-химических диаграммах используются различные (по мерности) пространства представлений, у которых отсутствует между собой геометрическое подобие. С этих позиций системы с разным числом компонентов геометрически не подобны. В то же время в геометрически не подобных системах могут протекать подобные физические и химические процессы. Процессы кристаллизации оливина ( $Mg_2SiO_4$ ), например, могут протекать и в двухкомпонентной системе, и в трехкомпонентной системе (например, в системе форстерит—диопсид—кремнезем или в других трехкомпонентных системах) и в ряде более сложных, геометрически не подобных системах, т. е. в системах с разным числом компонентов.

Для изображения состава и соотношений свойств многокомпонентных систем применяется метод многомерного правильного симплекса — метод Н. С. Курнакова. Состав  $n$ -компонентной термодинамической системы по этому методу изображается с помощью  $(n-1)$ -мерного правильного симплекса с числом вершин, равным  $n$  — числу компонентов в системе. При рассмотрении процессов кристаллизации в системах с разным числом компонентов, естественно, нужен метод сопоставления геометрически не подобных правильных симплексов с разным числом вершин.

Подобие физических и химических процессов, протекающих в системах с разным числом компонентов (в системах с разной «геометрической сложностью»), позволяет создавать и исследовать более простые модели этих систем и полученные таким образом результаты (на упрощенных и идеализированных моделях) переносить на более сложные системы. В этом смысле четвертое дополнительное положение теории подобия — об условиях подобия физических процессов при отсутствии геометрического подобия — может рассматриваться в свете «теорем сложения» условий подобия при сложении простых систем в сложные. При этом очевидно, что простые и сложные системы геометрически не подобны.

Каждая комплексная переменная, согласно теории подобия, должна иметь одно и то же значение для всех подобных друг другу явлений, состояний, процессов. Это единственное количественное требование, ограничивающее свободу преобразования параметрических значений величин при переходе к новому условию — к новым состояниям системы, которые подобны исходному — первому. Из этого следует, что при «сложении» нескольких независимых систем, из которых каждая подобна нескольким другим системам, образуются новые более сложные системы, «которые будут подобны, если только соединяющие системы подобны друг другу» (Разоре-

нов, 1973, с. 14). При этом в сложные — результирующие — системы входят элементы соединяющих систем. Г. И. Разоренов делает вывод, что при подключении к модели другой модели с иной природой сложная модель будет подобна оригиналу, если будут подобными условия присоединения (преобразования). Отсюда следует важное следствие, отмечавшееся выше при рассмотрении первого дополнительного положения теории подобия (о подобии сложных систем): подобные системы остаются таковыми после любых соответственно одинаковых структурных изменений, происходивших в них.

Практическое значение условий подобных преобразований находит отражение в постепенном рассмотрении, например, вариационных диаграмм состояния систем с разным числом компонентов. Подобные друг другу вариационные диаграммы распределения компонентов (характеризующих изменения концентраций компонентов в зависимости от изменений в кристаллизующейся системе температуры и давления) в фазах (системе или в подсистемах) остаются подобными и в случае добавления к ним еще нескольких компонентов. Таким образом, сравнение пути процессов кристаллизации может быть проведено на различных (по числу компонентов) вариационных физико-химических диаграммах путем постепенного добавления к ним вариаций других компонентов. Это путь сложения двух однокомпонентных вариационных диаграмм « $c_A-T$ » и « $c_B-T$ » в одну двухкомпонентную вариационную диаграмму « $c_A-c_B$ » (типа Харкера), где  $c_A$  и  $c_B$  — концентрации компонентов  $A$  и  $B$ , а  $T$  — температура кристаллизации фазы (подсистемы), в которой отмечаются концентрации  $c_A$  и  $c_B$  указанных компонентов. Логически нетрудно представить трехкомпонентную вариационную диаграмму « $c_A-c_B-c_B$ » как результат «сложения» трех однокомпонентных вариационных диаграмм « $c_A-T$ », « $c_B-T$ » и « $c_B-T$ ». Аналогичным «сложением» можно получить вариационные диаграммы с любым числом компонентов.

Согласно теории подобия, процессы, протекающие в геометрически не подобных системах, могут быть физически подобными, имея в сходственных точках пространства подобные изменения параметров процесса.

«Сходственными» точками пространства представления процессов, на наш взгляд, являются своеобразные элементы симметрии этих пространств представлений. Подобие процессов, прослеживаемых на разнокомпонентных вариационных диаграммах, устанавливается по общим симметрическим преобразованиям. Так, в различных частях вариационных диаграмм могут располагаться продукты кристаллизации, образующиеся в разных условиях (например, при разных температурах и давлениях), по-разному могут располагаться линии изменения состава твердых и жидких фракционатов (или разных фаз).

Сравнение вариаций состава на одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентных вариационных диаграммах, а также примеры такого сравнения приводятся ниже, при рассмотрении вариаций; например, ликвидусных соотношений в силикатных системах, кристаллизующихся при высоких температурах и давлениях.

На диаграммах плавкости (в случае отсутствия химического взаимодействия между компонентами системы) изотермы в полях кристаллизации разных фаз с высокой степенью точности приближения описываются прямыми линиями, которые пересекаются в точке. Изотермы для отдельного поля кристаллизации фазы могут рассматриваться как пучок линий, исходящих из центра (Черкашин, 1958). Для каждого поля кристаллизации на диаграмме плавкости имеется свой пучок изотерм и свой центр пучка изотерм.

В процессе анализа равновесной химической диаграммы нами отмечалось (Э. Н. Елисеев, 1971, с. 45—48), что центры пучков изотерм (и их продолжений в область, выходящую за пределы треугольника концентра-

ции) должны называться степановскими точками. Н. И. Степанов впервые указал на существование таких точек в нереальных областях равновесной химической диаграммы. Согласно Е. Е. Черкашину (1958), степановские точки представляют собой центры семейства кривых, построенных для различных констант равновесия. Е. Е. Черкашин цитирует характеристику степановской точки, которую дал В. Я. Аносов: «Она, хотя и не имеет физического значения, тем не менее является важной геометрической характеристикой всего семейства кривых» (1958, с. 12). На диаграммах состав (коэффициент равновесного распределения компонентов)—температура степановские точки впервые установлены нами. Автор настоящей работы полностью согласен с заключением Е. Е. Черкашина, что «для установления закономерностей между геометрическим преобразованием химической диаграммы и физико-химическим превращением вещества возможностью метода Н. И. Степанова еще далеко не исчерпаны» (1958, с. 3).

Определение положения степановских точек значительно упрощает анализ и построение диаграмм плавкости систем с компонентами, которые химически не взаимодействуют между собой. Отпадает необходимость и в большом числе экспериментов, которые нужны для проведения каждой изотермы в отдельности. Изотермы в таком случае представляют типичный пример «связанного множества». Упрощается моделирование диаграмм плавкости. Дальнейший функциональный анализ метрики таких диаграмм должен выявить закономерности смещения (поворота вокруг центра изотерм) отдельных изотерм в зависимости от температуры. Таким образом, центры пучков изотерм (множество изотерм) представляют собой своеобразные элементы симметрии (винтовые оси), вокруг которых происходит поворот отдельных изотерм. Одновременно происходит поворот изотерм и их трансляция на температурный интервал между рассматриваемыми изотермами. Центры пучков изотерм на диаграммах плавкости представляют те сходственные точки пространств представлений процессов (элементы симметрии этих пространств представлений), которые позволяют установить подобие процессов, протекающих в системах, геометрически не подобных. Степановские точки прослеживаются не только на треугольных диаграммах тройных систем, но и на тетраэдрических диаграммах четверных систем, а также на диаграммах большего числа компонентов. Отсюда одним из примеров подобия процессов, протекающих в системах, геометрически не подобных, являются процессы симметрического преобразования изотерм на диаграммах систем с разным числом компонентов.

В отличие от физического пространства, в котором ведутся построения кристаллографических пространственных групп (Е. С. Федорова), математическое пространство, наделенное иными свойствами,—иррациональных, нарастающих поворотов, искривленных отражений и т. д., привлекается для рассмотрения подобия физико-химических процессов. Вопрос о симметрии пространств представлений разных уровней (фазового пространства, пространства состояний, пространства импульсов, фазовых переходов, пространства конфигураций и т. д.) выходит за рамки настоящего исследования и будет изложен в других работах автора.

## Глава 5

### МЕТОДЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОДЕЛИРУЕМЫХ ВЕЛИЧИН И УСЛОВИЯ ОДНОЗНАЧНОГО СООТВЕТСТВИЯ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА САМОМУ ПРОЦЕССУ

Известны разные способы представления моделируемых переменных величин. Один из методов предусматривает использование переменных в так называемой естественной форме, т. е. в такой форме

представления, обработки и сравнения переменных, когда каждая моделируемая величина участвует в моделях в одном и том же масштабе. Так, при сравнении химического состава кристаллических фаз (минералов) или их совокупностей (горных пород) в геологии принимается за естественную форму представления переменных весовое содержание (в вес.%) химических элементов, окислов или минералов.

В соответствующих разделах настоящей работы подчеркивалось, что статистические вычисления законов распределения химических элементов (или окислов, или минералов), представленные в такой естественной форме, не могут отразить действительных соотношений между этими переменными. Уравнения (в том числе и уравнения регрессии), выведенные из соотношений переменных, выраженных в этой форме, не отвечают физической природе (эквимолекулярного) взаимодействия между компонентами химических реакций.

## МЕТОДЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОДЕЛИРУЕМЫХ ВЕЛИЧИН

Для моделирования физико-химических процессов безразлично, в какой форме представляются моделируемые величины. Формальный выбор метода представления этих величин не обеспечивает создания такой физико-химической модели процессов, которая была бы подобна оригиналу-процессу. Решению этой проблемы — выбору объективной формы представления моделируемых величин — служит сопоставление разных методов представления величин при математическом и физическом моделировании физико-химических процессов. Такое сопоставление методов проводится вслед за описанием и обсуждением следующих методов: а) постоянных масштабов, б) переменных масштабов, в) плавающей запятой.

В литературе, особенно в переводной, эти методы имеют и другие названия. Так, метод постоянных масштабов иногда называется методом фиксированной запятой — фиксированной точки; метод плавающей запятой — плавающей точки или плавающего масштаба.

**Метод постоянных масштабов.** Каждый окисел (химический элемент) или минерал имеет свой — существенно отличающийся от других таких же переменных — молекулярный вес. Поэтому представление моделей в переменных, выраженных в весовых процентах, т. е. в естественной при отображении химизма форме, по существу представляет собой в значительной степени искаженное моделирование. Масштабы одного процента того или иного окисла различны, и эти различия добавляются к различиям химизма сравниваемых систем. Отсюда статистические законы распределения разных окислов, выраженных в весовых процентах, при моделировании выступают в искаженном виде (отметим еще раз, что один весовой процент одного химического элемента не может при химических реакциях прореагировать с одним весовым процентом другого химического элемента). Оказываются искаженными и соотношения между двумя или большим числом компонентов, когда они выражены в виде весовых процентов.

По мнению Г. И. Разоренова (1973), важны следующие условия выбора масштабов при моделировании:

а) желательно, чтобы погрешность представления моделируемой величины была меньше или равна погрешности, с которой получена эта величина;

б) необходимо, чтобы при выборе масштабов диапазоны изменения моделируемых переменных согласовались бы друг с другом.

Отсюда следует, что представление величин в естественной форме приводит к уменьшению точности представления их в модели.

**Метод переменных масштабов.** Переход от выражения концентраций компонентов в весовых процентах к молекулярным коли-

чествам по существу, на наш взгляд, является использованием метода переменных масштабов. Изменение масштабов концентраций разных окислов (или химических элементов) производится «автоматически, по заранее установленному признаку» (в данном случае перевод весовых процентов в молекулярные количества осуществляется с учетом молекулярных весов химических элементов).

**Метод плавающей запятой.** Этот метод предусматривает «представление моделируемых величин в такой форме, когда все машинные переменные численно равны соответствующим моделируемым переменным» (Разоренов, 1973, с. 29). При этом метод отличается от указанных выше тем, что «соответствующие масштабы величин равны единице и служат лишь для согласования размерностей исходных и машинных переменных» (Там же, с. 29).

Сущность метода плавающей запятой заключается в том, что исходные величины и результаты всех элементарных операций программы вычислений хранятся в нормализованном виде. Это обеспечивает примерное постоянство относительной ошибки представления этих величин.

Представление переменных в «нормированном» виде для анализа химических реакций означает приведение концентраций компонентов к виду молярных долей. Масштаб для всех компонентов при этом методе предварительной обработки переменных оказывается для всех компонентов одинаковым и всегда равным единице (т. е. максимальное содержание любого химического элемента, окисла или минерала в масштабе молярных долей равно единице).

Ссылаясь на заключения Г. И. Разоренова, отметим сначала достоинства метода «плавающей запятой».

1. Достоинствами метода плавающей запятой являются высокая точность представления величин во всем диапазоне их изменения и отсутствие необходимости в предварительном масштабировании решаемых уравнений, так как масштабирование производится автоматически при выполнении каждой арифметической операции.

2. Программа для решения задачи при использовании метода плавающей запятой составляется прямо по исходным уравнениям (без преобразования их в машинную форму); подготовка исходных данных для решения заключается в преобразовании последних к нормализованному виду (в случае анализа химизма фаз и их совокупностей нормализованным видом переменных, как отмечалось, служат молярные доли компонентов).

3. Подготовка задачи для решения на машине с переменными в масштабе плавающей запятой практически сводится только к составлению программы. Метод плавающей запятой (плавающих масштабов) является, таким образом, методом автоматизированного масштабирования. Этот метод выражения моделируемых величин исключает необходимость предварительного масштабирования задачи перед ее решением.

К недостаткам метода плавающей запятой относятся следующие.

1. Необходимость проведения действия над порядками (молярная доля разных окислов, содержащихся в фазах-минералах или в горных породах, может составлять десятые, сотые, тысячные и другие доли единицы).

2. Машины, использующие метод плавающей запятой, более сложны. Как отмечает Г. И. Разоренов (1973, с. 31), в аналоговых ЭВМ и цифровых моделях вычислительных машин метод плавающей запятой не применяется из-за сложности его реализации; он осуществим лишь на универсальных ЭЦВМ.

3. Увеличение времени решения задач за счет действия над порядками.

Ставя задачу создания физико-химических моделей, подобных оригиналу-процессу, мы сталкиваемся с необходимостью выражения концентраций компонентов лишь в одной форме — в виде молярных долей, поэтому для физико-химического моделирования исключительное значение приобретает метод плавающей запятой.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОДЕЛИРУЕМЫХ ВЕЛИЧИН ПРИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

Для решения разных задач моделирования природных и экспериментальных систем, как было показано выше, применимы разные методы.

При сравнении величин, выраженных в весовых процентах (в естественном виде), применим метод постоянных масштабов.

При необходимости сравнения эквимолекулярных количеств, выраженных в преобразованном виде в молекулярных количествах, применим метод переменных масштабов.

При анализе реакций химического взаимодействия веществ необходимо использовать нормированные переменные, соответствующие переменным, принятым в уравнении закона действия масс. Анализ переменных в нормализованном виде осуществим с помощью метода плавающей запятой.

Три разных метода представления моделируемых величин (естественный, преобразованный и нормализованный) отражают разную степень приближения моделируемых величин к физической природе законов распределения вещества в продуктах кристаллизации. Только вычисления над переменными, представленными в нормализованном виде, однозначно соответствуют (физически моделируют) процессам химических реакций, происходящим при кристаллизации физико-химических систем.

### ИСКУССТВЕННЫЕ ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПЕРЕМЕННЫХ И ФИКТИВНЫЕ ЗАКОНЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

При сравнении химизма природных образований (горных пород и минералов) в целом ряде методов используются искусственные формы представления переменных. Эти искусственные формы представления переменных не отображают какого-либо определенного процесса. С позиций теории подобия (подобия модели процесса самому оригиналу процесса) такие формы переменных не имеют физического смысла.

Примером искусственного метода изображения состава многокомпонентных систем является метод В. Н. Лодочникова. Эмпирическую суть метода В. Н. Лодочникова отмечал Д. С. Коржинский (1957). Согласно Д. С. Коржинскому, для метода В. Н. Лодочникова характерен «отказ от пространственных представлений при изображении многокомпонентных составов» (1957, с. 44). И далее: «В. Н. Лодочников в особенности настаивал на целесообразности полного отказа от пространственных представлений и искал в диаграмме многокомпонентных составов только удобное изображение относительных содержаний компонентов» (Там же, с. 66).

Следует различать задачи построения диаграмм: а) составов и б) моделей процесса, которые по существу являются диаграммами состояния.

Для задач сопоставления составов многокомпонентных фаз и систем и для задач сравнения их безусловно следует относить к достоинствам свойства «диаграмм составов» — отсутствие какого-либо отождествления с соотношениями в процессе, т. е. отсутствие пространственных представлений. Однако такой подход основан на создании искусственных форм представления моделируемых переменных. Диаграммы В. Н. Лодочникова — пример математического моделирования диаграмм составов. Для физического моделирования диаграмм моделей процесса нужны иные — не искусственные — формы представления переменных.

Методика составления и примеры анализа диаграмм-моделей процессов кристаллизации рассматриваются в третьей части настоящей работы. Здесь же мы остановимся на искусственных формах представления пе-

ременных, характеризующих состав горных пород, получивших очень широкое распространение в настоящее время в петрохимических работах.

Отметим, что в последние годы перед петрохимией стали ставиться совсем иные задачи, нежели при ее создании. По замыслам основателя этой науки А. Н. Заварицкого, петрохимия представляет собой эмпирическую науку, которая имеет своей целью сопоставление химизма отдельных горных пород и их диагностику путем сравнения исследуемой горной породы с эталонными петрохимическими характеристиками хорошо исследованных горных пород — эталонов. Приведем ряд высказываний А. Н. Заварицкого (1950) о задачах петрохимии как части описательной петрографии.

Задачи петрохимии — «эмпирически установить закономерности в разнообразии химического состава горных пород, для того чтобы потом на основании более общих законов физической химии объяснить эти закономерности» (Заварицкий, 1950, с. 7).

«При изучении химизма горных пород в петрохимии мы имеем дело только с химическими свойствами, а не с соотношениями составов и свойств систем, как это имеет место в физической химии» (Там же, с. 104).

«В петрографии, когда дело идет о вещественном составе горных пород, мы встречаемся именно с такого рода эмпирическими данными. Все действительно обоснованные выводы здесь при настоящем состоянии науки могут быть выводами чисто индуктивными, эмпирическими. Здесь мы очень еще далеки от того, чтобы строить наши заключения путем дедукции, исходя из твердо установленных положений более общих наук: физической химии, кристаллохимии и т. п. Если такого рода попытки и делаются, то они в сущности основываются на аналогиях, не имеющих строгой убедительности действительных доказательств. Мы не можем выражать петрографические закономерности в виде каких-то заранее данных формул и заранее представлять их какими-то геометрическими образами» (Там же, с. 104, 105).

«Значение диаграмм при изучении химизма горных пород, как вообще в таких эмпирических науках, где диаграммы являются главным орудием исследования количественных соотношений, исключительно велико». И далее: «Мы охотнее должны находить эти геометрические образы и, построив их, пытаться вскрыть выраженные ими закономерности, а затем уже объяснить их» (Там же, с. 105).

Главная цель петрохимии — в вычислении и геометрическом отображении петрохимических характеристик — сокращенного числа сравниваемых параметров состава изверженных горных пород. А. Н. Заварицкий предложил объективный метод сокращения 10—14 окислов до четырех главнейших петрохимических характеристик. Сравнить четыре переменные гораздо легче, чем сопоставлять 10—14 переменных (содержаний основных окислов в горных породах). Однако заслуга А. Н. Заварицкого состоит не столько в создании метода (притом легкого) сравнения многокомпонентных составов горных пород и привлечении для наглядного изображения проекции тетраэдра, сколько в правильной (с методологической стороны) постановке проблемы обобщения данных о многих переменных. И как результат этого — четыре основные петрохимические характеристики метода А. Н. Заварицкого представляют собой обобщенные переменные комплексного типа, т. е. такого типа, который рекомендуется теорией подобия для получения объективных критериев сходства (подобия) модели состава изверженных горных пород с оригиналом.

Однако дальнейшее развитие петрохимических исследований привело не к сокращению числа исследуемых переменных, а к их увеличению (!?). Перед петрохимией стали ставиться не свойственные этой науке генетические задачи, что не увязывалось с ее эмпирическим характером. Остановимся несколько подробнее на этом вопросе.

Важным этапом в развитии петрохимии явилось введение ряда петрохимических коэффициентов: железистости, щелочности, аспаитности и других. При создании дополнительных (к характеристикам А. Н. Заварицкого) петрохимических критериев не ставилось никаких условий соответствия их физически обоснованным параметрам, которые участвуют в протекании процесса формирования горных пород. А раз не ставились условия соответствия, то не было и ограничений в предложении новых дополнительных «критериев». Так, для характеристики особенностей химического состава (и металлогении) гранитов разными авторами было предложено более восьмидесяти дополнительных петрохимических характеристик — «критериев», которые представляют собой разные соотношения и комбинации соотношений концентраций тех же 10—14 окислов. Таким образом, вместо сокращения числа переменных при выявлении подобия состава исследуемых горных пород и эталонных разные исследователи все увеличивали и увеличивали число комбинаций соотношений между теми же исходными переменными — содержаниями главнейших «петрохимических» окислов. При этом дополнительные петрохимические характеристики стали создаваться вовсе не для упрощения метода сравнения многокомпонентных составов горных пород, как это мыслил А. Н. Заварицкий при обосновании петрохимии. Дополнительные петрохимические характеристики — критерии уже создавались для решения генетических (!?) вопросов. Однако все они несли один и тот же структурный уровень информации о составе изверженных горных пород: выводились в виде соотношений величин «естественного вида» или «преобразованного вида» (соотношений весовых процентов или молекулярных количеств).

Использование в петрохимии комплексных величин только одного структурного уровня — только соотношений концентраций — приводит к обеднению информации о составе рассматриваемых систем, ибо фиксированные (конкретные) значения таких комплексных переменных (железистости, щелочности и т. д.) могут быть получены как результаты различных комбинаций составляющих их величин. Одно и то же соотношение переменных отражает не одну, а множество совокупностей первоначальных переменных — составов. Так, отношение, например, окиси натрия и окиси калия, равное единице, может быть и у пород богатых щелочами — гранитов (где концентрации щелочей высокие), и у средних, и у основных пород, и даже у гипербазитов, где концентрации этих окислов буквально ничтожные. Образно говоря, безразмерное соотношение 1 : 1 может быть получено при сравнении как двух мышей, так и двух слонов. Отсюда следует, что на диаграммах, отражающих соотношение таких безразмерных «дополнительных» критериев, породы с разным абсолютным содержанием того или иного окисла будут попадать в одну точку. Разные породы на таких диаграммах оказываются неразличимыми по химизму. Некоторые авторы стали использовать (например, на тройных диаграммах) соотношения основных характеристик метода А. Н. Заварицкого. Однако для каждого типа пород (например, для основных или для ультраосновных пород, т. е. пород с разным содержанием кремнезема) ими строится отдельная диаграмма. На такого рода диаграммы о с т а в а нельзя (в силу указанных выше причин) наносить все изверженные горные породы. Нельзя на таких диаграммах сравнивать породы с разным содержанием, например, кремнезема. А из этого следует, что на таких сугубо петрохимических диаграммах нельзя проследивать эволюцию химизма всего разнообразия пород, составляющих то или иное магматическое тело. Таким образом, можно заключить, что такие диаграммы оказываются неинформативными при общем анализе химизма интрузий. На них нельзя изучать такую важнейшую характеристику процесса кристаллизации, как путь этого процесса.

Использование соотношений исходных переменных, характеризующих

состав системы, приводит к выявлению общих черт для бесконечного множества различных примеров. По соотношениям исходных переменных можно выяснить те признаки, которые объединяют это множество примеров. Новые комплексные переменные (создаваемые как результат соотношения исходных переменных) являются по своему характеру обобщенными. По замыслу А. Н. Заварицкого, их применение придало петрохимии обобщенный характер анализа состава изверженных горных пород. Однако применение этих же петрохимических характеристик (соотношений) для выяснения специфичности (а не общности) рассматриваемых пород является не только грубым искажением петрохимических идей А. Н. Заварицкого, но по меньшей мере некорректным. Оно свидетельствует и о непонимании метода обобщенных переменных и его возможностей.

Подавляющее большинство дополнительных петрохимических характеристик-критериев выводится друг из друга; в то же время по своей природе они являются искусственными формами представления переменных. Как правило, они лишены физического смысла и не могут пролить дополнительного света на природу и специфику образования рассматриваемых горных пород. В этом смысле полностью сохранили свою силу высказывания А. Н. Заварицкого, приведенные выше.

Искусственные формы представления переменных, характеризующих состав горных пород, затрудняют проведение математического обобщения данных о химизме этих пород вот по каким причинам. В настоящее время масштабирование задач для ЭВМ, как подчеркивает Г. И. Разоренов (1973, с. 38), проводится по методике, разработанной в классической теории подобия применительно для физических моделей и механически перенесенной на математические модели. Это обстоятельство подчеркивает роль теории подобия не только при создании физических моделей, отражающих физическую природу — сущность рассматриваемых процессов, но и при создании математических моделей. Напомним, что у математических моделей процесс в модели и процесс в объекте (оригинал-процесс) имеют разную физическую природу.

Математическое моделирование процессов вполне осуществимо при любой форме представления параметров систем, в том числе и при искусственной. Моделирование же систем с искусственной формой представления параметров требует, как сказано выше, аппарата моделирования, разработанного на физических моделях. Здесь, очевидно, существует некорректность использования искусственной формы представления переменных для анализа процессов (в том числе и физико-химических процессов и процессов кристаллизации в частности). Некорректность моделирования и масштабирования систем при искусственной форме представления переменных приводит к ряду существенных недостатков в случае применения методов, например, масштабирования для ЭВМ (Разоренов, 1973, с. 38).

#### **ОГРАНИЧЕНИЯ, НАКЛАДЫВАЕМЫЕ НА ВЫБОР МАСШТАБОВ ПЕРЕМЕННЫХ ПРИ ПОСТРОЕНИИ ВАРИАЦИОННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ**

Исходя из основной задачи «физического» моделирования — достижения объективного соответствия модели самому объекту (модели процесса — самому процессу), следует остановиться на выборе масштабов переменных. Как будет показано ниже, по ряду причин возникают ограничения при выборе масштабов переменных, которые следует учитывать при моделировании процессов (в том числе процессов кристаллизации, протекающих в многокомпонентных системах).

На выбор масштабов переменных, изменения которых исследуются с помощью вариационных физико-химических диаграмм (а также вари-

ционных физико-химических уравнений), накладываются ограничения, обусловленные разными причинами.

**Ограничения, налагаемые условиями подобия.** Для подобия процессов в оригинале и в модели необходимо, чтобы масштабы переменных и коэффициенты уравнений удовлетворяли условиям первой теоремы подобия: «У подобных явлений некоторые безразмерные соотношения параметров, критерии, численно одинаковы» (Разоренов, 1973, с. 8).

**Конструктивные ограничения.** Если рассматривать объект и его модель как единую систему, то объект и его модель будут представлять собой подсистемы единой системы. С помощью масштабов осуществляется преобразование переменных величин объекта в соответствующие значения переменных модели. От масштабов рассматриваемых переменных зависит диапазон их изменения на вариационных физико-химических диаграммах. Уменьшение масштабов приводит к сужению диапазона представления величин и к потере точности моделирования. Границами переменных на координатных осях вариационных диаграмм служат минимальное и максимальное их значения.

**Точностные ограничения.** Нижний предел масштаба определяется системой ограничения точности представления переменных в рассматриваемых системах. Свободу выбора масштабов ограничивает система условий подобия. Точность представления переменных зависит и от использования диапазона вариационной диаграммы.

**Ограничения взаимосвязью.** При изучении физико-химических процессов большую роль играют тенденции изменения величины одной переменной (например, концентрации одного из компонентов) в зависимости от изменения другой (от концентрации других компонентов, от температуры и давления в кристаллизующейся системе и т. п.). Отсюда характер изменения переменных может быть выражен количественно в виде производных этих величин. Графическое отображение первых производных (например, изменения концентрации компонента в зависимости от температуры кристаллизации и т. д.) получается без искажения в случае соответствия масштабов переменных тем зависимостям, которые существуют между рассматриваемыми величинами (переменными, параметрами). Существование аналитической связи между параметрами состояния кристаллизующихся систем и обуславливает «ограничения взаимосвязью».

Одним из наиболее типичных примеров ограничения взаимосвязью является распределение компонентов между сосуществующими твердой и жидкой фазами, в случае эвтектической кристаллизации двойных систем определяемое уравнением Шредера. Это уравнение не только налагает ограничения на соотношения концентраций в сосуществующих фазах, но и диктует строго определенный масштаб всех переменных (концентрации компонентов и температуры), входящих в него. Отсюда следуют строгие условия выбора: а) тех или иных переменных, б) масштаба представления этих переменных, в) диаграммы, связывающей изменения выбранных переменных. В случае эвтектической кристаллизации двойных систем (в согласии с уравнением Шредера) «ограничения взаимосвязью» налагают следующие условия выбора масштабов переменных: концентрация компонентов должна быть выражена в молярных долях, а температура в величинах, обратной абсолютной температуре.

Ограничения взаимосвязью между переменными, характеризующими процессы кристаллизации, отчетливо выступают при переходе к безразмерным переменным комплексного типа (например, к коэффициентам равновесного распределения, эмпирической энthalпии, эмпирической температуре и др.). Такой переход связан с уменьшением числа комплексных переменных — параметров (критериев подобия). При этом взаимосвязь переменных ограничена условиями единственности решения, которые диктуются теорией подобия.

Взаимосвязи между параметрами, определяющими состояние кристаллизующихся систем, проявляются как в случае вынужденных изменений в системе (вызванных действием внешних сил), так и при свободном направленном изменении состояния (например, охлаждающейся) системы.

Пространственные неоднородности полей температур, давлений и плотностей в кристаллизующихся системах могут возникать только как следствие следующих причин: а) физической неоднородности кристаллизующейся среды (смесь двух жидкостей, твердых частиц или присутствие в жидкости пузырьков газа и т. д.); б) изменения плотности среды в зависимости от температуры и давления.

Для протекания необратимых процессов абсолютные значения температур, давлений и концентраций не столь существенны. В этом случае характерными и определяющими процесс являются перепады (градиенты) этих переменных. При необратимых процессах, как уже отмечалось в первой части настоящей работы, эти градиенты связаны между собой с отношениями взаимности Онзагера.

В противоположность необратимым процессам равновесные состояния характеризуются соотношениями абсолютных величин параметров состояния, которые связываются между собой в уравнениях состояния систем. Отсюда следует, что для различных групп состояний — для равновесия и для процесса — свойственны разного рода «ограничения взаимосвязью».

Особого рода взаимосвязи параметров-критериев возникают в случаях, когда их величины принимают весьма большие или весьма малые значения. Такие параметры-критерии «выпадают» из числа аргументов, а ограничения взаимосвязью такого рода могут рассматриваться как вырожденные критериев. Состояние вырожденных систем характеризуется уменьшенным числом независимых переменных.

Ограничения взаимосвязей между переменными возникают и при переходе от рассмотрения конкретного, единичного явления — процесса — к обобщенному. Следует напомнить, что любое явление преобразуется в индивидуальный обобщенный случай, если выразить его количественные свойства в относительных величинах. При переходе от абсолютных величин переменных к относительным, подчеркивает А. А. Гухман (1973, с. 45), постоянные параметры, определяющие свойства явления, заданные по условию, автоматически объединяются в безразмерные комплексы и тем самым исключаются из рассмотрения как самостоятельные факторы. И обратно — при переходе от относительных характеристик к абсолютным обобщенный случай превращается в одно из представленных в нем явлений — состояний. Здесь органически оказываются связанными две специфические особенности обобщенной формы анализа: а) относительность переменных и б) комплексность параметров. При этом все множество явлений, отвечающих обобщенному индивидуальному случаю, образует группу подобных явлений. Отсюда следует, что относительной формой представления группы подобных явлений является обобщенный индивидуальный случай (в физической химии процессов кристаллизации — обобщенное индивидуальное состояние системы).

Очень важным выводом из теории подобия является заключение о комбинировании критериев и относительных переменных: любая комбинация критериев подобия есть также критерий подобия. Из этого положения вытекает возможность создания обобщенного анализа при количественных исследованиях изменений в эволюционирующей системе.

Ограничения числа независимых переменных при анализе многокомпонентных систем. Термодинамика необратимых процессов учитывает зависимое друг от друга, одновременное протекание ряда процессов в системе. В случае такого одновременного протекания ряда процессов в системе при их анализе обна-

руживаются упрощения. Рассмотрим причины появления упрощений (т. е. ограничений) на примере системы, в которой протекает ряд химических реакций — кристаллизация нескольких твердых фаз из жидкости. В этом случае распределение каждого компонента между совместно кристаллизующимися твердыми фазами может быть описано системой уравнений «движения» концентраций компонентов из жидкости в твердые фазы в зависимости от термодинамических параметров существования системы. В зависимых реакциях-процессах, согласно «соотношению взаимности» теории Онзагера, существуют зависимые соотношения коэффициентов в уравнении движения термодинамических сил и потоков. В кристаллизующихся системах градиент концентраций находится в линейном соотношении с градиентами температуры и давления (в случае стационарного протекания процессов кристаллизации). В таких условиях протекания необратимого процесса кристаллизации соотношения взаимности градиентов концентраций, температуры и давления определяют зависимый характер распределения концентраций в твердых фазах, одновременно кристаллизующихся в одной системе. Таким образом, при протекании необратимого процесса кристаллизации часть компонентов системы становится зависимыми переменными, что было высказано нами ранее (Э. Н. Елисеев, 1966, 1967, 1971).

Зависимый характер распределения компонентов при протекании необратимых процессов здесь противопоставляется независимому распределению тех же компонентов в равновесном состоянии той же многокомпонентной системы. Протекание ряда необратимых процессов в системе приводит, таким образом, к уменьшению (ограничению) числа независимых переменных в кристаллизующейся системе.

Уменьшение числа независимых переменных в многокомпонентных системах при протекании в ней необратимых процессов может быть доказано и с других теоретических позиций. Так, многокомпонентную систему частиц с парным взаимодействием, по мнению Э. В. Зальсбурга (Salsburg, 1962), рассматривающего «теорию многокомпонентных смесей флюидов», можно формально и вполне строго трактовать как «однокомпонентную систему», энергия взаимодействия которой является функцией не только координат частиц, но и температуры, плотности и других переменных, определяющих состав системы.

В существующей литературе по физической химии многокомпонентных систем распространено мнение, что такие системы из-за большой их вариантности не могут быть изображены однозначно в виде наглядных диаграмм в двух- и трехмерном пространстве. Однако в литературе имеются и другие указания на сокращение числа переменных при протекании процессов в сложных многокомпонентных системах. Отметим, например, высказывания Е. И. Собельмана (1964). Он рассматривает «минеральные реакции», в которых принимают участие не все минералы, присутствующие в ассоциации, а лишь некоторые из них. В результате таких реакций, по его мнению, исчезают одни и появляются другие фазы, сопровождаемые пассивными (т. е. индифферентными — по терминологии Ф. А. Скрейнемаркера) минералами (фазами). Согласно представлениям Е. И. Собельмана, бывают случаи, когда отдельные минералы не способны участвовать ни в одной фазовой реакции, но сохраняются при переходе из одного состояния равновесия системы в другие. Е. И. Собельман отмечает также, что, несмотря на распространенность подобных явлений, до настоящего времени не существует общего подхода к вопросу о стехиометрии фазовых соотношений, в связи с чем топология некоторых теоретически возможных типов систем остается неизученной. Для обобщения имеющихся зависимостей, по его мнению, нужно привлечь понятия из теории «систем линейно однородных уравнений». Весьма примечательно, что Е. И. Собельман (1964) останавливается на возможности существования физико-химических «линейно зависимых систем», хотя и не приводит обоснования при-

менимости их теории к реальным физико-химическим системам. Им не показано, что такие «линейно зависимые системы» вообще существуют в природе или в эксперименте.

Для раскрытия закономерностей распределения минералов в системах (и вместе с тем фаз в экспериментальных системах) при математическом (статистическом) исследовании систем Д. А. Родионов (1961) без каких-либо доказательств применимости привлекает «случай распределения суммы зависимых величин», тогда как в физико-химической литературе концентрации компонентов обычно до сих пор принимались за «независимые переменные» (независимые компоненты).

Обоснования отдельных разделов анализа многокомпонентных систем, выполненные Е. И. Собельманом, Д. А. Родионовым и другими авторами, дополняют приведенные нами доводы в пользу выделения в физической химии: а) вырожденных систем — систем с ограниченным числом независимых переменных (эти системы однозначно отображаются на более простых диаграммах — моделях процессов кристаллизации); б) «зависимых» компонентов, распределение которых определяется только условиями протекания процессов кристаллизации.

Отмеченные выше зависимости между параметрами кристаллизующихся физико-химических систем накладывают определенные и достаточно строгие ограничения на выбор: 1) переменных, определяющих состояние кристаллизующихся систем; 2) масштабов переменных; 3) диаграмм-моделей исследуемых процессов.

Рассматривая математическую структуру динамической системы, следует иметь в виду, что возможны разные упрощения в соотношениях параметров, определяющих состояние системы, и при описании траектории изменений ее состояния. В этом отношении в динамических системах и в описании их поведения важную роль могут играть показатели вырождения системы, которая вследствие этого может рассматриваться уже как система с меньшим числом независимых переменных. Помимо индифферентной роли отдельных компонентов или фаз, вырождение системы может происходить под влиянием наличия ассоциированных компонентов (Черкашин, 1958). На траекторию изменения состояния систем с ассоциированными или зависимыми компонентами оказывают влияние функциональные соотношения между компонентами и между концентрациями компонентов и параметрами состояния системы.

Сокращение числа переменных, определяющих состояние рассматриваемой системы, достигается и при формальном методе А. В. Сторонкина (1969, с. 44), который предлагает несколько фаз гетерогенной системы рассматривать как одну «фазу», при этом в термодинамическое уравнение вводить «параметры, относящиеся к выбранной совокупности фаз в целом». И далее: «В этих уравнениях относительная простота достигается в ущерб детальности описания состояния равновесия, однако указанные уравнения позволяют решить ряд вопросов теории многофазных систем по аналогии с теорией двухфазных систем» (Сторонкин, 1969, с. 155). По мнению А. В. Сторонкина, в ряде случаев полезно рассматривать многофазную систему как систему из двух фаз. Состояние такой системы может описываться с помощью переменных: давления, температуры, брутто-молярных долей компонентов в гетерогенном комплексе и молярных долей компонентов в фазе, не входящей в гетерогенный комплекс.

Метод формального противопоставления одной фазы гетерогенной системы всем остальным может быть развит и распространен на компоненты — один компонент может быть противопоставлен гетерогенному комплекс-компоненту. В силу сказанного многокомпонентная система формально может быть рассмотрена как двухкомпонентная, а ряд вопросов теории многокомпонентных систем, на наш взгляд, может решаться по аналогии с теорией двухкомпонентных систем. Этот метод формального рассмотрения многокомпонентных систем как систем «компонент—гете-

рогенный комплекс компонентов» развивается в настоящей работе, когда проводится сопоставление коэффициентов равновесного распределения каждого в отдельности окисла многокомпонентных базальтовых расплавов с величинами температур и давления проведения опытов по синтезу этих расплавов. Кремнезем противопоставляется всем остальным окислам — гетерогенному комплексу окислов других компонентов. Последовательно рассматриваются все окислы по очереди. Таким образом, многокомпонентная система может быть описана путем рассмотрения коэффициентов равновесного распределения всех химических элементов, составляющих данную систему.

Химический состав многокомпонентной системы в динамике рассматривается с помощью разложения на ряд зависимостей коэффициентов равновесного распределения от температуры и давления.

Сокращение числа независимых переменных в динамически изменяющейся системе приводит к появлению в ней процессов строго определенного направления («направленного процесса»). Поиски упрощений в протекании процесса наталкиваются на необходимость обоснования сокращения числа независимых переменных, определяющих ход этого процесса. Сокращение числа независимых переменных позволяет: а) установить направленность протекания процесса; б) более просто аналитически и графически отобразить траекторию процесса; в) выделить наиболее существенные факторы и стороны рассматриваемого процесса.

Определенные трудности возникают при применении современного математического аппарата к исследованию физических состояний или явлений. В этом отношении весьма примечательны слова М. Коэна и В. Хейне: «Трудности, возникающие при применении даже современных вычислительных машин, как раз в том и состоят, что машины выдают слишком много чисел, а не слишком мало! Чтобы разобраться в каком-либо явлении в физике твердого тела, надо прежде всего выделить небольшое число существенных факторов, выразив их простейшим образом с помощью хорошо обоснованных теоретических концепций, и пренебречь большим числом второстепенных явлений (разумеется, при условии, что это изменит результат лишь в допустимых пределах). При этом, конечно, хотелось бы знать, какие именно приближения сделаны, и иметь оценки степени их важности» (1973, с. 55).

---

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ВАРИАЦИОННЫХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ

При создании модели физико-химического процесса необходимо, чтобы она передавала детерминированную природу процесса и объективно его отображала. Таким образом, физико-химические процессы кристаллизации в качестве главного метода требуют применения физического моделирования. Теоретические основы моделирования физико-химических процессов рассматривались во второй части этой работы.

В главе 3 обосновывалась идея вариационного (динамического) изучения факторов, определяющих физико-химическую природу процессов. При этом подчеркивалось, что необходимо рассматривать совокупности, а не отдельные величины параметров состояния кристаллизующихся систем. Отсюда химический состав физико-химических систем (подсистем и фаз, составляющих системы) в целом может рассматриваться по совокупности дискретных данных о составе отдельных подсистем (и фаз). Непрерывные изменения их состава при кристаллизации систем моделируются (восстанавливаются в случае изучения застывших природных образований) по отрывочным — дискретным данным об отдельных их частях.

Непрерывный характер изменений в составе и свойствах систем при протекании в них кристаллизации, дифференциации и других процессов наглядно прослеживается с помощью вариационных диаграмм. Выше отмечалось, что физической моделью процессов кристаллизации могут служить вариационные физико-химические диаграммы, которые увязывают отрывочные (имеющиеся дискретные) данные в определенную непрерывную тенденцию изменения концентрации, температуры и давления в кристаллизующейся системе.

Следует отметить распространение в петрологических исследованиях вариационных диаграмм, связывающих изменения концентрации (в весовых процентах) окислов в зависимости от изменения концентрации кремнезема (диаграмма Харкера). Такие диаграммы позволяют сравнивать изменения содержания окислов в сериях — рядах горных пород. Они, очевидно, были бы полезны и при сравнении серий опытов, например при кристаллизации в разных условиях одного и того же исходного расплава.

Однако уже в первой половине XX в. интерес петрологов к таким способам выражения состава горных пород ослаб, и в настоящее время такие вариационные диаграммы практически не используются. Неудовлетворенность исследователей вариационными диаграммами концентрации окислов — концентрация кремнезема была вызвана отсутствием достаточной теоретической интерпретации реальной физической природы вариационных соотношений окислов, входящих в состав горных пород. Вариационные диаграммы Харкера обобщают исходную информацию о составе систем (интрузий — по данным о составе слагающих ее горных пород), причем концентрации на такие диаграммы наносятся в виде естественных величин. В главе 5 критикуется применение метода постоянных масштабов и обосновывается необходимость перехода к использованию «нормирован-

ных» переменных, которые соответствуют переменным, принятым в уравнении закона действия масс. Материал главы 5 убеждает нас в том, что только вычисления переменных, представленных в нормализованном виде (в виде молярных долей компонента), позволяют физически моделировать процессы химических реакций, происходящих при кристаллизации физико-химических систем. Поэтому необходимы вариационные диаграммы с иным логическим уровнем информации о составе систем (подсистем и фаз этих систем), который отражал бы физический смысл соотношений переменных — параметров состояния — при протекании рассматриваемых процессов. В главе 3 доказывалось, что такому — более высокому — уровню информации о кристаллизующихся системах соответствуют вариационные физико-химические диаграммы.

В заключительной части работы рассматриваются вопросы о форме представления вариаций концентраций компонентов и условий кристаллизации систем (температуры и давления). Изменения в составе кристаллизующейся системы могут проследиваться по вариациям: а) одного (каждого в отдельности) компонента, б) соотношения одного компонента в сосуществующих (например, в твердых и жидкой) фазах; в) двух, трех и большего числа компонентов.

Рассмотрение вариаций этих переменных составляет иной логический уровень физико-химической информации вариационных диаграмм.

## Глава 6

### ВАРИАЦИОННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ КАК МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Как состояние равновесия, так и отдельное дискретное состояние изменяющейся физико-химической системы определяется константой равновесия. Константа равновесия, согласно А. Ф. Капустинскому (1933), может быть задана либо через соотношения парциальных давлений ( $K_p$ ), либо через соотношения числа молекул ( $K_n$ ), либо, наконец, через соотношения молярных концентраций ( $K_c$ ).

Одной из форм константы равновесия, выраженной в молярных концентрациях компонента, является коэффициент равновесного распределения. С увеличением числа компонентов в системе все труднее графически выражать различные ее свойства в зависимости от состава. Так, для отображения изменений в составе четырехкомпонентной системы требуется уже трехмерное пространство, в котором состав однокомпонентной фазы изображается точкой, двухкомпонентной — линией, а трехкомпонентной — уже плоскостью. Полное графическое представление фазовых соотношений у систем с четырьмя и большим числом компонентов практически лишается наглядности. По этой причине при физико-химическом анализе многокомпонентных систем приходится прибегать либо к аналитическим описаниям их поведения, либо к отображению отдельных разрезов, либо к рассмотрению упрощенных соотношений, выбирая главные факторы, влияющие на изменение гетерогенных многокомпонентных систем.

Одним из наиболее удобных, «упрощенных» способов анализа химизма таких систем является метод коэффициентов равновесного распределения компонентов между двумя сосуществующими фазами или их сочетаниями. Ранее нами (Э. Н. Елисеев, 1971) проводился подробный вариационный анализ изменения этой константы ( $K_c$ ) в зависимости от изменений температуры и давления в кристаллизующейся системе. Рассматривалось поведение множеств коэффициентов равновесного распределения в связи с изменениями параметров состояния многокомпонентной системы. При этом вариации величины коэффициента равновесного распределения в зависимости от  $T$  и  $P$  прослеживались как топологически (с помощью ди-

аграмм, в том числе состав—свойство), так и метрически (путем вычисления уравнений соотношений  $K$ ,  $T$  и  $P$ , а также соотношений молекулярных количеств компонентов —  $M_{RO}$  — в зависимости от  $T$  и  $P$ ).

В экспериментальных исследованиях ныне достижимы высокие параметры температуры и давления. Большое число результатов по кристаллизации сложных многокомпонентных систем в условиях разных значений давления и температуры требует их обобщения в виде наглядной модели. По числу компонентов, рассматриваемых в модели, выделяются: а) однокомпонентные (элементарные), б) двухкомпонентные, в) трехкомпонентные, г) четырех- и многокомпонентные в а р и а ц и о н н ы е ф и з и к о - х и м и ч е с к и е д и а г р а м м ы.

### ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ — ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ — ВАРИАЦИОННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

Элементом вариаций в составе многокомпонентной системы является вариация одного компонента. Изменение состава фаз в такой системе отражает вариации многих компонентов. Методически правильно вначале рассматривать вариационную диаграмму одного компонента в зависимости от температуры и давления в системе, а затем, сопоставляя элементарные вариационные диаграммы отдельных компонентов, создавать вариационные диаграммы двух-, трех- и большего числа компонентов.

Учитывая основополагающее значение вариационной диаграммы одного компонента от  $T$  и  $P$ , такая диаграмма названа нами элементарной вариационной физико-химической. Такая диаграмма по своему содержанию является диаграммой температура—давление—концентрация компонента, поскольку в более ранней работе (Э. Н. Елисеев, 1971) было показано, что существует строгая аналитическая зависимость величины коэффициента равновесного распределения компонента ( $K$ ) от температуры кристаллизации, которая для многокомпонентных систем (например, для расплавов базальтового состава) на диаграмме  $\ln K - 1/T$  имеет вид прямой линии (в условиях постоянства давления в серии опытов по кристаллизации расплавов). Изменение давления в кристаллизующейся системе приводит к изменению угла наклона линии коэффициентов равновесного распределения компонента. Угол наклона линии множества коэффициентов распределения на элементарной вариационной физико-химической диаграмме имеет физический смысл энтальпии плавления компонента, распределение которого между сосуществующими фазами мы рассматриваем.

Установленная нами на примере базальтовых расплавов (см. цитированную выше работу) строгая линейная корреляция между коэффициентами уравнений, выражающих функциональную зависимость  $K_{RO}$  и  $M_{RO}$  (коэффициентов равновесного распределения и молярной концентрацией того же окисла) от температуры, свидетельствует о том, что молярная концентрация компонента ( $M_{RO}$ ) является такой же равноправной константой равновесия при кристаллизации базальтовых расплавов, как и коэффициент равновесного распределения ( $K$ ). Концентрация окислов в жидких и твердых фракциях (а также в отдельных фазах) изменяется в зависимости от температуры и давления так же, как и коэффициент равновесного распределения.

Изменение  $K_{RO}$  и  $M_{RO}$  от  $T$  и  $P$  в многокомпонентных системах может быть охарактеризовано в виде пучковой диаграммы — связанного множества лучей, каждый луч которого характеризует изобарическую зависимость  $K_{RO}$  (или  $M_{RO}$ ) от изменяющейся температуры. В случае расходящегося пучка лучей такая диаграмма может быть математически охарактеризована как центрированные волны разрежения, а в случае уменьшения различий в составе продуктов кристаллиза-

ции при понижении температуры — как центрированные волны сжатия.

Дифференциация состава многокомпонентного расплава может происходить только в случае проявления центрированных волн расширения (при понижении температуры). При наличии волн сжатия будет происходить гомогенизация расплава, а не его дифференциация.

В условиях экспериментов А. Э. Рингвуда и Д. Х. Грина (1968) соотношение  $K$ ,  $T$  и  $P$  в базальтовых расплавах характеризуется, как было показано на основании вариационного обобщения данных экспериментов этих исследователей, как центрированные волны сжатия — с понижением температуры происходит уменьшение различий в составе продуктов кристаллизации (в твердых фракционатах). Таким образом, в условиях опытов с базальтовыми расплавами, проведенных Д. Х. Грином и А. Э. Рингвудом (при температурах 1420—1220°), понижение температуры стирает различия в химизме твердых фракционатов, которые образуются при разных давлениях. Если экстраполировать изобарические лучи коэффициентов равновесного распределения, то они пересекутся в точке — в «центре связанного множества» коэффициентов равновесного распределения. При температуре этого «центра связанного множества» — точке пересечения изобарических лучей — около 1170° для базальтового расплава (Э. Н. Елисеев, 1971, рис. 18) при любом давлении — 9, 13,5 или 18 кбар — состав продукта кристаллизации — твердый и жидкий фракционаты — имеет одни и те же величины коэффициентов равновесного распределения окислов. Такая картина наблюдается на вариационных физико-химических диаграммах каждого окисла. Из этого следует, что дифференциация базальтового расплава (состава, который использовали в своих опытах Д. Х. Грин и А. Э. Рингвуд) может протекать под влиянием градиента давления при температурах ниже этой точки диаграммы — ниже 1166°. При исследовании состава фракционатов при более низких температурах (чем 1166°) в условиях разных давлений можно получить экспериментальные данные о процессах дифференциации силикатных расплавов, что не было выполнено Д. Х. Грином и А. Э. Рингвудом из-за слишком высоких температур проведения экспериментов.

В интервале температур, близком к 1170°, в природных условиях формируются магмы — силикатные расплавы основного состава.

На вариационных физико-химических диаграммах устанавливается строго линейная (а следовательно, и однозначная) зависимость коэффициента равновесного распределения от величины, обратной абсолютной температуре ( $1/T$ ). Таким образом, для каждого компонента в отдельности  $K_{RO}$  и  $M_{RO}$  функционально зависят от условий проведения экспериментов ( $T$  и  $P$ ). Отсюда следует, что в этом приближении распределение любого компонента между жидкими и твердыми фракционатами (и между фазами) базальтового расплава не зависит от присутствия в нем других компонентов. Именно в этом и заключается физический смысл понятия «независимый компонент».

### ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ВАРИАЦИОННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

Вариации в составе сложной — многокомпонентной — системы могут быть формально расчленены на вариации в содержании отдельных компонентов. И наоборот, вариации в составе более сложных систем могут быть представлены в виде суммы элементарных вариаций (вариаций отдельных компонентов). Такое сложение двух элементарных вариационных физико-химических диаграмм изображено на рис. 1.

Рассмотрены четыре случая:  $I$  — концентрации компонентов  $A$  и  $B$  с падением температуры (т. е. при увеличении параметра  $1/T^\circ$ ,  $K$ ) растут;

*II* — с падением температуры концентрации компонентов падают; *III* и *IV* случаи — тенденции изменения концентраций у компонентов противоположные. Стрелками отмечены направления изменения концентраций компонентов при падении температуры. Это направление приобретает исключительно важное значение при сопоставлении концентраций двух

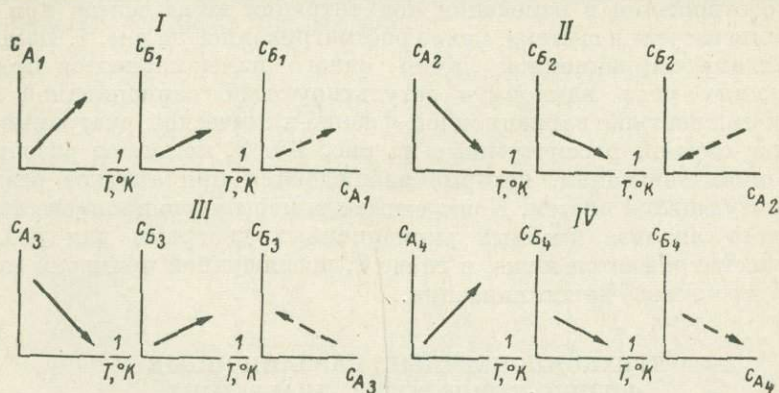


Рис. 1. Векторное сложение двух элементарных вариационных физико-химических диаграмм « $c_A - 1/T$ » и « $c_B - 1/T$ ».

Двухкомпонентная вариационная физико-химическая диаграмма типа « $c_A - c_B$ » представляет собой результирующую векторного сложения.

компонентов, т. е. на двухкомпонентных вариационных физико-химических диаграммах —  $c_A - c_B$ . Масштаб переменных на двухкомпонентных вариационных диаграммах должен быть таким же, как и на элементарной — однокомпонентной (для сохранения подобия с физической природой процесса распределения компонентов в кристаллизующихся системах).

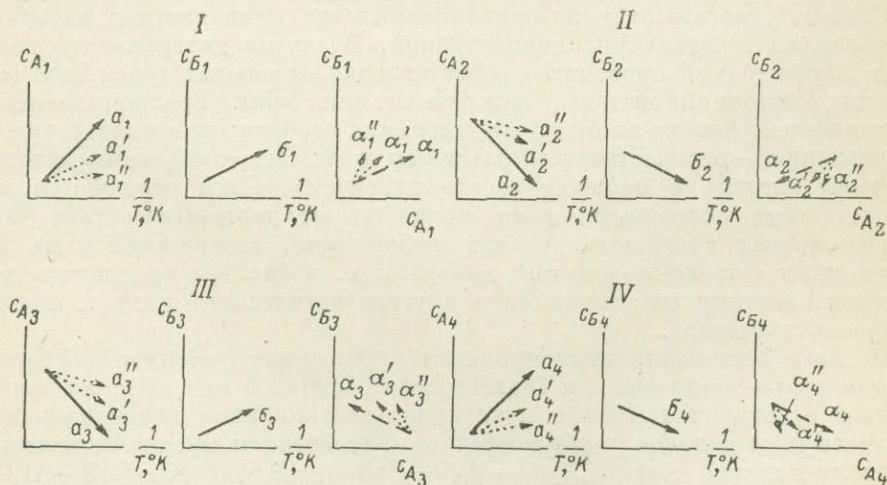


Рис. 2. Примеры (*I—IV*) векторного сложения двух элементарных вариационных физико-химических диаграмм.

Случаи *I* и *II*, а также *III* и *IV* обнаруживают аналогичные тенденции в соотношениях двух компонентов (рис. 1), однако направлены пунктирные линии в разные стороны. Если в случае *I* оба компонента растут, то в случае *II* по мере понижения температуры в системе концентрации обоих компонентов падают. Корреляция между компонентами *A* и *B* в случае *I* и *II* (а также в случаях *III* и *IV*) подобна, но указанное стрелкой направление падения температуры обнаруживает в сравниваемых

случаях противоположные тенденции в изменении концентраций компонентов.

Увеличение (или уменьшение) с температурой концентрации одного из компонентов и положение вариационной линии на двухкомпонентной диаграмме показано на рис. 2. За основу взяты те же четыре случая различных соотношений в изменении концентраций компонентов при понижении температуры в системе, какие рассматривались на рис. 1. Изменение угла наклона вариационной линии одного из компонентов приводит к изменению угла наклона и результирующей вариационной линии на двухкомпонентной вариационной физико-химической диаграмме. Теоретические случаи, рассмотренные на рис. 1 и 2, помогают разобраться в изменениях тенденций, которые наблюдаются при анализе реальных кристаллизующихся систем. Конкретные примеры вариационного физико-химического анализа двойных вариационных диаграмм для реальных систем рассматриваются ниже, в главе 7, посвященной примерам моделирования процессов кристаллизации.

### ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВАРИАЦИОННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

Сопоставление трех элементарных вариационных диаграмм для окислов *A*, *B* и *C* приводит к тройной диаграмме-модели. Такую вариационную диаграмму можно изображать на треугольнике концентраций. Из рис. 3 видно, что любое направление вариационной линии процесса кристаллизации (пути процесса) может быть синтезировано из трех исходных направлений изменения концентрации каждого компонента. Достаточно, чтобы изменилась «скорость» накопления компонента от температуры (градиент концентрации от температуры) и как следствие — направление пути кристаллизации на трехкомпонентной вариационной диаграмме.

Следует отметить отличия вариационных трехкомпонентных диаграмм от диаграмм треугольника концентраций. В случае диаграмм треугольника концентраций проводится сопоставление отдельных точек для конкретных состояний системы, подсистемы или фазы. Трехкомпонентная вариационная физико-химическая диаграмма отображает в виде линии — направления — множество фигуративных точек состояний, через которые проходит система в процессе своего изменения. Этим отличаются все вариационные диаграммы-модели процессов от диаграмм состава (концентрационных диаграмм). Анализ информации, содержащейся на вариационных физико-химических диаграммах, позволяет проследить ход процесса, поэтому эта информация другого логического уровня, чем на диаграммах состава.

В главе 7 на конкретных примерах рассматриваются пути дифференциации кварц-диоритового и базальтового расплавов при высоких температурах и давлениях. Разные пути кристаллизационной дифференциации силикатных расплавов разбираются с привлечением трехкомпонентных диаграмм-моделей состава  $\text{CaO—MgO—FeO}$  и  $(\text{Mg, Fe})\text{O—CaO—Al}_2\text{O}_3$ .

### ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ-МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Без достаточно наглядных диаграмм-моделей затруднен анализ путей кристаллизации и дифференциации многокомпонентных систем. Приведенная в работах Н. А. Елисеева (1956, 1961) проекция тетраэдра, основными элементами которого являются  $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , позволяет анализировать изменения в составе кристаллизующихся многокомпонентных силикатных систем.

Принцип составления четырехкомпонентной диаграммы как проекции на плоскость правильного тетраэдра, предложенный Е. С. Федоровым (о роли Е. С. Федорова в развитии геометрических представлений в физико-химическом анализе подробно говорится во «Введении» к настоящей работе), рекомендован В. А. Николаевым (1947) для сопоставления результатов химических анализов горных пород.

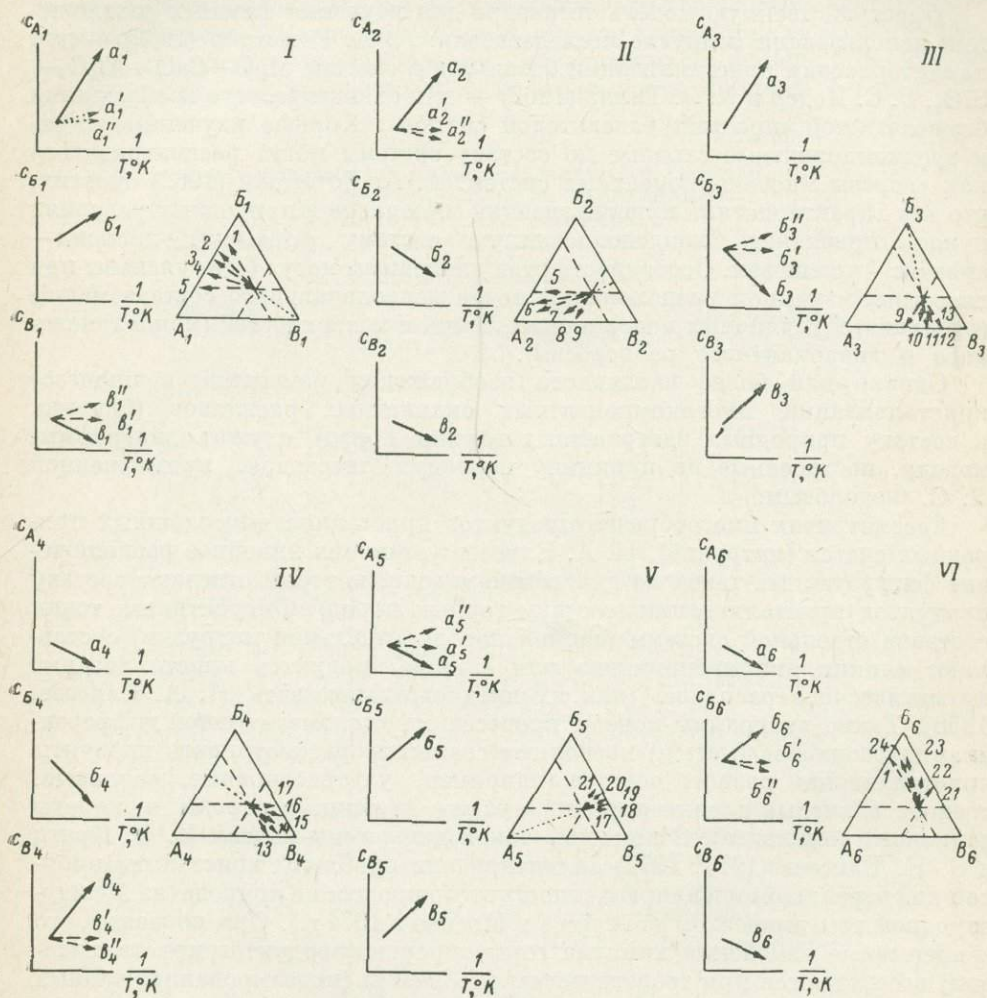


Рис. 3. Примеры (I—VI) векторного сложения трех элементарных вариационных физико-химических диаграмм.

Предпосылками для успешного и более полного анализа процессов кристаллизационной дифференциации многокомпонентных систем служат существующие в этих системах взаимосвязи между переменными, которые позволяют создать более простые диаграммы-модели хода процесса кристаллизации, учитывающие ограничения в протекании процесса. Ограничения процесса служат: однотипность окислов, образующих изоморфные ряды (Заварицкий, Соболев, 1961; Бережной, 1970); особая роль щелочей в магме (Юржинский, 1946); однозначное соответствие термодинамических условий кристаллизации и концентраций главных окислов в продуктах кристаллизации (Э. Н. Елисеев, 1971); результаты экспериментов с силикатными расплавами (Г. С. Йодер, К. Э. Тилли, А. Э. Рингвуд, Д. Х. Грин, Т. Х. Грин и др.). Учет указанных выше предпосылок приводит к сокращениям виртуальных компонентов в рассматриваемых много-

компонентных системах и к возможности наглядного изображения изменений в составе продуктов кристаллизации многокомпонентных систем.

Диаграмма-модель хода процесса кристаллизационной дифференциации силикатных расплавов применялась автором (Э. Н. Елисеев, 1961) для наглядного изображения диаграмм плавкости в системе  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Пространственную модель тетраэдра для изучения фазовых соотношений использовали и другие исследователи: А. А. Ротштейн (1962) — для характеристики кристаллизации базальтов в системе  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , Г. С. Йодер и К. Э. Тилли (1962) — для схематического изображения безжелезистой «простой» базальтовой системы. Хорошо изученные двух- и трехкомпонентные сходные по составу системы могут рассматриваться как разрезы многокомпонентных систем. А. А. Ротштейн (1962) отметил, что для характеристики кристаллизации минералов в природных условиях нужно привлекать конденсированную систему форстерит—диопсид—анортит—кремнезем. Особенности этой диаграммы могут быть выяснены при известном взаимном расположении точек первоначального состава магмы (расплава) и различных пограничных линий и поверхностей (моновариантного и дивариантного равновесия).

Однако для более наглядного изображения изменений в процессе кристаллизации многокомпонентных силикатных расплавов (близких к составу природных изверженных горных пород) служат диаграммы-модели, построенные по принципу проекции тетраэдра, предложенной Е. С. Федоровым.

Рассматривая многообразие продуктов кристаллизации сложных природных систем (интрузий), Н. А. Елисеев установил линейное расположение фигуративных точек на диаграмме-модели, которые отвечают составу продуктов кристаллизации (составу горных пород). Фигуративные точки составов отдельной системы (горной породы отдельной интрузии) составляют «линии дифференциации» или «линии продуктов кристаллизации магматического расплава» (как их предложил называть Н. А. Елисеев, 1956). Такие диаграммы-модели процесса кристаллизационной дифференциации расплавов (магмы) позволяют совместно рассматривать продукты кристаллизации разного состава (например, ультраосновные, основные, средние и кислые горные породы, а также глубинные породы и породы дайкового комплекса). С помощью такой диаграммы-модели К. О. Кратц и Э. Н. Елисеев (1971, 1972) анализировали проблемы кристаллизационной дифференциации и направленность этого процесса в природе (на Международном геохимическом конгрессе в Москве в 1971 г.). Они показали, что непрерывные изменения химизма горных пород (продуктов кристаллизации) воссоздаются при теоретическом обобщении (моделировании) данных о составе отдельных горных пород и фракционатов, составляющих их естественные сингенетические ряды. В отличие от традиционных сопоставлений образцов горных пород предложен метод сопоставления систем горных пород, образующихся из одного исходного расплава (магмы). С помощью диаграмм-моделей хода кристаллизационной дифференциации магмы, отмеченных выше, определяется положение пути — линии дифференциации системы на диаграмме, которая изменяет, как показано К. О. Кратцем и Э. Н. Елисеевым (1971), свое положение при смене давления в кристаллизующейся системе. Системный анализ химизма горных пород показал, что отдельная горная порода примерно одинакового состава может принадлежать одному из нескольких в и д о в базитов (судя по тенденции изменения их состава). С этих позиций предлагается детализировать петрографическую систематику базитов, среди которых различается только одна петрографическая группа «габбро-базальты», выделяя в ней ряд видов базитов.

Многокомпонентные системы-расплавы и продукты кристаллизации характеризуются многочисленными цифровыми данными об их составе,

которые сводятся в таблицы. Из таких данных никаких суждений о направлении протекания процессов составить нельзя. Нужно на основании этих сведений моделировать ход процесса. Удачной диаграммой-моделью процесса кристаллизационной дифференциации многокомпонентных силикатных расплавов является модель, только что описанная выше. По положению линий продуктов кристаллизации (как и в случае двух- и трехкомпонентных вариационных физико-химических диаграмм) на такой диаграмме-модели анализируются особенности тенденции изменения множества продуктов кристаллизации, образующихся из одной и той же системы в разных условиях ( $T$  и  $P$ ) протекания процесса.

Таблица 2

Условия образования жидких и твердых фракционатов из расплавов а) из базальтовых расплавов (А—В)

Давление $P$ , кбар	Температура, °С		
	Оливиновый толеит (А)	Оливиновый базальт (Б)	Щелочный оливиновый базальт (В)
9	1290 (3), 1250 (4) 1230 (5)		1220 (8)
13.5	1350 (6)	1310 (11)	1280 (9)
18	1400 (7)	1335 (12)	1310 (10)
27		1460 (13)	

Примечание. Цифры в скобках — обозначения точек, приведенных на рис. 4, 11—13 и 15.

Исходный состав расплавов. А — оливинового толеита:  $\text{SiO}_2$  — 46.95%,  $\text{TiO}_2$  — 2.02%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 13.10%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1.02%,  $\text{FeO}$  — 10.07%,  $\text{MnO}$  — 0.15%,  $\text{MgO}$  — 14.55%,  $\text{CaO}$  — 10.16%,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1.73%,  $\text{K}_2\text{O}$  — 0.08%. Б — оливинового базальта:  $\text{SiO}_2$  — 47.1%,  $\text{TiO}_2$  — 2.31%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 14.15%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0.42%,  $\text{FeO}$  — 10.64%,  $\text{MnO}$  — 0.16%,  $\text{MgO}$  — 12.71%,  $\text{CaO}$  — 9.86%,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2.21%,  $\text{K}_2\text{O}$  — 0.44%. В — щелочного оливинового базальта:  $\text{SiO}_2$  — 45.39%,  $\text{TiO}_2$  — 2.52%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 14.69%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1.87%,  $\text{FeO}$  — 12.42%,  $\text{MnO}$  — 0.18%,  $\text{MgO}$  — 10.37%,  $\text{CaO}$  — 9.14%,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2.62%,  $\text{K}_2\text{O}$  — 0.78%.

б) из кварц-диоритового расплава (Г)

Давление $P$ , кбар	Температура, °С
	Стекло из закаленного расплава
9	1200 (14), 1180 (15), 1160 (16)
13.5	1240 (17), 1220 (18), 1200 (19), 1180 (20), 1160 (21)

Примечание. Цифры в скобках — обозначение точек, приведенных на рис. 4, 14, 15.

Исходный состав кварц-диоритового расплава (Г):  $\text{SiO}_2$  — 62.2%,  $\text{TiO}_2$  — 1.1%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 17.3%,  $\text{FeO}$  — 6.2%,  $\text{MnO}$  — 0.1%,  $\text{MgO}$  — 2.4%,  $\text{CaO}$  — 5.2%,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 3.4%,  $\text{K}_2\text{O}$  — 2.3%.

Точки а—ж — экспериментальные жидкие фракционаты. Кристаллический остаток от жидких фракционатов, точки: з, и — габбро-анортозит; к, л — анортозит; м, н — плагиоклаз, кристаллизующийся из кварц-диоритового расплава. Фракционаты а—в, з, к, н — при 13.5 кбар, г—е, и, л, м — при 9 кбар, ж — при 1 бар.

На рис. 4 приводится часть диаграммы системы  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}—\text{CaO}—2\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ . По данным опытов А. Э. Рингвуда и Д. Х. Грина (1968), на рис. 4 нанесены точки составов жидких и твердых фракционатов базальтовых расплавов (табл. 2). Результаты опытов, проводившихся при одинаковом давлении, соединены «линиями продуктов кристаллизации расплава» (по терминологии Н. А. Елисеева). Направление изобарических линий, отмеченных стрелками, отвечает понижению температуры в кри-

сталлизирующихся системах. В условиях разного давления в кристаллизующихся системах, как отметили А. Э. Рингвуд и Д. Х. Грин (1968), возникают разные (то оливиновые, то пироксеновые) продукты кристаллизации базальтовых расплавов. На рис. 4 наглядно видны два естественных ряда продуктов кристаллизации таких расплавов. Один ряд исходит из точки состава оливина (при давлении 1 бар и 9 кбар), другой — при более высоких давлениях (13.5 и 18 кбар) — из точки состава ромбического пироксена. В условиях разного давления составы жидких фракционатов

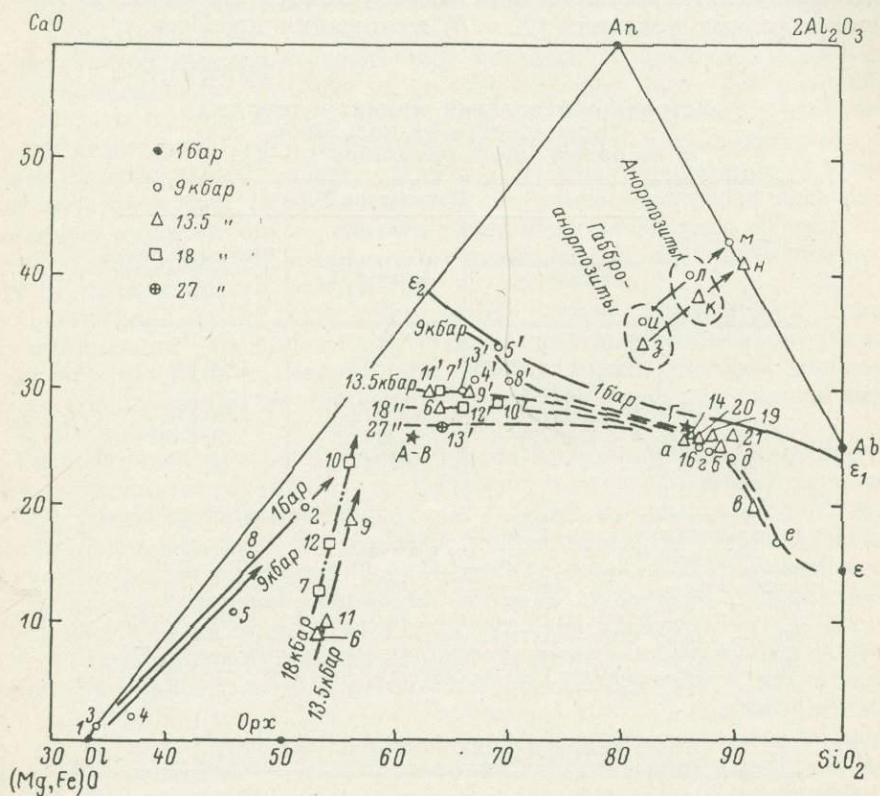


Рис. 4. Диаграмма-модель хода процесса кристаллизационной дифференциации системы  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}-\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Диаграмма составлена К. О. Кратцем и Э. Н. Елисеевым (1972) на основании данных опытов по кристаллизации базальтовых расплавов, выполненных А. Э. Рингвудом и Д. Х. Грином (1968). Условия проведения опытов и расфировка букв даны в табл. 2. На рис. 4, 13 и 15 цифрами без штриха обозначены составы твердых фракционатов, а цифрами со штрихом — жидкие фракционаты. Принятые обозначения фаз приведены в конце книги.

(остаточных систем — по терминологии Н. Л. Боуэна) попадают на линию пироксен-полевошпатового ликвидуса, которая, как показали К. О. Кратц и Э. Н. Елисеев (1972), в условиях кристаллизации в закрытой по отношению к глинозему системы смещается в менее глиноземистую область (см. рис. 4). Дальнейшая кристаллизация жидкого (остаточного) фракционата в условиях изобарической кристаллизации будет проходить вдоль отмеченных на рис. 4 линий ликвидуса. На рис. 4 показано положение изобарических линий ликвидуса для давлений 1 бар, 9, 13.5, 18 и 27 кбар.

В процессе кристаллизационной дифференциации основного расплава гаплогбазальтовой системы на рисунке намечается постепенный переход в гапдиоритовую систему (область точек 14, 16, 19). Если бы жидкие фракционаты не закаливались, а кристаллизовались еще при более низких температурах, этот постепенный переход был бы прослежен. Из рис. 4

видно, что при условии повышенного давления в кристаллизующихся гаплодиоритовых системах происходит возрастание растворимости кварца по сравнению с конденсированной системой диопсид—анортит—альбит. Увеличение растворимости кремнезема в диоритах и кварцевых диоритах при давлениях гораздо выше 2 бар приводит к существенному изгибу линии ликвидуса (область точек *b* и *e* на рис. 4).

К. О. Кратц и Э. Н. Елисеев (1972) рассмотрели средние составы изверженных горных пород земной коры и выявили тенденции их изменения, которые согласуются с описанными выше тенденциями изменения продуктов кристаллизации базальтовых расплавов в условиях разных давлений. Оливиновые породы возникают в условиях сравнительно низких давлений, пироксеновые — при повышенном давлении, а горные породы нормального ряда габбро (нориты) — диориты—граниты располагаются вдоль линии пироксен-плагноклазового ликвидуса в качестве продуктов эвтектической кристаллизации.

### МОДЕЛИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ НОРМАТИВНЫХ МИНЕРАЛОВ В СОСТАВЕ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Нормативные составы базитов и гипербазитов обычно очень близки к реальному минералогическому составу этих пород. Поэтому данные о содержании в них нормативных минералов могут быть использованы для выяснения особенностей соотношения минералов в различных горных породах. Метод вычисления нормативного содержания фаз в продуктах экспериментов также может способствовать расширению представлений о характере процессов, протекающих в системе.

Переход от рассмотрения соотношений окислов к соотношениям комбинаций окислов (составляющих нормативные минералы) представляет по сути дела переход к иному выбору «независимых компонентов». За компоненты принимаются уже не окислы, а «нормативные минералы», содержание которых в горных породах или в искусственных системах определяется путем расчетов общего валового состава продукта кристаллизации (горной породы). Такая замена одних компонентов (окислов) на другие (минералы — фазы) с точки зрения термодинамики ничем не ограничивается. Выше нами уже упоминались слова Р. Фейнмана, что термодинамика сложна потому, что каждое явление может быть описано многими способами и нет строгих критериев выбора независимых переменных, определяющих состояние системы. При описании состояния системы приходится оговариваться, какие независимые переменные нами выбраны.

В физико-химической литературе отсутствует достаточно четкое представление о выборе независимых компонентов. Сошдемся на замечания, сделанные по этому вопросу Ф. Тернером и Дж. Ферхугеном (1964). Как правило, указывают эти авторы, петрологи в качестве компонентов выбирают простые окислы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и т. д.), они также обычно используют названия минералов (например, альбит) для обозначения компонентов. По мнению Ф. Тернера и Дж. Ферхугена, термин «альбит» относится исключительно к твердой фазе с определенными физическими и кристаллографическими свойствами, которыми не обладает вещество после растворения в расплаве. Также, по их мнению, неудобно говорить о «компоненте  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ».

Отметив сложность представления понятия «компонент», следует напомнить, что в силикатном расплаве уже существуют определенные кремнекислородные тетраэдрические группы, которые составляют основную структуры вполне различных минералов. Согласно О. А. Есину (1973), в расплавленных силикатах существуют различные ансамбли кремнекислородных анионов: линейные цепи, тройные кольца (тримеры), изоли-

рованные кремнекислородные тетраэдры (мономеры) и т. д. В этих структурных единицах мы узнаем основы структуры цепочечных, кольцевых силикатов, ортосиликатов с изолированными кремнекислородными тетраэдрами и т. д. По этим причинам кажутся не такими уж нелепыми представления о компоненте «оливина», компоненте «альбита», компоненте «пироксена» и т. д. Модели, характеризующие соотношения нормативных минералов в исходном расплаве и в продуктах кристаллизации, могут показать направление пути кристаллизации. Такие модели, на наш взгляд, правомочны и потому, что они являются физико-химической моделью существующих — реальных в природе и в эксперименте реакций — процессов. Об этом же говорит подобие в строении кремнекислородных анионов

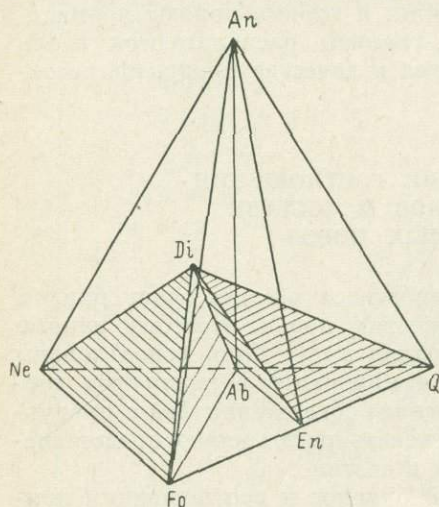


Рис. 5. Схематическое изображение соотношений двух моделей: системы анортит—нефелин—форстерит—кварц, подробно рассматриваемой на рис. 6 и 7, и «простой» безжелезистой системы Йодера и Тилли (1965), грани которой на схеме заштрихованы.

$2\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  показано на рис. 6. На диаграмме Йодера и Тилли рассматривается плагиоклаз только одного состава — альбит. Кальцийсодержащие плагиоклазы на такой диаграмме выпадают из поля зрения — остаются вне тетраэдра диопсид—форстерит—нефелин—кварц (рис. 6, б). Предложенная на рис. 6, а диаграмма системы анортит—нефелин—оливин—кварц имеет более важное значение, чем приведенная на рис. 6, б. Во-первых, в системе с полным рядом плагиоклазов (от анортита до альбита) могут быть рассмотрены изменения в химизме практически всех изверженных горных пород с учетом состава главного породообразующего минерала — плагиоклаза. Во-вторых, более четко можно разделить породообразующие минералы на группы легкоплавких и тугоплавких. Так, все темноволновые минералы + анортит могут относиться к тугоплавким в противоположность альбиту, нефелину или кварцу, составляющим «остаточную систему» кристаллизующихся расплавов (магм).

Диаграмма-модель системы анортит—нефелин—оливин—кварц (рис. 6, а) позволяет построить фигуративные точки составов продуктов кристаллизации (горных пород) по содержанию окислов, а по положению фигуративных точек состава можно судить и об относительном содержании нормативных минералов. При моделировании процессов кристаллизации силикатных систем желательно иметь оба вида диаграмм (рис. 5 и 6).

в расплаве и в твердых фазах, отмеченное выше.

Г. С. Йодер и К. Э. Тилли (1965) предложили использовать для характеристики «простой базальтовой системы» тетраэдрическую диаграмму диопсид—форстерит—нефелин—кварц. Компоненты этой упрощенной — безжелезистой — базальтовой системы представлены нормативными содержаниями главнейших фаз (минералов) базальтов. На наш взгляд, более полно состав изверженных горных пород (в том числе и базальтов) может быть представлен на диаграмме системы анортит—нефелин—форстерит—кварц. На рис. 5 отображены соотношения диаграммы Йодера и Тилли и диаграммы, рассматриваемой нами.

Система анортит—нефелин—форстерит—кварц является частью общей системы  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O—CaO—}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , рассмотренной на рис. 4. Положение этих двух систем на диаграмме-модели системы  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O—CaO—}$

Переход от исходных концентраций компонентов (в вес. %) к молекулярным количествам (при составлении диаграмм-моделей, приведенным на рис. 6) и далее к соотношениям комплексов компонентов (в виде нормативных содержаний минералов) — это путь перехода от переменных, выраженных в естественной форме, к комплексным переменным. Такой

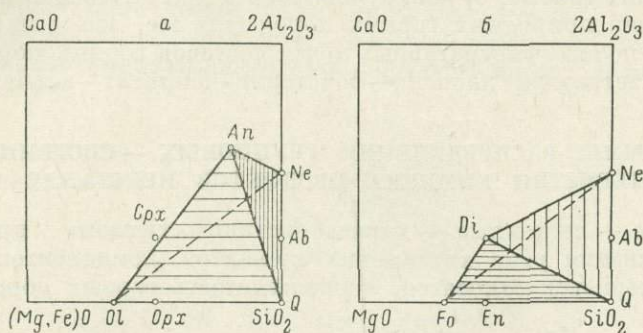


Рис. 6. Диаграмма-модель хода процесса кристаллизационной дифференциации системы  $(Mg, Fe)O-CaO-2Al_2O_3-SiO_2$ .

На диаграмме-модели сравнивается положение тех же частных систем, что и на рис. 5.

путь обобщения ряда переменных в комплексные рекомендован рассмотренной во второй части работы теорией подобия процессов. Изменение масштабов переменных (весовые % — молекулярные количества — комплексы молекулярных количеств) находится в соответствии с методами представления моделируемых переменных, рассмотренных в главе 5.

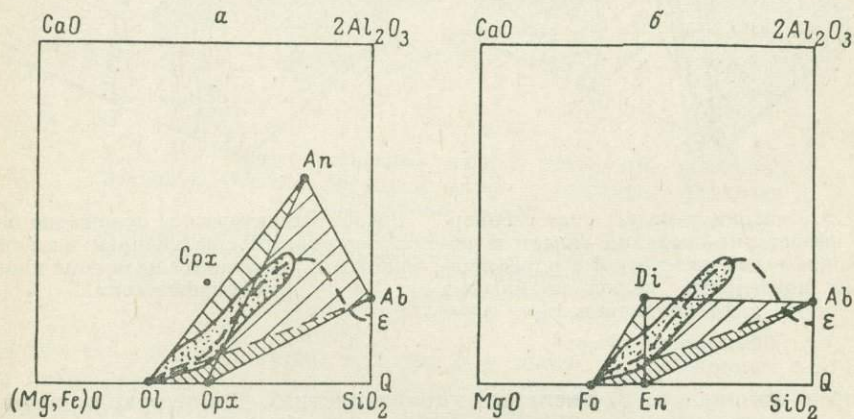


Рис. 7. Положение множеств фигуративных точек состава ультраосновных и основных горных пород (полоса, покрытая пунктиром) и пути кристаллизационной дифференциации магмы Мончегорского плутона (Кольский полуостров).

*a* — положение на диаграмме-модели системы оливин—анортит—альбит—ортопироксен; *б* — положение простой базальтовой системы Йодера—Тилли форстерит—энстатит—диопсид—альбит.

Диаграмма-модель хода процесса кристаллизационной дифференциации систем (рис. 6) может быть использована для интерпретации данных о составе совокупности (множества) продуктов кристаллизации. Основные и ультраосновные горные породы (базиты и гипербазиты) состоят из оливина, пироксена (ромбического и моноклинного) и плагиоклаза. На рис. 7 отмечен тот объем диаграммы-модели, который занимают фигуративные точки составов природных основных и ультраосновных горных пород.

На рис. 7, *a* представлена полоса (покрытая пунктиром) расположения фигуративных точек состава пород, а штрихом показана линия дифференциации магмы Мончегорского плутона (Н. А. Елисеев, 1956). Фигуративные точки базитов и гипербазитов лежат на рис. 7, *a* внутри тетраэдра оливин—ортопироксен—анортит—альбит. Несовершенство диаграммы Йодера и Тилли (рис. 6, *b*) обнаруживается и при нанесении на нее фигуративных точек природных горных пород (тех же, что и на рис. 7, *a*). На рис. 7, *b* полоса фигуративных точек составов горных пород выходит за пределы тетраэдра диопсид—форстерит—энстатит—альбит.

### ДИАГРАММЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВЫХ — СИСТЕМНЫХ — ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЗМА ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Групповые — системные — характеристики химизма представляют собой соотношения ряда химических элементов (компонентов). К числу таких характеристик относятся: а) железистость горных пород и темно-

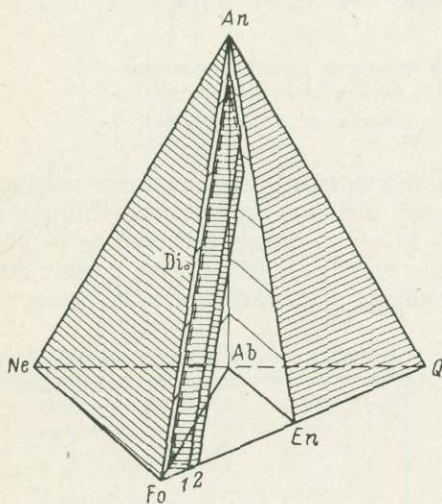


Рис. 8. Диаграмма-модель системы анортит—форстерит—нефелин—кварц и положение в ней плоскостей с определенными значениями величины индекса дифференциации.

Объяснения в тексте.

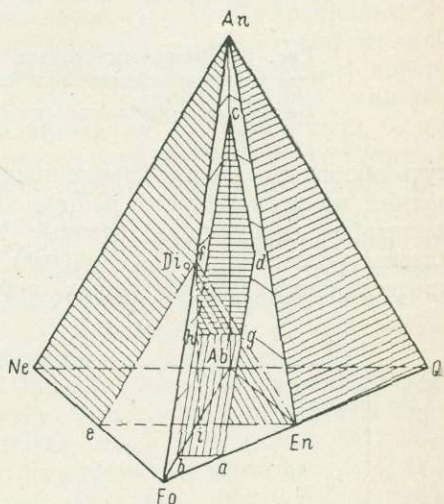


Рис. 9. Схематическое положение полей с постоянным содержанием оливина и равными значениями величины индекса дифференциации.

цветных минералов, б) числовые характеристики Вейджера, в) величина индекса дифференциации Торнтона и Таттла, характеризующая количество «остаточной» (легкоплавкой) системы Боуэна, и ряд других. Многие групповые характеристики имеют широкое распространение при анализе химизма изверженных горных пород. Менее известна величина индекса дифференциации, слагающаяся из суммы легкоплавких нормативных минералов — альбита, ортоклаза, нефелина, кварца (выражается она в весовых % суммы нормативных минералов). На рис. 8 изображена модель системы анортит—форстерит—нефелин—кварц. Плоскость энстатит—анортит—альбит является плоскостью насыщения горных пород кремнеземом: левее ее лежат фигуративные точки составов пород с нефелином, а правее — породы с кремнеземом в виде самостоятельной фазы. Плоскости 1 и 2 отражают составы пород с определенным содержанием «остаточной системы». Плоскость 1 отвечает породам с 11% индекса дифференциации, а плоскость 2 — с 14%. Одинаковым значением величины индекса дифференциации обладают плоскости, параллельные ребрам общего

тетраэдра: а) анортит—форстерит и б) кварц—нефелин. На рис. 8 плоскости 1 и 2 ограничены условием полного отсутствия в породах нефелина и кварца (состав пород при таких условиях попадает в пределы малого тетраэдра форстерит—энстатит—альбит—анортит). На этом рисунке плоскости 1 и 2 изображают всевозможные сочетания минералов, которые отвечают составам оливиновых базальтов и троктолитов (плоскость 1) и толеитовым оливиновым базальтам (плоскость 2).

В случае рассмотрения совокупностей пород с постоянным содержанием оливина фигуративные точки образуют на рис. 9 плоскость, парал-

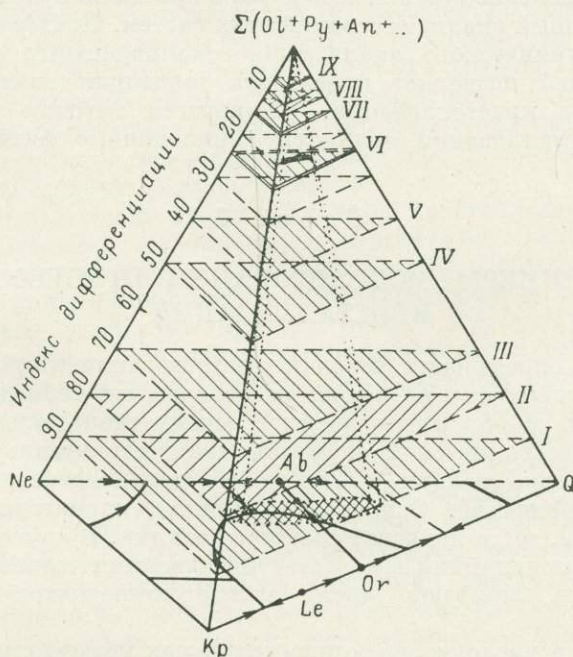


Рис. 10. Пространственная модель диаграммы изменения величины индекса дифференциации в различных изверженных горных породах.

В плоскости базальтов (VI) зачерчено поле, в которое попадают фигуративные точки состава природных базальтов. Это поле спроектировано на основание модели — на плоскость нефелин—калиофилит—кварц. Проекция составов базальтов попадает в «строгое углубление Боуэна», ооконтуренное пунктиром.

дельную плоскости диопсид — точка *e* — энстатит. В породах с постоянным содержанием оливина и равным значением величины индекса дифференциации положение точек состава определяется путем нахождения следа пересечения двух плоскостей — плоскости *abcd* с плоскостью *efEn*. Оливинсодержащие породы (с одинаковым индексом дифференциации) лежат в пределах площади *abhg*, безоливиновые — на линии *hg*, тогда как безоливиновые пироксен-плаггиоклазовые — в пределах трапеции *hcdg* (рис. 9).

Как отмечалось выше, весовое содержание нормативных минералов, входящих в систему кремнезем—нефелин—калиофилит, составляет важный петрохимический критерий, характеризующий дифференциацию лейкократовой составляющей изверженных горных пород. Отметим, что железистость этих пород представляет количественную характеристику другой части пород — темноцветных (фемических) минералов (оливина, пироксенов и т. д.). На рис. 10 приводится предложенная нами модель изменения величины индекса дифференциации. На рис. 10 в поле нефелин—калиофилит—кварц ооконтурен участок, соответствующий составу

(проекция на эту плоскость) базальтов. Параллельно основанию заштрихованы плоскости с равными значениями величины индекса дифференциации: *I* — щелочных гранитов, *II* — гранитов, *III* — гранодиоритов, *IV* — диоритов, *V* — андезитов, *VI* — базальтов, *VII* — базит-гипербазитовой интрузии Норильск 1, *VIII* — интрузий Печенги, *IX* — Мончегорского плутона.

На основании анализа групповых характеристик состава продуктов кристаллизации может быть создана модель эволюции кристаллизующейся системы. Однако без достаточно точных и наглядных диаграмм, характеризующих распределение компонентов и фаз в кристаллизующихся системах, невозможен полный анализ состояний этих систем. Представление результатов физико-химического анализа многокомпонентных систем в виде диаграмм-моделей позволяет проследить тенденции изменения состава ряда продуктов кристаллизации. Важнейшим методом моделирования процессов кристаллизации являются вариационные физико-химические диаграммы.

## Глава 7

### ПРИМЕРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Все методы определения условий существования химических состояний системы базируются на основных положениях термодинамики и отличаются лишь выбором независимой химической переменной: «Одно из направлений химической термодинамики характеризуется выбором степени протекания реакции (в закрытой системе) в качестве независимой химической переменной. Основной величиной, характеризующей химические процессы, тогда является сродство реакций. В другом направлении химической термодинамики в качестве независимых переменных химического процесса выбирают числа молей компонентов» (Кричевский, 1970, с. 338).

Важная роль числа молей компонентов как независимых химических переменных заключается в том, что в основу термодинамического изучения кладется не реакция, а участвующие в реакции вещества. И. Р. Кричевский подчеркивает, что это дает возможность расчленить общий термодинамический эффект химического процесса на отдельные термодинамические эффекты, вызываемые изменением содержания в системе каждого компонента. Следовательно, при физико-химическом изучении кристаллизующихся систем необходимо исходить из анализа распределения в системе каждого компонента в отдельности. Например, эффект растворимости отдельного компонента в системе прослеживается с помощью элементарной (однокомпонентной) вариационной физико-химической диаграммы. Взаимосвязь растворимостей компонентов в многокомпонентной системе отражают двух-, трех- и четырехкомпонентные вариационные физико-химические диаграммы.

При рассмотрении отдельных примеров моделирования процессов кристаллизации ставится основная цель — показать те ограничения, которые существуют в процессе распределения компонентов в многокомпонентных системах.

Ограничение числа независимых переменных при протекании процессов кристаллизации в многокомпонентных системах приводит к тому, что распределение каждого компонента в отдельности в такой системе находится в линейной (однозначной) зависимости от параметров ее состояния (температуры и давления).

Ограничение числа переменных, определяющих состояние природных многокомпонентных систем в процессе протекания в них кристаллизации, рассматривалось ранее (Э. Н. Елисеев, 1967, с. 174, 175; 1971, с. 25, 26).

При этом отмечалось, что от минералогического правила фаз Гольдшмидта правило фаз Коржинского отличается числом переменных, определяющих состояние равновесия в рассматриваемых системах: «Д. С. Коржинскому впервые удалось сократить число переменных, определяющих состояние равновесия природных систем. Ему же принадлежит приоритет применения правила фаз Гиббса к природным открытым системам» (Э. Н. Елисеев, 1967, с. 175). Кроме того, упоминалась забытая теорема Дюгема, обнаруженная в 1949 г. Дж. Ферхугеном, согласно которой закрытая система не может иметь более двух степеней свободы.

Нами (Э. Н. Елисеев, 1967, с. 175, 176) рассматривались связи между переменными, которые понижают число степеней свободы, определяющих состояние кристаллизующейся системы. В другой работе (Э. Н. Елисеев, 1971, с. 95—99) было показано, что сокращение числа степеней свободы при кристаллизации многокомпонентных систем происходит из-за взаимосвязанности (взаимности— по терминологии Онзагера) нескольких физических и химических процессов, одновременно совершающихся в кристаллизующейся системе.

С позиций физической химии процессов кристаллизации важен вид и характер уравнений, связывающих переменные кристаллизующихся систем. Как показано в первой части настоящей работы, вид уравнения должен отражать физическую природу рассматриваемого процесса. Таким условиям отвечает уравнение Шредера, подробно рассмотренное во «Введении». Логарифмика Шредера предопределяет выбор переменных и их масштаб, которые находят свое отражение в моделях процессов кристаллизации и распределения компонентов в продуктах кристаллизации.

Приведенные ниже примеры анализа процессов кристаллизации иллюстрируют преимущества вариационных методов обобщения отдельных данных, приводимых исследователями в виде таблиц — химических анализов различных продуктов кристаллизации. Обобщение этих данных с помощью вариационных физико-химических диаграмм значительно упрощает анализ и выявляет общие тенденции изменения химизма продуктов кристаллизации, которые часто представлены фазами переменного состава. И как следствие, отпадает необходимость в большом числе экспериментов, которые обычно нужны для подтверждения правильности сделанных выводов. Точность проведенных экспериментов следует уже из попадания результатов отдельных экспериментов на траекторию изменения концентрации окисла в данной серии опытов (например, при условии изобарической кристаллизации).

Методика вариационного обобщения химизма продуктов кристаллизации, полученных при разных условиях проведения опытов, становится понятной при рассмотрении следующих примеров кристаллизации многокомпонентных силикатных расплавов, исходный состав которых соответствовал: а) базальтовым расплавам, б) конденсированной системе форстерит—диоксид—кремнезем, в) риодацитовому расплаву.

#### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

А. Э. Рингвуд и Д. Х. Грин (1968) приводят результаты опытов по кристаллизации базальтовых расплавов. Результаты этих экспериментов подробно рассматривались нами ранее (Э. Н. Елисеев, 1971). По данным о составе продуктов кристаллизации базальтовых расплавов нами были вычислены значения коэффициентов равновесного распределения между сосуществующими твердыми и жидкими фракциями, а также между сосуществующими твердыми и жидкой фазами кристаллизующихся базальтовых систем. Было установлено, что при постоянном давлении наблюдается линейная (или квазилинейная) зависимость величины коэффициента равновесного распределения от обратной абсолютной температуры, при

которой кристаллизовались фракционаты или фазы. Аналогичная зависимость установлена нами между концентрацией главнейших окислов и температурой кристаллизации системы. Изменение давления в базальтовой системе приводит к тому, что меняется порядок выделения твердых фаз. При сравнительно низких давлениях первым кристаллизуется оливин, тогда как при давлениях выше 11 кбар из того же исходного расплава кристаллизуется пироксен.

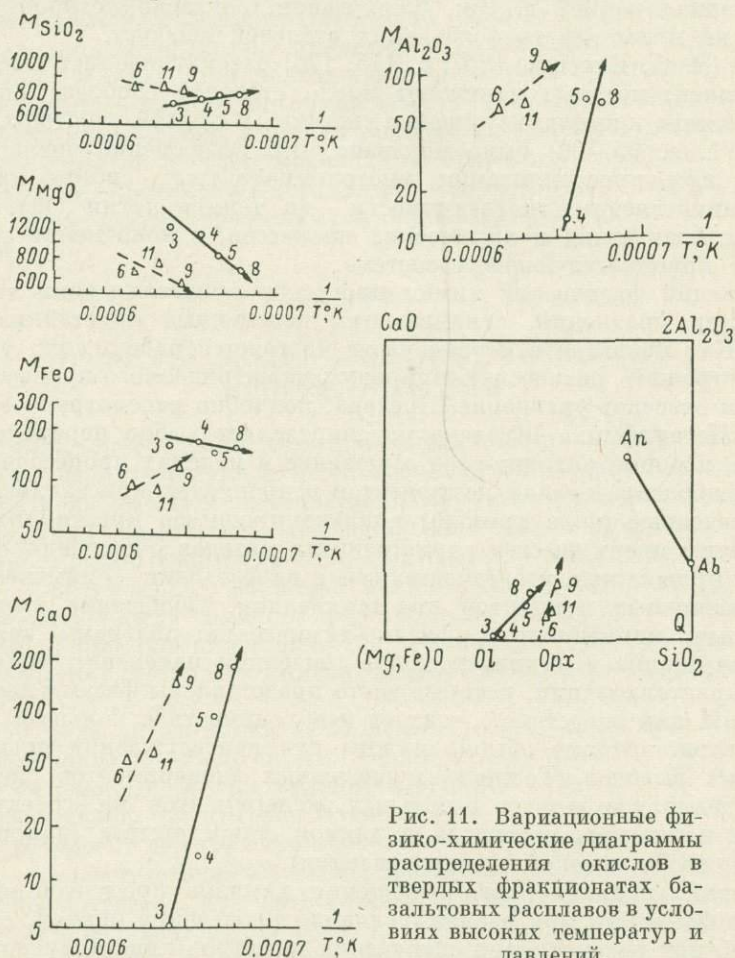


Рис. 11. Вариационные физико-химические диаграммы распределения окислов в твердых фракционатах базальтовых расплавов в условиях высоких температур и давлений.

Составлено по тем же экспериментальным данным А. Э. Рингвуда и Д. Х. Грина, что и рис. 4. Векторное сложение пяти элементарных вариационных физико-химических диаграмм (окислов кремния, магния, железа, кальция и алюминия) приводит к результирующей траектории — пути процесса кристаллизационной дифференциации, отображенной на диаграмме-модели системы  $(Mg, Fe)O-CaO-2Al_2O_3-SiO_2$  (см. рис. 4 и табл. 2).

Элементарные вариационные физико-химические диаграммы. Такие диаграммы концентрации окислов в твердых фракционатах при различных температурах и давлениях приводятся в левой части рис. 11. Сплошной линией отмечена тенденция изменения состава твердого фракционата при кристаллизации базальтового расплава и давлении в 9 кбар, когда образуются оливиновые продукты кристаллизации, штриховой линией — тенденция изменения состава твердого фракционата при давлении 13.5 кбар с образованием ромбического пироксена. Стрелкой отмечено направление понижения температуры. Резкие различия в тенденции изменения концентраций всех рассмотренных на рис. 11 окислов приводят к различиям и комбинаций окислов, что

видно на диаграмме-модели, изображенной в правой части рисунка в виде квадратной проекции тетраэдра (см. также рис. 4). Эта диаграмма-модель хода кристаллизационной дифференциации базальтового расплава более подробно рассматривалась выше (см. гл. 6).

Двухкомпонентные вариационные физико-химические диаграммы. На рис. 12 приводятся вариационные диаграммы с разным числом компонентов для тех же продуктов кристаллизации базальтовых расплавов, что и на рис. 11.

В результате сопоставлений вариационных физико-химических диаграмм, приведенных на рис. 12, обнаруживается их сходство — подобие диаграмм с разным числом рассматриваемых компонентов: *a*, *b*, *в* — двухкомпонентных, *г* — диаграмм сопоставления комплексной величины железистости с другой переменной — концентрацией кремнезема, *д* — трехкомпонентной, *е* — четырехкомпонентной диаграммой-моделью того же процесса кристаллизации. На всех этих вариационных физико-химических диаграммах в резком контрасте находятся результаты по фракционированию силикатного расплава при давлении 9 кбар и 13.5—18 кбар. Так, по мере понижения температуры при 9 кбар происходит увеличение концентрации окислов железа, алюминия, кальция при увеличении кремнезема; при 13.5—18 кбарах при понижении температуры увеличение концентрации этих окислов происходит, наоборот, на фоне понижения концентрации кремнезема. Аналогичная картина (но зеркально отраженная) свойственна и двухкомпонентной вариационной диаграмме концентрации окиси магния — концентрация кремнезема (рис. 12, *a*).

Из рассмотрения рис. 12 следует, что низкие давления при кристаллизационной дифференциации базальтового расплава приводят к образованию продуктов нормального ряда — от основных к кислым, тогда как высокие давления изменяют направленность процесса и способствуют образованию щелочных горных пород.

Вариационные диаграммы, приведенные на рис. 12, представляют наглядный пример изображения физически подобных процессов (распределения компонентов и их сочетаний) на диаграммах, которые не имеют геометрического подобия (см. соответствующий раздел в главе 4).

Сопоставление диаграмм *a*, *b*, *в* (рис. 12) свидетельствует о подобии в распределении отдельных компонентов в продуктах кристаллизации базальтовых расплавов. Из всего упомянутого вытекает требование подобного аналитического описания распределения этих элементов в зависимости от параметров состояния кристаллизующейся системы (температуры и давления). Подобными являются и элементарные (однокомпонентные) вариационные физико-химические диаграммы распределения окислов в твердых фракционатах базальтовых расплавов, кристаллизующихся в условиях разных давлений (рис. 11).

Трех- и четырехкомпонентные вариационные диаграммы. С помощью рис. 12, *д* и 12, *е* может быть объяснено подобие физических процессов при отсутствии геометрического подобия (четвертое дополнительное условие теории подобия, см. главу 4). Трехкомпонентная диаграмма не имеет геометрического подобия с четырехкомпонентной, но сравнение рис. 12, *д* и рис. 12, *е* свидетельствует о подобии распределения на них фигуративных точек продуктов кристаллизации. В теории подобия говорится, что процессы, протекающие в геометрически не подобных системах, характеризуясь в сходственных точках пространства подобными изменениями параметров процесса, могут быть физически подобными. В главе 4 отмечалось, что за сходственные точки пространства представления процессов могут быть приняты элементы симметрии этих пространств. Такими элементами симметрии на рис. 12, *д* и рис. 12, *е* являются фигуративные точки исходного состава базальтового расплава (точка *I*). Соответствующие преобразования приводят к совмещению изобарических линий твердых фракционатов (при давле-

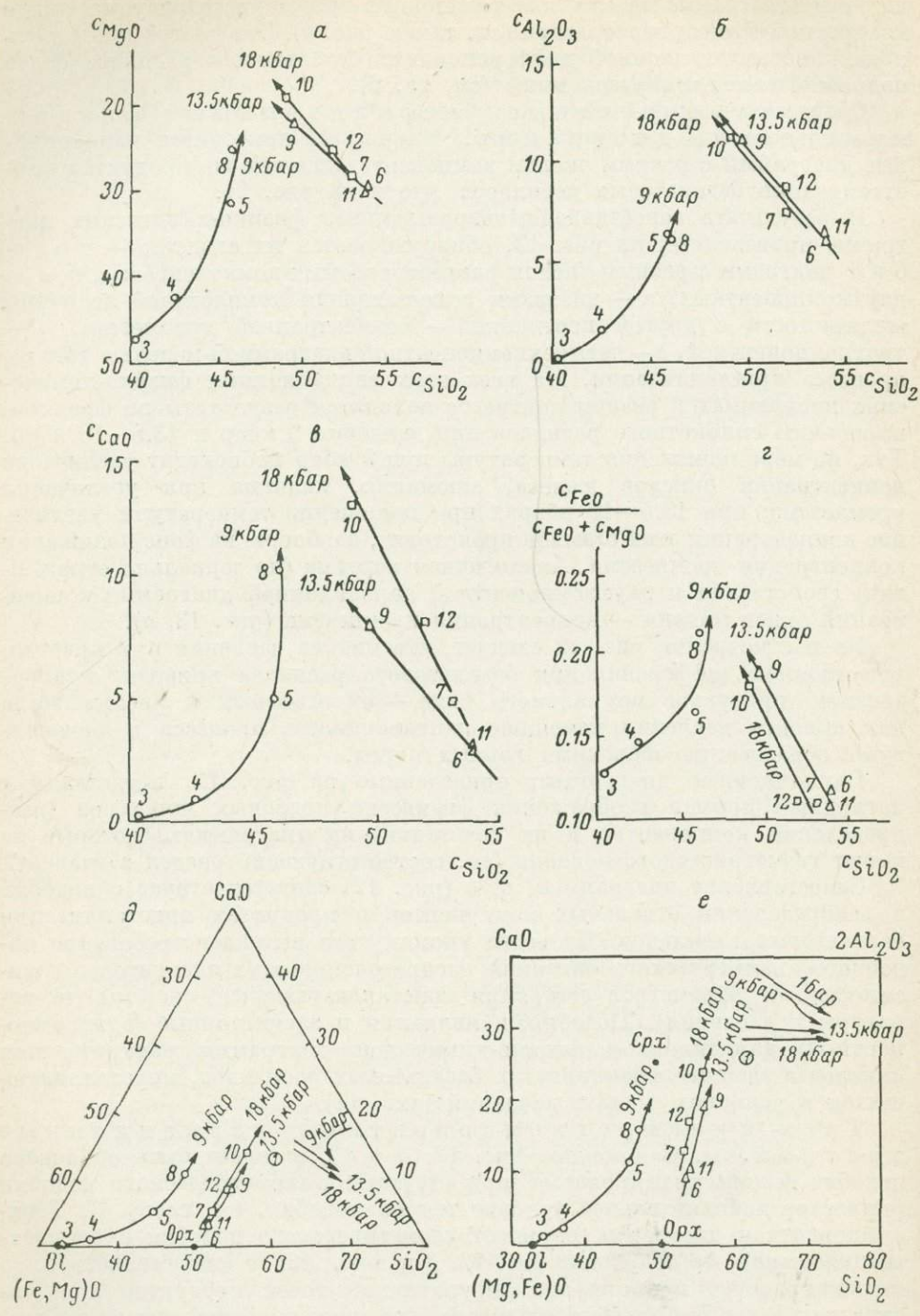


Рис. 12. Вариационные физико-химические диаграммы с разным числом компонентов (от двух до четырех) для продуктов кристаллизации базальтовых расплавов, которые рассматриваются на рис. 4 и 11 и в табл. 2.

Концентрации окислов на рис. 12, а-г выражены в вес.%, на рис. 12, д-е — в мол.%. Цифра 1 в кружке — фигуративная точка состава исходного расплава. В левой части рис. 12, д, е точками отмечены составы твердых фракционатов. Стрелками показано направление падения температуры при изобарической кристаллизации (при разном давлении) твердых фракционатов. В правой части диаграмм д-е приведены линии ликвидуса базальтовых расплавов для разных давлений. Вариационные диаграммы: а-в — типа диаграмм Харкера; г — вариаций «комплексной» переменной (железистости); д — часть трехкомпонентной (Fe, Mg)O—CaO—SiO<sub>2</sub> (по методу Гиббса—Розебома); е — часть диаграммы-системы (Fe, Mg)O—CaO—2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> (по методу Федорова).

нии 9, 13.5 и 18 кбар) и изобарических линий жидких фракционатов (при том же давлении; эти изобары совмещаются при соответствующем и аналогичном повороте и трансляции их как на трех-, так и на четырех-компонентных диаграммах).

Аналогичным путем могут выясняться условия подобия процессов при сопоставлении вариационных диаграмм с разным числом компонентов, составленных для разных систем разными авторами.

Изменение состава фракционатов на элементарной вариационной диаграмме (рис. 11) проходит вдоль прямых линий. При прослеживании дифференциации кристаллизующихся систем на более сложных диаграммах, отражающих соотношения компонентов (рис. 13—15), обнаружива-

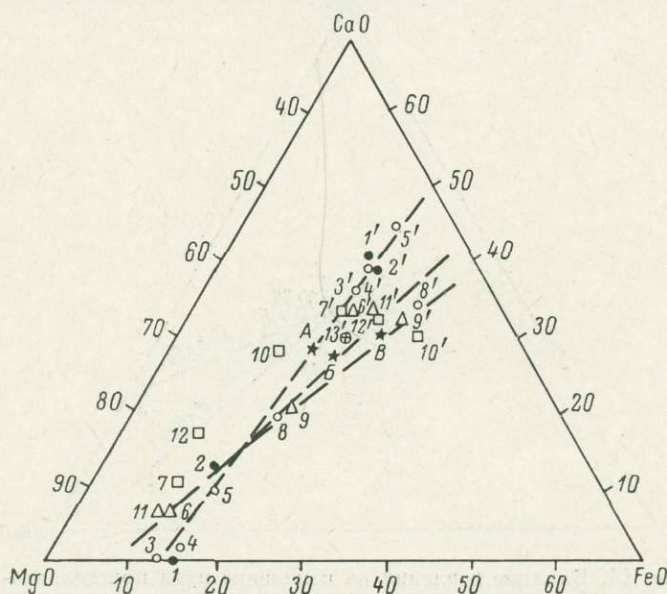


Рис. 13. Трехкомпонентная вариационная диаграмма, характеризующая пути дифференциации базальтового расплава.

Условные обозначения те же, что и на рис. 4.  
 Диаграмма составлена по данным А. Э. Рингвуда и Д. Х. Грина (1968), помещенным в табл. 2.

ется также прямолинейное изменение составов жидких и твердых фракционатов. На рис. 13 видно, что дифференциация оливинового толеитового расплава (А), расплава состава оливинового базальта (В) и состава щелочного оливинового базальта (В) происходит так, что каждому исходному составу соответствует луч, вдоль которого по разную сторону от точек исходного состава, отмеченных на рис. 13 звездочками, располагаются фигуративные точки состава жидких (ближе к вершине CaO) и твердых (ближе к вершине MgO) фракционатов. Только при очень высоких давлениях отмечается некоторое отклонение в соотношениях компонентов (см. точки 7, 10, 10' и 12', относящиеся к опытам, проведенным при давлении 18 кбар).

При рассмотрении дифференциации кварц-диоритового расплава (рис. 14) обнаруживается поворот линии дифференциации, обусловленный давлением (9 и 13.5 кбар) в кристаллизующейся системе. Изменение состава твердых фракционатов (точки *u*, *z* соответствуют составу габбро-анортозитов) и состава жидких фракционатов (точки 14—20, *a*—*e*) проходит на трехкомпонентной вариационной диаграмме вдоль изобарических лучей, которые при изменении давления поворачиваются вокруг точки исходного состава расплава — точки *Г*.

Сравнивая рис. 13 и 14, можно обнаружить существенные различия путей дифференциации при кристаллизации базальтовых расплавов ( $A-B$ ) и кварц-диоритового расплава ( $\Gamma$ ) на трехкомпонентных вариационных физико-химических диаграммах системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}$ .

На другой трехкомпонентной вариационной диаграмме системы  $\text{CaO}-(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 15) четко видны следующие различия: дифференциация оливин-толеитового расплава ( $A$ ) происходит при постоянном отношении окиси кальция к глинозему, тогда как дифференциация кварц-диоритового расплава ( $\Gamma$ ) — при постоянном отношении суммы окислов железа и магния к глинозему.

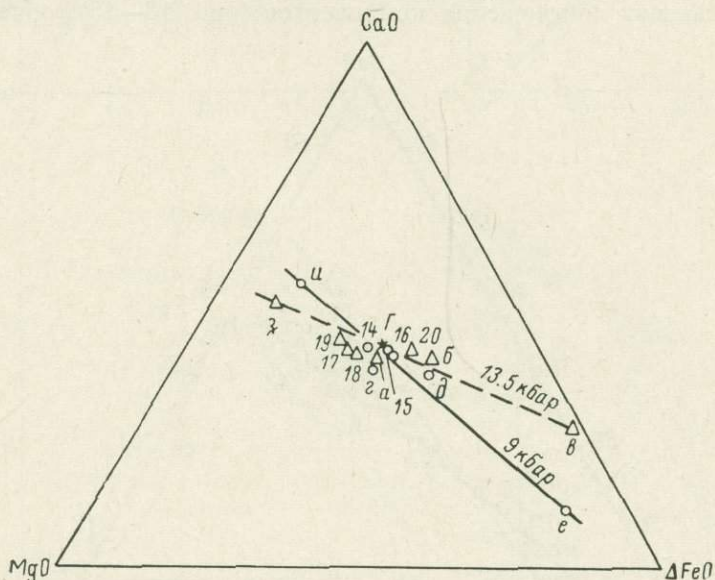


Рис. 14. Влияние давления на изменение пути кристаллизационной дифференциации кварц-диоритового расплава.

Диаграмма составлена по данным экспериментов А. Э. Рингвуда и Д. Х. Грина (1968), помещенным в табл. 2. Условные обозначения те же, что и на рис. 4.

Закономерности распределения компонентов при кристаллизационной дифференциации расплавов разного исходного состава, выявленные с помощью различных вариационных физико-химических диаграмм (рис. 4, 11—15), не могут быть установлены при сравнении табличных данных о составе отдельных продуктов кристаллизации многокомпонентных систем.

Топологическое и подобное отображения составов многокомпонентных систем. Анализ различных двухкомпонентных вариационных физико-химических диаграмм, характеризующих вариации различных окислов (магния, алюминия, кальция), а также железистости с вариациями кремнезема в продуктах кристаллизационной дифференциации базальтовых расплавов (рис. 12,  $a-g$ ), показал, что основные элементы вариационных диаграмм топологически отображаются друг в друге независимо от выбора компонентов. Из этого следует, что двухкомпонентные вариационные диаграммы, приведенные на рис. 12,  $a-g$ , гомеоморфны. Напомним, что гомеоморфными называются пространства  $A$  и  $B$ , которые могут быть топологически отображены  $A \rightarrow B$ , а величины, относящиеся к этим фигурам и не изменяющиеся при топологическом отображении, — топологическими инвариантами. Таким образом, пространства (а также фигуры или многообразия)  $A$  и  $B$  гомеоморфны, когда взаимно

однозначному непрерывному отображению пространства  $A$  в пространстве  $B$  соответствует и обратное ему непрерывное и взаимно однозначное отображение  $B$  в  $A$ .

С точки зрения общей топологии, гомеоморфные пространства характеризуются следующими особенностями. Те свойства, которые верны для одного пространства, верны и для всех гомеоморфных пространств.

Рассматривая вариационные физико-химические диаграммы как пример топологических пространств, можно свойства одной диаграммы распространить на все гомеоморфные ей вариационные диаграммы. Отсюда следует важный в практическом отношении вывод: нет необходимости

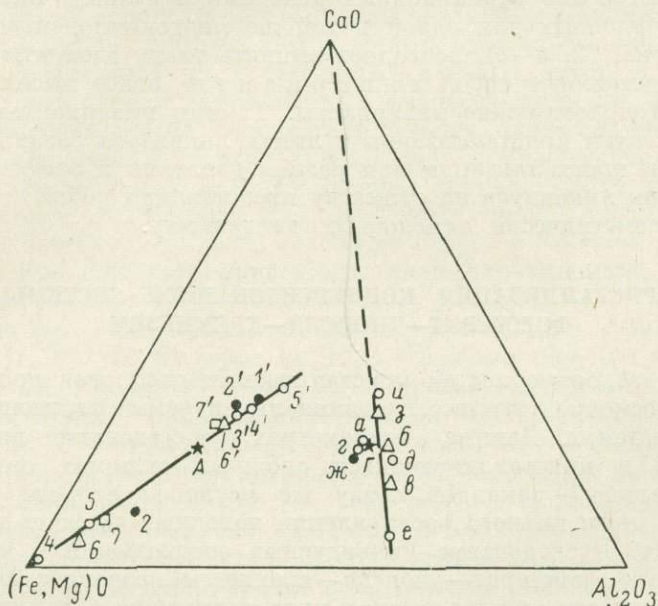


Рис. 15. Сопоставление путей кристаллизационной дифференциации расплава оливинового толеита ( $A$ ) и кварц-диоритового ( $\Gamma$ ) расплава (см. табл. 2).

Обозначения те же, что и на рис. 4.

изучать все многообразие вариационных диаграмм. Обратив внимание на доказательства гомеоморфности рассматриваемых диаграмм, мы упростим процедуру исследования (анализ и моделирование) сложных физико-химических систем.

Возвращаясь к рассмотрению вариационных физико-химических диаграмм, характеризующих распределение окислов в продуктах кристаллизации базальтовых расплавов, можно заключить, что сопоставление вариационных диаграмм окислы—кремнезем (рис. 12,  $a—e$ ) показывает однозначное отображение пути кристаллизации многокомпонентной системы на всех двухкомпонентных вариационных диаграммах, а потому путь представляет собой топологический инвариант отображений процесса кристаллизации. Таким образом, сравнение разных вариационных физико-химических диаграмм (как моделей процессов кристаллизации) позволяет выявить такие элементы этих диаграмм, которые являются топологическими инвариантами. Эти топологические инварианты существуют на диаграммах независимо от выбора тех или иных комбинаций компонентов многокомпонентных систем.

Иные свойства элементов вариационных физико-химических диаграмм могут быть установлены при сравнении диаграмм с разным числом компонентов: двух (рис. 12,  $a—e$ ), трех (рис. 12,  $\delta$ ) и четырех (рис. 12,  $e$ ).

Сравнение этих вариационных диаграмм подчеркивает их подобие. На этих диаграммах подобно располагаются как пути изменения состава твердых фракционатов при разных давлениях (при 9, 13.5 и 18 кбарах), так и линии ликвидуса расплавов. Сравнение вариаций состава продуктов кристаллизации систем на вариационных диаграммах с разным числом компонентов, как показано в главе 4, возможно с помощью четвертого дополнительного положения теории подобия, характеризующего условия подобия физических процессов в сложных системах при отсутствии геометрического подобия.

Общее построение вариационных диаграмм с разным числом компонентов, составленных для одной и той же многокомпонентной системы (например, рис. 12, *a—e*), позволяет выявить такие элементы диаграмм, которые представляют собой инварианты более высокого ранга, чем просто топологические инварианты. Такими инвариантами на рис. 12 являются пути кристаллизации и линии ликвидуса базальтовых расплавов. Пути кристаллизации при разном давлении в базальтовом расплаве и линии ликвидуса по существу представляют собой сходные элементы на геометрически неподобных диаграммах.

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ФОРСТЕРИТ—ДИОКСИД—КРЕМНЕЗЕМ

Изучение закономерностей кристаллизации расплавов получает аналитическую основу путем исследования ликвидусных соотношений в силикатных системах. Данные о параметрах существования ликвидусных соотношений в кристаллизующихся сложных системах определяются экспериментально — закалкой сразу же после некоторого понижения температуры ниже полного расплавления исходных составов в исследуемых системах. Исследование ликвидусных соотношений в конденсированной системе форстерит—диоксид—кремнезем позволяет выявить общие закономерности кристаллизации природных магм и расширить наши представления о происхождении основных и ультраосновных изверженных горных пород.

Вариации ликвидусных соотношений в силикатных системах при высоких температурах. Поверхность ликвидуса разделена на участки, в пределах которых кристаллизуются отдельные ликвидусные фазы, образующиеся из силикатных расплавов первыми. Участки с разными кристаллическими фазами, формирующимися первыми, и фазами, находящимися в равновесии с расплавом (при температуре и давлении ликвидуса), разделены ликвидусными границами. Нахождение ликвидусных границ (отражающих моновариантные равновесия типа жидкость—кристаллы) и точек их пересечения (точек инвариантного равновесия) позволяет составить диаграммы фазовых равновесий. Существенный прогресс в изучении процессов кристаллизации многокомпонентных силикатных систем обусловлен применением электронного микроанализатора.

Для изучения закономерностей кристаллизации базит-гипербазитов существенное значение имеют результаты определения ликвидусных соотношений в синтетических силикатных системах. Одной из важнейших таких систем является система форстерит—диоксид—кремнезем. Ликвидусные соотношения в этой системе были определены И. Каширо (Kashiro, 1972) с помощью электронного микроанализатора. Метод электронного микроанализатора, как отмечает этот автор, позволяет осуществлять более прямые определения ликвидусных границ, а также составов стекол (закаленных расплавов) и составов жидкостей, сосуществующих с одной, двумя или тремя твердыми фазами. При этом для системы форстерит—диоксид—кремнезем анализ стекла, полученного при за-

калке жидкости, сосуществующей с двумя твердыми фазами, отвечает фигуративной точке, лежащей на ликвидусной границе. Для той же системы состав жидкости, сосуществующей с тремя твердыми фазами, позволяет определить точку пересечения трех ликвидусных границ, т. е. *новариантную* точку в тройной системе.

В настоящей работе приводятся различные вариационные физико-химические диаграммы, составленные нами по экспериментальным данным электронных микроанализов стекла, форстерита, разных пироксеновых фаз (бедного кальцием пижонита и диопсида), полученных при кристаллизации из расплава, состоящего из синтетических смесей окислов в условиях одной атмосферы и при различных температурах (1530—1365°). И. Каширо (Kushiro, 1972) привел результаты анализов фаз исследованной системы в виде табличных данных, которые использованы нами при составлении вариационных физико-химических диаграмм.

В настоящей работе приводятся модели процессов кристаллизации в системе форстерит—диопсид—кремнезем, отображающие непрерывные изменения состава фаз по мере падения температуры в кристаллизующейся системе. И. Каширо для изученных им 22 продуктов реакций определил составы всех фаз, сосуществующих в каждом продукте, что позволило нам составить приводимые ниже вариационные физико-химические диаграммы.

Система форстерит—диопсид—кремнезем изучалась ранее Н. Л. Боуэном (1934), Ю. Ф. Шерером и К. С. Йодером (Schairer, Yoder, 1962) и другими. И. Каширо (Kushiro, 1972) провел электронный микроанализ проб, прокаленных при заданной температуре в течение 4—120 часов, что привело к образованию достаточно гомогенного стекла, свободного от кристаллов твердых фаз, которые формировались при закалке исследуемых расплавов при ликвидусной температуре. И. Каширо подверг исследованию также стекла и кристаллы твердых фаз, закаленные вблизи ликвидусных температур (табл. 3). Кристаллы, как и стекло, оказались гомогенными и не обнаружили при анализе значительных вариаций в составе.

Положение ликвидусных (моновариантных) границ между полями кристаллизации сосуществующих фаз хорошо видно на различных (одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентных) вариационных физико-химических диаграммах.

Вариационные диаграммы коэффициент равновесного распределения—температура. Прослеживание изменений в соотношении концентраций окислов в сосуществующих твердых (например, пироксеновых) и жидких фазах (расплавах) имеет большой физический смысл, поскольку тангенс угла наклона на таких вариационных диаграммах численно равен величине «эмпирической энтальпии» компонента в многокомпонентной системе (Э. Н. Елисеев, 1971).

Соотношение молярных концентраций в сосуществующих твердой и жидкой фазах, как известно, является одним из способов выражения константы равновесия. На рис. 16 прослеживается изменение константы равновесия сосуществующих фаз в зависимости от изменения температуры: сплошная линия — расплав—диопсид, штриховая — расплав—пижонит.

Зависимость коэффициента равновесного распределения окислов кремния, магния и кальция от температуры, судя по рис. 16, практически прямолинейная, что в первом приближении указывает на постоянство энергии смещения при изменении состава пироксенов (диопсида и пижонита). С другой стороны, общее течение процесса кристаллизации пироксенов и постоянство угла наклона линии, выражающей зависимость коэффициента равновесного распределения от температуры, свидетельствует о стационарности такого процесса. Угол наклона таких линий на

Условия проведения опытов по кристаллизации в системе форстерит—диопсид—кремнезем при давлении 1 бар

Номер опыта	T, °C	Исходный состав, вес. %			Ассоциация сосуществующих фаз
		Di	Fo	SiO <sub>2</sub>	
1	1530	10	65	25	L + Px (Opx) + Fo
2	1515	Тот же			»
3	1430	15	85 (En)	0	»
4	1420	25	75 (En)	0	»
5	1410	30	50	20	»
6	1390	50	37	13	»
7	1390	75	20	5	L + Di + Fo
8	1388.5	89	11	0	»
9	1388	65	25	10	»
10	1388	60	30	10	»
11	1384	89	11	0	»
12	1380	64	21.7	14.3	L + Px + Di
13	1505	22	45.6	32.4	L + Px (Opx) + Cr
14	1460	37	34.3	28.7	»
15	1395	51	25.2	23.8	»
16	1373	70	14	16	L + Di + Cr
17	1370	85	3.5	11.5	»
18	1367	90	0	10	L + Di + Cr
19	1365	Тот же			»
20	1385	50	37	13	L + Px + Di + Fo
21	1385	60	30	10	»
22	1385	66	22.4	11.6	»
23	1373	60	21	19	L + Px + Di + Cr (или Tr)
24	1390	100	0	0	L + Di
25	1392	95	5 (En)	0	»
26	1392	85	15 (En)	0	»
27	1391	80	20 (En)	0	»
a	1470	5	95 (En)	0	L + Opx
b	1400	Тот же			»
в <sub>1</sub>	1400	»	»		L + Px
в	1365	»	»		L + Opx
г	1455	7.5	92.5 (En)	0	»
д	1425	10	90 (En)	0	L + Px + Opx
e	1400	35	65 (En)	0	L + Px

Примечание. Номера опытов соответствуют обозначениям точек на рис. 16—21, 23. На диаграммах все фазы, полученные из одного и того же исходного состава при одних условиях кристаллизации, имеют одинаковые номера, соответствующие номеру опыта в табл. 3.

рис. 16 для окислов кремния и магния в случае сосуществования расплава с диопсидом и пижонитом одинаков, тогда как для окисла кальция он разный. Основываясь на физической природе угла наклона этих линий как энтальпии плавления окисла, можно сделать вывод, что для растворения окислов кремния и магния в диопсиде и пижоните нужна одинаковая теплота плавления, тогда как растворение окисла кальция в этих пироксенах требует разной энергии.

Элементарные вариационные физико-химические диаграммы. С помощью таких диаграмм рассматриваются изменения в фазах переменного состава: а) в расплаве (рис. 17), б) в диопсиде (рис. 18) и в) в пижоните и ромбическом пироксене (рис. 19).

На рис. 17 прослеживается общая тенденция линейного изменения состава расплава (жидкой фазы) в зависимости от температуры. Видны отличия в составе стекла (жидкой фазы), находящегося в равновесии с твердыми фазами, в случае разного насыщения его кремнеземом. На рис. 17 сопряжены три вариационные диаграммы:  $M_{\text{SiO}_2}^* - 1/T$ ,  $\lg M_{\text{MgO}}^*$  —

$1/T, \lg M_{CaO}^{\text{ж}} - 1/T$ . На каждой из них приведены данные о трех сериях опытов: 1) опытах с расплавами, обогащенными кремнеземом; стекло сосуществует здесь с кристаллическими фазами — пироксеном и кристо-

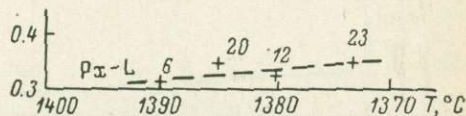
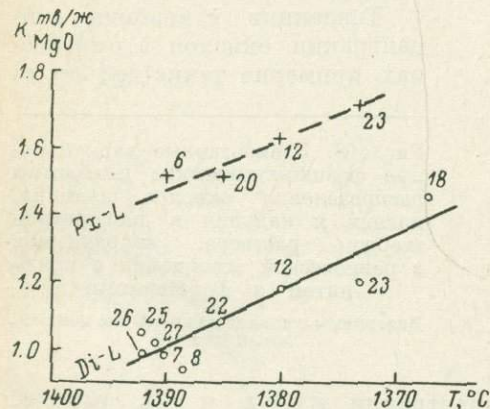
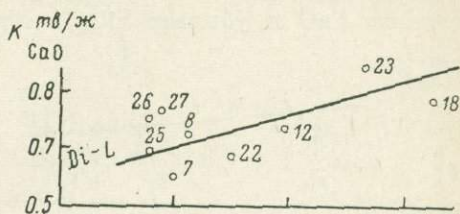
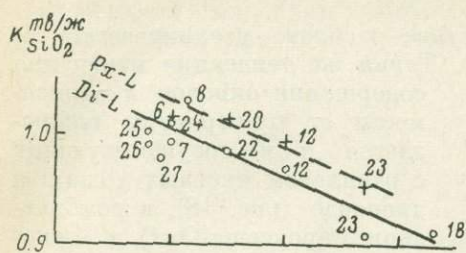


Рис. 16. Вариационные диаграммы коэффициента равновесного распределения окислов — температура для сосуществующих фаз конденсированной системы форстерит—диоксид—кремнезем.

Составлено по данным анализов, выполненных И. Каширо (Kushiro, 1972) и приведенных в табл. 3. Точки 6, 12, 20, 23 — пироксеновый пироксен; 7, 8, 12, 18, 22, 23, 24—27 — диоксид.

балитом; 2) опытах с расплавами, с которыми сосуществует только одна кристаллическая фаза — пироксен (расплавы насыщены кремнеземом); 3) опытах с расплавами, недосыщенными кремнеземом; здесь жидкая фаза сосуществует с двумя твердыми фазами — пироксеном и оливином (форстеритом).

Вариации состава стекла (соответствующего расплаву), с которым равновесно сосуществуют разные фазы, обобщены на рис. 17 вариационными

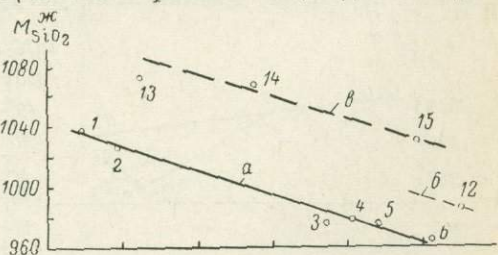
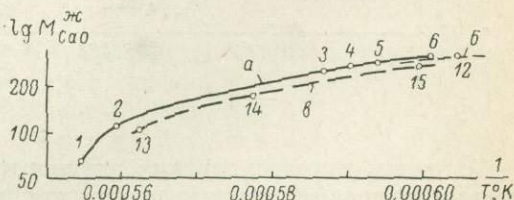
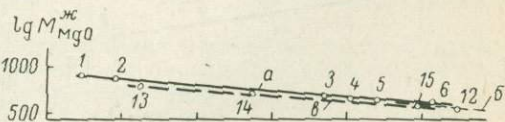


Рис. 17. Элементарные вариационные физико-химические диаграммы распределения окислов кремния, магния и кальция в расплаве в зависимости от температуры для трех моновариантных ассоциаций расплава с твердыми фазами.

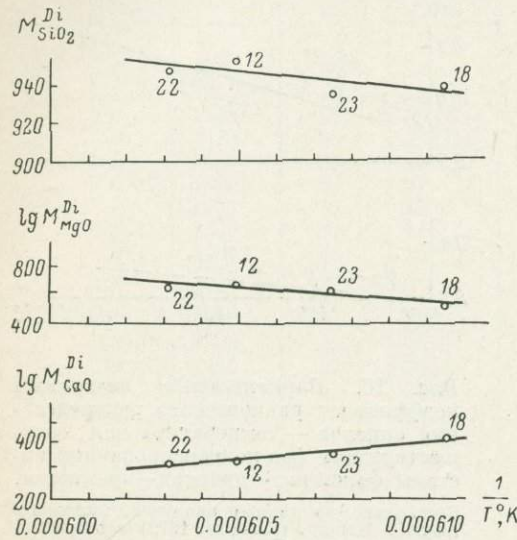
Моновариантные ассоциации расплава с твердыми фазами: а — при недостатке кремнезема —  $L+Px+Fo$ ; б — при насыщении кремнеземом —  $L+Px$ ; в — при избытке кремнезема —  $L+Px+Cg$ . Диаграммы построены по тем же цифровым данным анализов И. Каширо (Kushiro, 1972), что и рис. 16.



линиями: а) линией из длинных штрихов (равновесие расплава с пироксеном и кристобалитом); б) линией из коротких штрихов (равновесие расплава только с пироксеном); в) сплошной линией (равновесие расплава с пироксеном и форстеритом). В зависимости от степени насыще

ния расплава кремнеземом вариационные линии, характеризующие изменение ликвидусного состава расплава в зависимости от температуры, смещаются на диаграмме кремнезема вверх, а в случае окиси магния и кальция — вниз.

С уменьшением температуры в составе расплава увеличивается содержание CaO и убывает SiO<sub>2</sub> и MgO. Такая же тенденция изменения



содержания окислов в зависимости от температуры наблюдается и в сосуществующих с расплавом твердых фазах: в диоксиде (рис. 18), в ромбическом пироксене (Orx) и пижоните (Px) (рис. 19).

Тенденции изменения концентрации окислов в пироксенах примерно такие же, но из

Рис. 18. Элементарные вариационные физико-химические диаграммы распределения окислов кремния, магния и кальция в диоксидном твердом растворе, находящемся в равновесной ассоциации с пижонитом и форстеритом.

Диаграммы составлены по тем же данным, что и рис. 16.

рис. 19 видно, что градиенты концентрации в Orx и Px разные. В пижонитах гораздо резче изменяется содержание компонентов при падении температуры в кристаллизующейся системе, чем в ромбическом пироксене, что и приводит, по-видимому, к неустойчивости этого минерала при более низких температурах.

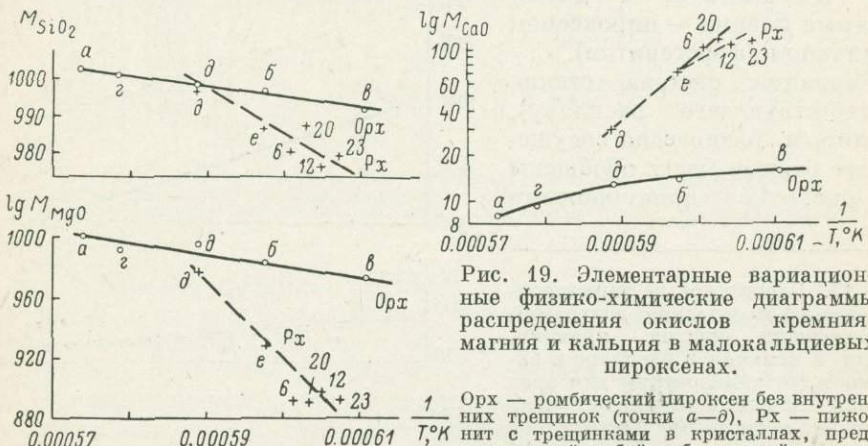


Рис. 19. Элементарные вариационные физико-химические диаграммы распределения окислов кремния, магния и кальция в малокальцевых пироксенах.

Orx — ромбический пироксен без внутренних трещинок (точки a—d), Px — пижонит с трещинками в кристаллах, представляющий собой «обращенный» проэнстатит (точки d, e, 6, 12, 20, 23). Диаграммы составлены по данным рис. 18 и табл. 3.

В целом из рассмотрения элементарных вариационных физико-химических диаграмм, составленных для расплава и твердых фаз, можно сделать вывод о строго однозначном соответствии состава ликвидусных фаз с температурой. Иначе, молярная растворимость компонентов в фазах находится в линейной зависимости от величины, обратной абсолютной температуре (рис. 17—19). Проведенное на этих рисунках графическое обобщение дискретных данных экспериментов И. Каширо выявило доста-

точно строгую картину изменения состава фаз при кристаллизационной дифференциации в системе форстерит—диопсид—кремнезём.

Простые линейные соотношения концентрации в фазах и температуры выявлены в рассмотренном случае потому, что масштабы сравнения этих величин были нами выбраны в соответствии с физической природой процесса кристаллизации, которая описывается законом действия масс,

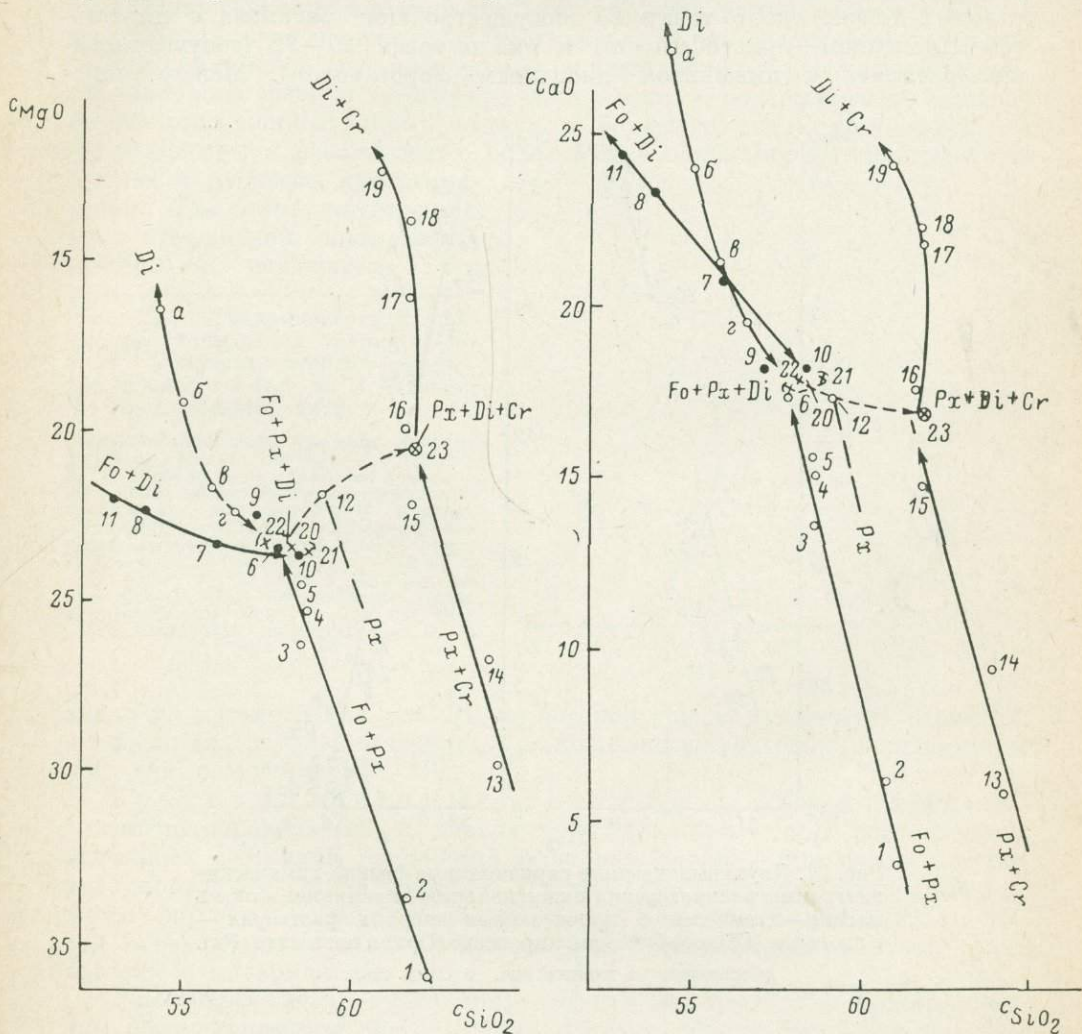


Рис. 20. Двухкомпонентные вариационные физико-химические диаграммы окись магния—кремнезём и окись кальция—кремнезём для ликвидусных расплавов в системе форстерит—диопсид—кремнезём.

Составлено по данным рис. 17, 18 и табл. 3.

справедливым для всех химических реакций. Ввиду малых изменений концентрации кремнезёма в фазах для их наглядного изображения избран более широко развернутый линейный масштаб.

Двухкомпонентные вариационные физико-химические диаграммы. Если элементарные (однокомпонентные) вариационные физико-химические диаграммы позволяют установить изменение концентрации каждого компонента в отдельности, то вариационные диаграммы из двух и большего числа компонентов позволяют рассматривать соотношения концентраций компонентов. Изменения соотношений компонентов в кристаллизующейся системе

приводят к тому, что происходит смена ликвидусных (первично выделяющихся) фаз. По соотношению окислов в ликвидусном расплаве, сосуществующем с твердыми фазами, можно провести линии моновариантного равновесия на двухкомпонентных вариационных физико-химических диаграммах (рис. 20). Помимо моновариантных линий на рис. 20 имеются две нонвариантные точки, которые располагаются около экспериментальных точек: около точки 23 (сосуществование расплава с пижонитом + диоксидом + кристобалитом) и около точек 20—22 (сосуществование расплава с пижонитом + диоксидом + форстеритом). Между моно-

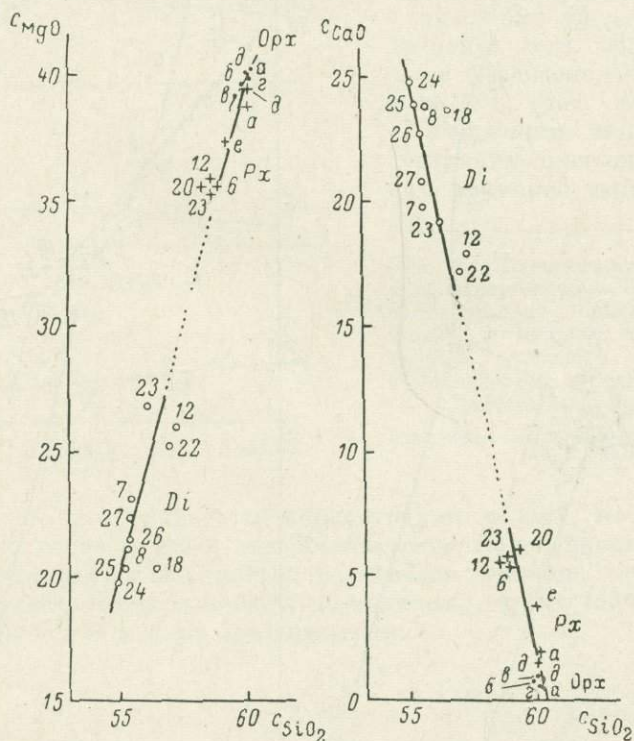


Рис. 21. Двухкомпонентные вариационные физико-химические диаграммы распределения окисей кальция—кремнезема и окисей магния—кремнезема в широком спектре твердых растворов — в диопсиде (Di), ромбическом пироксене (Orx) и пижоните (Px).

Составлено по данным рис. 18, 19 и табл. 3.

вариантными линиями располагаются поля кристаллизации одной фазы — поля дивариантной кристаллизации.

На рис. 21 приводятся двухкомпонентные вариационные диаграммы, характеризующие распределение кремнезема и окислов магния (рис. 21, а) и кальция (рис. 21, б) в пироксеновых твердых фазах: в диопсиде (Di), пижоните (Px) и в ромбическом пироксене (Orx). Из вариационных диаграмм видно, что существуют строгие ограничения в соотношении компонентов у пироксенов в системе форстерит—диопсид—кремнезема. Эти ограничения выражены строго линейной корреляцией между концентрацией окиси магния и кремнеземом, а также обратной линейной корреляцией между содержанием окиси кальция в пироксенах и содержанием в них кремнезема.

Выявленное с помощью рис. 21 строго однозначное (линейное на графической модели) соответствие концентраций компонентов в пироксенах делает дальнейшее исследование этих фаз излишним. Таким образом, вариационные физико-химические диаграммы, выявляя общие тенден-



который находится на обедненной кремнеземом стороне конноды диопсид—энстатит.

г) Сечение диопсид—кремнезем также не является бинарным и не представляет собой термального барьера, что предполагалось ранее Ю. Ф. Шерером и И. Каширо (Schairer, Kushiro, 1964). Об этом свидетельствует состав стекла при температуре 1365 и 1367° в смеси, состав которой находится на конноде диопсид—кремнезем (стекло это обеднено окислом магния, поэтому при пересчете состава на диопсид и кремнезем получается еще «молекула волластонита»).

д) Ликвидусная граница между диопсидом и одним из минералов кремнезема непрерывно понижается от неинвариантной точки (тридимит+диопсид+пизжонит+расплав) к другой неинвариантной точке (тридимит+диопсид+волластонит+расплав при 1320°), пересекая конноду диопсид—кремнезем, хотя состав жидкости внутри рассматриваемой системы форстерит—диопсид—кремнезем никогда не достигает неинвариантной точки при 1320°.

Рассматривая ликвидусные соотношения в системе форстерит—диопсид—кремнезем И. Каширо обращает внимание на «пределы изменения состава твердых растворов». Такой подход к анализу химизма систем отражает метод дискретного анализа их отдельных равновесных состояний. Иные задачи ставятся при изучении тенденций — непрерывных изменений, происходящих в кристаллизующихся системах на фоне, например, падения температуры. При таком — динамическом — подходе к анализу химизма кристаллизующихся систем главным становится описание в а р и а ц и й в составе фаз, а не пределы изменений в их составе. Обобщение тенденций изменения (непрерывных) в составе фаз осуществляется с помощью предложенных нами вариационных физико-химических диаграмм, представленных на рис. 16—21.

Фазовые соотношения в системе форстерит—диопсид—кремнезем играют ключевую роль в познании процессов кристаллизации многих природных образований земной коры, а также космоса (Луны, метеоритов). Поэтому следует подробнее остановиться на тех особенностях состава фаз в этой системе, которые были вскрыты с помощью электронного микроанализатора. Согласно описаниям И. Каширо (Kushiro, 1972), были обнаружены следующие особенности состава твердых фаз.

1. Разрыв в составе дупироксенового поля составляет примерно 43 вес. % диопсида, т. е. на 4% меньше, чем устанавливалось ранее другими методами.

2. Существуют два разных «бедных кальцием» пироксена. Один из них беден кальцием (0.44—0.81 вес. % CaO), тогда как другой значительно богаче им (1.58—6.09 вес. % CaO).

Таблица 4  
Состав сосуществующих «бедных кальцием» пироксенов, вес. %

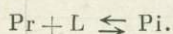
Т °С	Исходный расплав	Модификация пироксена	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
1400	Di <sub>5</sub> En <sub>95</sub>	а	0.73±0.09	39.63	59.83
		б	1.91±0.21	38.79	60.08
1425	Di <sub>10</sub> En <sub>90</sub>	а	0.69±0.05	40.17	59.96
		б	1.58±0.20	39.41	59.97

Примечание. а и б — разные «бедные кальцием» пироксены, сосуществующие с расплавом. В графе CaO дано среднее содержание по четырем определениям и максимальное отклонение от этого значения (данные И. Каширо).

Оба этих «бедных кальцием» пироксена (табл. 4) сосуществуют в продуктах реакций при температурах 1400 и 1425° в расплавах, исходный состав которых выражается формулами: Di<sub>10</sub>En<sub>90</sub> и Di<sub>5</sub>En<sub>95</sub>.

Более показательно сопоставление нормативных составов пироксенов: при температуре 1425° между этими двумя «малокальциевыми» пироксенами различие выражается в 3.4 вес. % диопсидовой молекулы, тогда как при 1400° — в 4.6 вес. % того же компонента. Кристаллы этих пироксенов в опытах И. Каширо были достаточно крупными (до 50 мкм) и однородными. При этом кристаллы наиболее бедного кальцием пироксена всегда имели множество трещин, характерных для «обращенного» протоэнстатита. Другой относительно богатый кальцием пироксен не имеет таких трещин. По этому признаку пироксены легко различимы в опытах при температуре выше солидуса, когда они сосуществуют со стеклом (расплавом). Х. Янг (Yang, 1971) установил, что в синтезированных пироксенах в системе диопсид—энстатит при 1 бар существуют ромбический и моноклинный бедные кальцием пироксены.

Ромбический — бедный кальцием — пироксен оказался протоэнстатитовым твердым раствором, моноклинный же получил название безжелезистого пижонита. При 1432° они отличались составом твердых растворов (вдоль конноды диопсид—энстатит) примерно на 5% диопсидового компонента. Х. Янг предположил, что между ромбическим и моноклинным бедными кальцием пироксенами существует перитектическое соотношение, т. е. протоэнстатитовый твердый раствор (Pr), реагируя с жидкостью (расплавом), при 1432° образует безжелезистый пижонит (Pi):



Заслуживают внимания результаты изучения твердого диопсидового раствора, который образуется вблизи температур ликвидуса при разных содержаниях диопсида (80, 85, 90 и 95% этого компонента) в исходных смесях с энстатитом, а также чистого диопсидового исходного состава. Оказалось, что составы всех диопсидовых твердых растворов лежат не на конноде диопсид—энстатит, а между коннодами диопсид—энстатит и диопсид—форстерит (данные И. Каширо). Даже такой диопсидовый твердый раствор, который был получен при кристаллизации из чистого диопсидового состава при 1390°, сосуществующий со стеклом, обнаружил состав, точка которого лежит на диаграмме системы форстерит—диопсид—кремнезем также между указанными выше коннодами диопсид—энстатит и диопсид—форстерит.

Составы расплавов, сосуществующих с диопсидовыми твердыми фазами, тоже смещены (но уже в сторону кремнезема) от конноды диопсид—энстатит.

Опыты показывают, что жидкость, получающаяся при плавлении чистого диопсида, богаче волластонитовым компонентом, чем теоретический состав чистого диопсида. Отсюда следует, что чистый диопсид плавится инконгруэнтно, выделяя диопсидовый твердый раствор, содержащий некоторую примесь энстатитового компонента. Жидкость при этом обогащается волластонитовой составляющей.

Инконгруэнтный характер плавления диопсида подтверждается наблюдениями над его точкой плавления. Температура ликвидуса чистого диопсида 1391.5°, однако его кривая нагревания не дает резкого перегиба в точке плавления, а показывает непрерывное искривление в значительном (более 20°) интервале температур. По мнению И. Каширо, такое искривление кривой нагревания диопсида объясняется не загрязнениями и примесями в минерале, а его инконгруэнтным плавлением.

$Di_{90}En_{10}$  имеет уже более узкий интервал инконгруэнтного плавления. В то же время твердый диопсидовый раствор вблизи точки  $Di_{90}En_{10}$ , лежащей между коннодами  $Di—En$  и  $Di—Fo$ , должен плавиться, по мнению И. Каширо, конгруэнтно, однако точный состав этого «диопсидового» твердого раствора пока неизвестен.

Микроанализ фаз, кристаллизующихся в системе форстерит—диопсид—кремнезем, значительно расширил наши представления о соотноше-

ниях фаз и их составе. Согласно И. Каширо, описанные здесь ликвидусные соотношения применимы к объяснению процессов и продуктов кристаллизации базальтовых магм (расплавов) при низких давлениях (например, лав Мауна-Лоа и Килауэа, а также Мускокской интрузии).

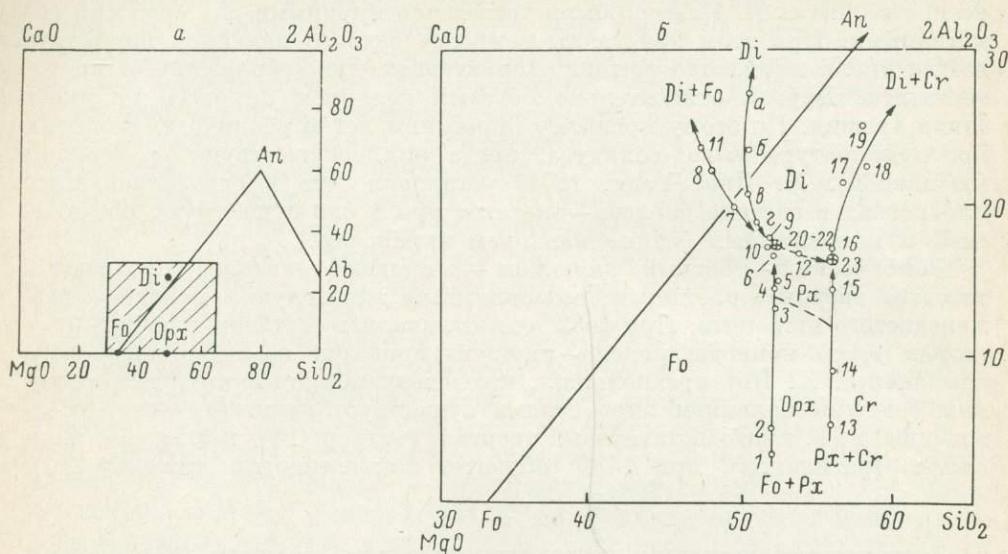


Рис. 23. Диаграмма-модель пути процесса кристаллизации системы  $MgO-CaO-2Al_2O_3-SiO_2$  и положение на ней системы форстерит-диопсид-кремнезём.

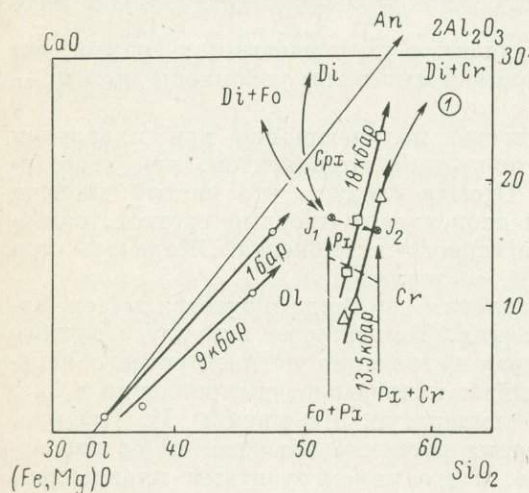
*a* — диаграмма-модель системы  $MgO-CaO-2Al_2O_3-SiO_2$ ; *b* — положение ликвидусных границ фазовых полей на участке, заштрихованном на рис. *a*. Составлено по данным рис. 20, 22 и табл. 3.

Диаграмма-модель хода процессов кристаллизации. Некоторые данные опытов И. Каширо и фазовые границы нанесены на диаграмму системы  $(Mg, Fe)O-CaO-2Al_2O_3-SiO_2$ , где отмечены поля кристаллизации различных минералов: форстерита, кристобалита, пироксенов (диопсида, ромбического пироксена и пижонита).

На рис. 23 приводится диаграмма-модель хода процесса кристаллизации си-

Рис. 24. Диаграмма-модель системы  $(Fe, Mg)O-CaO-2Al_2O_3-SiO_2$ .

Расположение путей кристаллизационной дифференциации базальтовых расплавов при высоких давлениях (9—13,5—18 кбар) по отношению к ликвидусным границам в системе форстерит-диопсид-кремнезём, определенным при давлении в 1 бар. Рисунок получен совмещением рис. 4 и 23, б. Стрелками показаны направления падения температур при изобарической кристаллизации твердых фракционатов. Точка 1 в кружке — исходный состав базальтового расплава, который кристаллизовался при высоких давлениях.



стемы  $(Mg, Fe)O-CaO-2Al_2O_3-SiO_2$ , на которую нанесены материалы экспериментов И. Каширо (Kushiro, 1972), рассмотренные выше. Следует подчеркнуть подобие положения ликвидусных границ на двух-, трех- и четырехкомпонентной диаграммах (рис. 20, 22 и 23). Несмотря на отсутствие геометрического подобия у двух-, трех- и четырехкомпонентных диаграмм «сходственные точки» (инвариантные точки

диаграмм) и «сходственные линии» (моновариантные границы между фазовыми полями) располагаются на них подобно, тем самым удовлетворяется четвертое дополнительное положение теории подобия (см. главу 4).

Значительный интерес представляет сравнение хода процессов кристаллизации в конденсированной («сухой») и в реальной многокомпонентной базальтовой системе. В качестве «сухой» конденсированной системы может служить система форстерит—диоксид—кремнезем (рис. 23), а подобной более сложной базальтовой системой — базальтовые расплавы, рассмотренные на рис. 4. Совмещая эти две по природе подобные системы, получим диаграмму, которая изображена на рис. 24. Увеличение числа компонентов в подобных системах не приводит к сколь-либо существенным изменениям полей кристаллизации главнейших кристаллических фаз. Так, твердые, оливиновые по составу фракционаты базальтовых расплавов, изученные А. Э. Рингвудом и Д. Х. Грином (1968), попадают в поле кристаллизации оливина (форстерита) диаграммы-модели хода кристаллизации в системе форстерит—диоксид—кремнезем (рис. 23). Твердые фракционаты пироксенового состава, образующиеся при кристаллизационной дифференциации базальтовых расплавов (при давлениях в 13.5 и 18 кбар), попадают в поле кристаллизации пироксенов конденсированной системы форстерит—диоксид—кремнезем (см. рис. 24). Таким образом, можно заключить, что при увеличении сложности системы (возрастании числа компонентов) диаграммами «унаследуются» основные черты более простых — конденсированных — систем. При наличии таких систем имеются все основания привлекать теорию подобия для установления общих черт протекания процессов в системах с разным числом компонентов.

#### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РИОДАЦИТОВОГО РАСПЛАВА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Экспериментальные исследования кристаллизации риодацитового расплава (обогащенного кремнеземом) в широком интервале давлений, температур и содержания в системе воды, проведенные Т. Х. Грином и А. Э. Рингвудом (Green, Ringwood, 1972), позволяющие выявить направленность процессов изменения состава продуктов кристаллизации при различных термодинамических параметрах проведения опытов.

О направленности процессов фракционирования риодацитового расплава можно заключить на основании анализа: а) ликвидусных соотношений для риодацитового стекла (как это и делают Т. Х. Грин и А. Э. Рингвуд), б) вариационных физико-химических диаграмм распределения окислов в продуктах кристаллизации в зависимости от температуры и давления проведения опытов. Вариационные физико-химические диаграммы (рис. 25 и 26) распределения окислов в продуктах кристаллизации риодацитового расплава составлены нами на основании данных о составе фаз и об условиях ( $T$  и  $P$ ) их получения, которые опубликованы Г. Х. Грином и А. Э. Рингвудом (табл. 5).

Элементарные вариационные физико-химические диаграммы. Элементарные (однокомпонентные) вариационные диаграммы составлены нами для граната, кристаллизующегося из риодацитового расплава (рис. 25). Составленные для окислов кремния, титана, алюминия, железа, марганца, магния, кальция, они позволяют сделать следующие заключения.

1. Содержание окислов титана, железа и марганца находится в однозначной, прямолинейной зависимости от величины, обратной температуре, при которой кристаллизовался гранат (при условии его изобарической кристаллизации).

2. Содержание окислов кремния и магния в гранате зависит только от температуры кристаллизации минерала. При разных давлениях (13.5

Таблица 5

Условия кристаллизации твердых фаз (граната и ромбического пироксена) из риодацитового расплава

Давление P, кбар	Температура, °C	
	Гранат	Ромбический пироксен
11.4	900 (1)	—
13.5	1040 (3), 1000 (2), 990 (7), 970 (6), 950 (5), 940 (10), 870 (4)	990 (12) 970 (11)
18	1000 (9), 900 (8)	—

Примечание. В скобках даны цифры, которые соответствуют обозначению точек на рис. 25, 26.

Содержание воды в расплавах: 2, 3 — 2%, 1, 4—9, 11, 12 — 5% и 10 — 10%. Исходный состав природного риодацита 2043: SiO<sub>2</sub> — 67.37%, TiO<sub>2</sub> — 0.37%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15.19%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0.37%, FeO — 3.69%, MnO — 0.07%, CaO — 3.25%, Na<sub>2</sub>O — 2.75%, K<sub>2</sub>O — 3.60%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0.22%, H<sub>2</sub>O — 2.46%, CO<sub>2</sub> — 0.2%, сумма — 99.54%. Стекло, приготовленное из риодацита, имеет состав: SiO<sub>2</sub> — 68.33%, TiO<sub>2</sub> — 0.38%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15.40%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0.59%, FeO — 3.53%, MnO — 0.07%, MgO — 1.74%, CaO — 3.30%, Na<sub>2</sub>O — 2.79%, K<sub>2</sub>O — 3.65%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0.22%, сумма — 100.00%.

и 18 кбар) обнаруживается одна и та же зависимость концентрации этих окислов от температуры. Иначе — растворимость кремния и магния в гранате определяется только температурой кристаллизации граната.

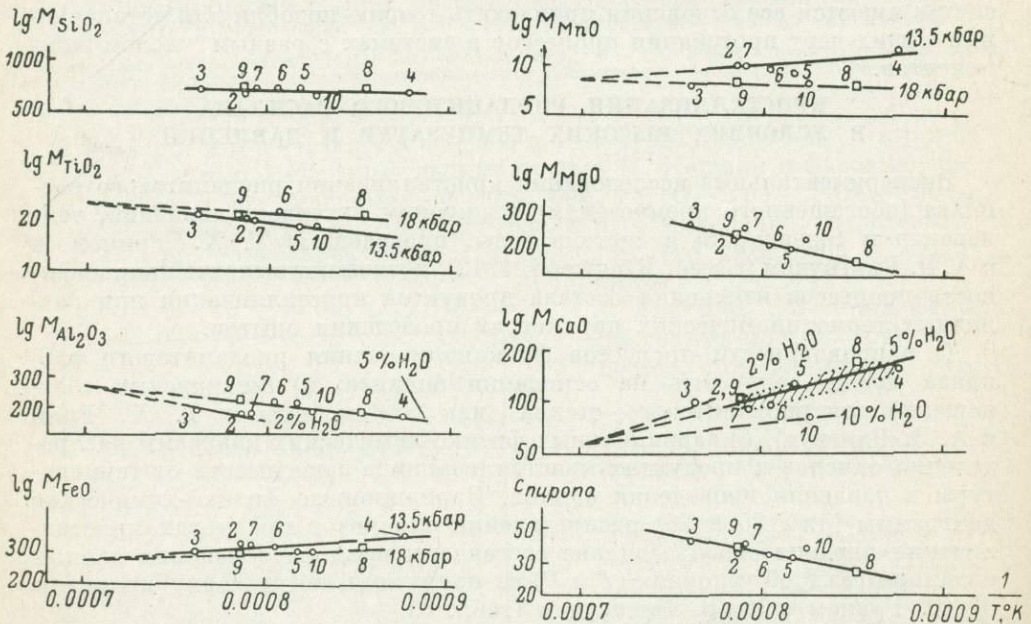


Рис. 25. Элементарные вариационные физико-химические диаграммы распределения компонентов в гранате, кристаллизующемся из риодацитового расплава при различных  $T$ ,  $P$  и содержании воды в расплаве.

Составлено по данным экспериментов Т. Х. Грина и А. Э. Рингвуда (Green, Ringwood, 1972; см. табл. 5). Круги — эксперименты при 13.5 кбар, квадратики — при 18 кбар.

3. Концентрация окислов алюминия и кальция однозначно зависит от температуры в условиях равных концентраций воды в расплаве.

Как следствие однозначного соответствия содержания окислов в гранате условиям его образования (температуры, давления, содержания в расплаве воды) оказывается однозначной (и притом линейной) функция содержания пиропового «минала» (пироповой «молекулы») в гранате

(рис. 25). Исходя из опытов над риодацитовыми расплавами в условиях высоких давлений и температур, растворимость пироповой «молекулы» в гранате определяется лишь температурой его кристаллизации (кружки — опыты при 13.5 кбар и квадратики — опыты при 18 кбар попадают на одну линию на диаграмме содержание пиропы в гранате—температура).

Изобарические линии и линии одинаковой концентрации воды на вариационных диаграммах распределения окислов в гранате, кристал-

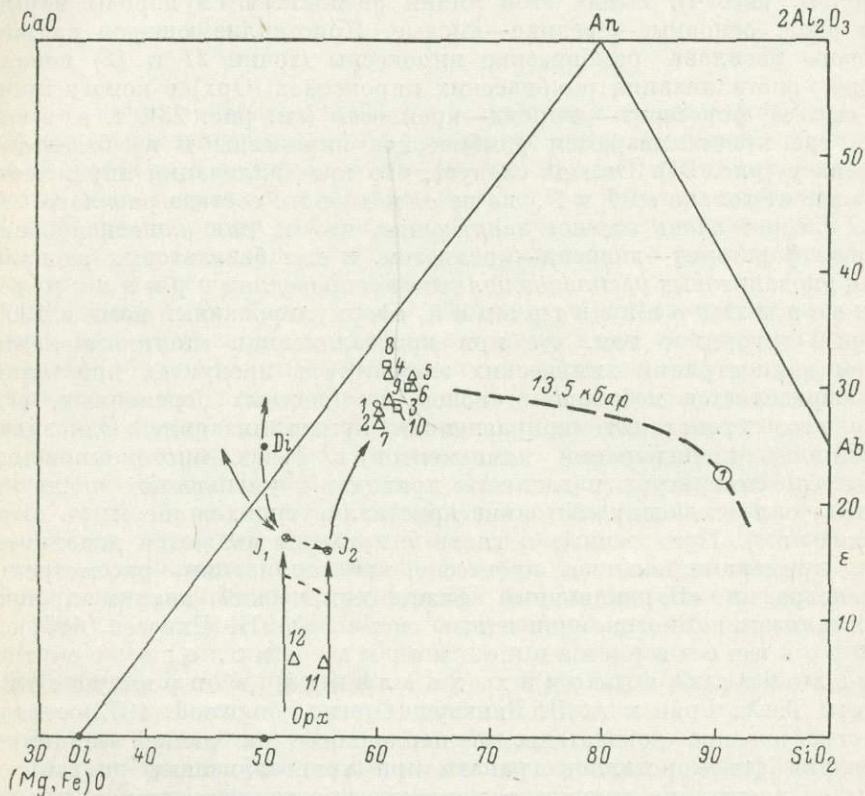


Рис. 26. Диаграмма-модель процесса кристаллизационной дифференциации риодацитового расплава в условиях высоких температур и давлений.

Составлено по тем же данным, что и рис. 25 с использованием данных табл. 5. Цифра 1 в кружке — состав исходного расплава; точки 1—10 — гранат, 11, 12 — ромбический пироксен. Ликвидусные границы фаз пироксенового состава те же, что и на рис. 23, 24. Жирная прерывистая линия — линия ликвидуса пироксен-плагноклазовой эвтектики при 13.5 кбар (см. рис. 4). Условные обозначения те же, что и на рис. 20, 22 и 23, б.

лизующемся из риодацитового расплава (рис. 25), при своем продолжении пересекаются примерно при температуре  $1150^\circ$ . Эта температура отвечает температуре гомогенного расплава, при которой изменение давления (или для соответствующих окислов изменение концентрации воды в расплаве) не приводит к изменению содержания окислов в гранате. Ниже этой температуры (т. е. ниже  $1/T=0.0007$  град.<sup>-1</sup>) при разных давлениях наблюдаются разные тенденции изменения компонентов в гранатовой фазе, т. е. изменение давления приводит к изменению растворимости окислов (градиент давления ведет к появлению градиента концентраций, но это происходит при температуре ниже  $1150^\circ$ , ниже температуры «не различимости»; Э. Н. Елисеев, 1971, с. 65—69, 105—113).

Из рис. 25 видно, что в изобарических условиях (при одинаковом давлении в системе) градиент температуры приводит к возникновению градиента концентрации. В изоконцентрационных условиях при кри-

сталлизации граната градиент температуры связан с градиентом давления. При изотермических условиях градиент давления обуславливает однозначное появление градиента концентраций (см. вариационные диаграммы окислов титана, железа и марганца).

Диаграмма-модель хода процесса кристаллизации дифференциации. Такая диаграмма приведена на рис. 26. Исходный состав риодацитового расплава (точка *I* в кружке) лежит на продолжении линии ликвидуса при давлении 13.5 кбар (см. рис. 4). Вдоль этой линии располагаются породы нормального ряда: основные—средние—кислые. Кристаллизующиеся из риодацитового расплава ромбические пироксены (точки *II* и *12*) попадают в поле кристаллизации ромбических пироксенов (Орх) в конденсированной системе форстерит—диопсид—кремнезем (см. рис. 23), т. е. в то же поле, где кристаллизуются ромбические пироксены и из базальтовых расплавов (рис. 24). Отсюда следует, что кристаллизация пироксеновых фаз зависит только от *T* и *P*, но не от исходного состава расплава. А из этого следует очень важное заключение, что и для конденсированной системы форстерит—диопсид—кремнезем, и для базальтовых расплавов, и для риодацитовых расплавов полностью справедлив принцип равновесных концентраций, сформулированный нами в 1966 г., который говорит о том, что при кристаллизации многокомпонентных систем концентрация химических элементов в продуктах кристаллизации определяется небольшим числом независимых переменных, вследствие чего происходит «направленная кристаллизация». Однозначная зависимость концентрации компонентов в фазах многокомпонентных систем от температуры и давления приводит к уменьшению числа переменных, определяющих состояние кристаллизующихся систем (т. е. к их вырождению). Приведенные в главе 7 примеры являются дополнительными примерами анализа процессов кристаллизации, рассмотренного в монографии «Вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем» (Э. Н. Елисеев, 1971).

Фракционирование магмы кислого состава в условиях высоких давлений в присутствии воды. Т. Х. Грин и А. Э. Рингвуд (Green, Ringwood, 1972) отмечают петрографические доказательства первичного (на ранней стадии) образования фенокристаллов граната при кристаллизации риодацитовой магмы. Присутствие граната в породах, кристаллизующихся непосредственно из риодацитовой магмы, по их представлениям, является важным свидетельством их образования на глубинах, соответствующих нижней коре или верхней мантии. Проведенные упомянутыми авторами эксперименты по кристаллизации риодацитовых расплавов показали, что в системе  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  необходимы повышенные давления (выше 4 кбар) для «стабилизации алмандина при магматических температурах» (около  $1000^\circ$ ). При таких температурах опыты с риодацитовым стеклом проводились в условиях высокого давления (до 18—27 кбар) и при присутствии от 2 до 10%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Точки сухого риодацитового ликвидуса при 18—27 кбар располагаются примерно на 50—100° выше точек соответствующего ликвидуса андезита. В присутствии воды это соотношение меняется и, согласно данным тех же исследователей, минимум температуры ликвидуса быстро перемещается по направлению к более кислым составам. Уже при наличии 2%  $\text{H}_2\text{O}$  риодацитовый ликвидус при 18—27 кбар примерно на 45° ниже андезитового ликвидуса (в случае того же содержания воды в расплаве). Эта роль воды в понижении температуры ликвидуса риодацитового расплава сохраняется и при гораздо больших ее содержаниях (табл. 6).

По мнению Т. Х. Грина и А. Э. Рингвуда, эти результаты важны для понимания процессов происхождения магм при плавлении погружающихся

Роль воды в понижении температуры ликвидуса  
риодацитового расплава

Давление P, кбар	Температура, °C			
	Сухое стекло	Стекло +2% H <sub>2</sub> O	Стекло +5% H <sub>2</sub> O	Стекло +10% H <sub>2</sub> O
18	1330	1150	1035	1005
27	1457	1228	1143	1080

плит в случае признания гипотезы раздвигания океанического дна. В этом случае в «поддвиговые» зоны привносятся значительные количества воды из гидросферы и на глубине (50—100 км) при достижении высоких температур может произойти плавление такого водосодержащего материала. Здесь первые порции расплава будут обогащаться кремнеземом и (по мнению тех же авторов) находиться в равновесии с гранат-пироксеновым остатком (с преобладанием граната).

Согласно Т. Х. Грину и А. Э. Рингвуду, кремнеземистая магма может затем подниматься в пиrolитовые клинья выше поддвиговых зон. Поскольку объемы таких «кремнеземистых магм» невелики, лишь в редких случаях они могут достигать поверхности. По-видимому, производными таких магм являются высокоглиноземистые дациты с низким содержанием калия в некоторых районах островных дуг. Такие магмы должны вызывать частичное плавление пиrolитовых клиньев, поскольку температура солидуса пиrolита существенно понижается в присутствии воды.

Состав первично отделяющегося от пиrolита базальта меняется от оливинсодержащего до кварцсодержащего. Два фактора могут обусловить фракционирование кварцсодержащей магмы (например, риодацитового состава) на глубине менее 50 км: содержание воды и смешение двух сосуществующих расплавов — обогащенного кремнеземом и базальтового. Фракционирование приводит в таких случаях к обогащению расплава железом и кремнеземом при уменьшении содержания щелочей, что характерно для толеитовых серий островных дуг.

Иная картина фракционирования производного состава магмы, возникающей как следствие смешения кремнеземистой и базальтовых магм на гораздо больших глубинах, — более 50 км. На таких глубинах фракционирование «производного состава» может происходить по «эклогитовой» модели.

Ранее казалось, что при высоких давлениях (30 кбар) невозможно образование кварцсодержащих расплавов из магм, обогащенных оливином (например, из перидотитов мантии). Однако эксперименты с риодацитовыми расплавами показали, что добавление «кремнеземистого материала» (по терминологии Т. Х. Грина и А. Э. Рингвуда) за счет более раннего плавления погруженной платформы может изменить состав отщепляющейся магмы. Фракционирование такого состава по «эклогитовой» схеме приводит к образованию более «кремнеземистых» членов, соответствующих щелочноземельной серии изверженных горных пород. На основании вышеприведенных доводов Т. Х. Грин и А. Э. Рингвуд (Green, Ringwood, 1972) приходят к заключению, что возможно образование непрерывного ряда пород от толеитовых серий островных дуг, возникающих при фракционировании на глубинах менее 50 км, до щелочноземельных серий, обусловленных подъемом магмы из более глубоких горизонтов.

Состав фаз в экспериментах по кристаллизации риодацитовых расплавов. В сухих расплавах кварц кристаллизуется во всем интервале высоких давлений (18—27 кбар). Добавление воды к расплаву риодацитового состава приводит к появле-

нию граната (при наличии 2% воды с расплавом сосуществуют — являются близликвидусными фазами — кварц и гранат). При дальнейшем увеличении содержания воды в риодацитовом расплаве ликвидусной фазой является только гранат, тогда как кристаллизация кварца происходит в многоводных условиях при температурах уже гораздо более низких, чем температура ликвидуса.

При более низких давлениях, например при 13.5 кбар, в расплавах с 2%  $H_2O$  близликвидусными фазами являются гранат и кварц, к которым при более низких температурах прибавляется плагиоклаз. Однако при том же давлении (13.5 кбар) с 5%  $H_2O$  близликвидусные фазы иные — гранат и ортопироксен. Ниже температуры ликвидуса кристаллизуются: при  $950^\circ$  — кварц, при  $870^\circ$  — плагиоклаз и слюда. Порядок минералообразования при 13.5 кбар в расплаве с 10%  $H_2O$  остается таким же. Ликвидусной формой ортопироксен становится при давлении 11 кбар и 5%  $H_2O$ , в этом случае гранат кристаллизуется при более низких температурах —  $900^\circ$ .

Иной парагенезис первичных кристаллических фаз возникает при более низких давлениях (9 кбар) из расплава с 5%  $H_2O$ : здесь при  $900^\circ$  первыми кристаллизуются плагиоклаз и (первичная) слюда, а при более низких температурах начинает кристаллизоваться и кварц. Такая же ассоциация и последовательность выделения фаз из риодацитового расплава наблюдалась и в опытах при 9 кбар и  $800^\circ$  с 10%  $H_2O$ .

Судя по результатам электронного микроскопического анализа кристаллических фаз, ортопироксен существенно глиноземистый и значительно более магнезиальный, чем сосуществующий с ним гранат. Молекулярное отношение  $100 MgO : (MgO + FeO)$  для ортопироксена 59 и 64, а для сосуществующего с ним граната — 40 и 45.

Гранат существенно альмандиновый с подчиненными изоморфными примесями гроссулярового и пиропового миналов. С повышением давления содержание гроссуляра в гранатах слабо увеличивается, а с понижением температуры уменьшается содержание пироба, а альмандина увеличивается.

По мнению Т. Х. Грина и А. Э. Рингвуда (Green, Ringwood, 1972), «направление изменения составов синтетических гранатов увязывается с составами природных гранатов» (с. 211). Особый интерес представляет рассмотрение особенностей вариаций состава ликвидусных фаз: закаленных расплавов (стекол), гранатов и ортопироксенов, находящихся в равновесии со стеклом риодацитового состава. Обобщение данных отдельных экспериментов по кристаллизации риодацитового расплава в разных условиях температур и давления выявляет общие особенности динамики изменения состава близликвидусных фаз. Дальнейшее распространение методики вариационного физико-химического анализа позволит глубже проникнуть в природу процессов кристаллизации и фракционирования, а также создать более емкие модели этих процессов. Детальный анализ физико-химических процессов приведет к созданию моделей, отражающих их физическую природу.

Одной из важнейших теоретических проблем изучения природных образований является анализ и создание моделей необратимых процессов, которые, как показано выше, тесно взаимосвязаны. Наличие не одного, а нескольких взаимодействующих в системе необратимых процессов приводит к направленности пути протекания этих процессов, а вместе с тем и к упрощениям в их графическом и аналитическом представлении.

Необходимость более подробного изучения необратимых процессов (к каким относятся и процессы кристаллизации) вытекает из большой сложности природных, технологических и экспериментальных многокомпонентных и многофазных систем. Рассматривать эти системы следует не только с позиций исследования равновесий в них, но и с позиций динамики процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### ЗАДАЧИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ

При изучении экспериментальных и природных систем первым возникает вопрос о их вещественном составе, вторым — о процессе их возникновения, а третьим — о взаимосвязи и взаимозависимости ряда одновременно протекающих в системе процессов. Подробное исследование всех этих вопросов является необходимой предпосылкой создания моделей процессов. По этому плану построена настоящая работа, посвященная комплексу вопросов и проблем, связанных вместе общей идеей — идеей создания физико-химических моделей процессов кристаллизации многокомпонентных систем.

Новые задачи, возникающие в процессе развития теоретических и прикладных исследований (в физической химии, в минералогии, в металлургии и в других разделах современного естествознания), требуют создания новых методов и подходов при физико-химических исследованиях продуктов и процессов кристаллизации.

#### О МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При создании математической модели процесса кристаллизации следует обратить особое внимание на необходимость построения такой модели, которая описывала бы физическую природу процесса. Идея создания математической модели процесса образования изверженных горных пород, подобной природному процессу, была выдвинута нами в 1967 г. при рассмотрении роли статистики в петрологических исследованиях (Полканов, Н. А. Елисеев, Э. Н. Елисеев, Кавардин, 1967, с. 199—203).

Ниже суммируются основные положения выдвинутой нами в указанной выше работе идеи аналитического изучения распределения компонентов и фаз в кристаллизующихся системах (на примере исследования природных систем — изверженных горных пород и слагающих их порообразующих минералов).

Соотношение между термодинамикой процессов кристаллизации и математической статистикой распределения фаз и компонентов в кристаллизующихся системах. Характер распределения минералов в изверженных горных породах (как и распределение фаз в экспериментальных физико-химических системах) может изучаться как со стороны природы закономерного распределения, рассматриваемой термодинамикой, так и со стороны выявления математических зависимостей и установления конкретной формулы — уравнения, связывающего концентрации минералов и окислов в разных горных породах. Статистический метод анализа распределения минералов (а также химических окислов или элементов) основан на подтверждении или опровержении заранее выдвинутой гипотезы. Так, Д. А. Родионов (1961) при выявлении вида функции распределения содержаний минералов в изверженных горных породах исходит из гипотезы, что при кристаллизации минералов и рас-

пределении в них окислов «условие независимости не выполняется» (с. 10). Такая гипотеза распределения минералов и окислов в них принимается Д. А. Родионовым без каких-либо доказательств. Также без доказательств этот исследователь принимает для объяснения закономерностей в распределении минералов в горных породах «случай распределения суммы зависимых величин», теоретически разработанный Кептейном.

Методическая ошибка Д. А. Родионова состоит в том, что сначала следует доказать, что окислы и минералы в изверженных горных породах действительно являются зависимыми величинами, а затем уже применять к данному случаю метод Кептейна. До настоящего времени в работах по физической химии силикатных систем компонентны этих систем (минералы и окислы) признавались независимыми. В свете таких представлений отнесение характера распределения минералов и окислов в изверженных горных породах к «случаю распределения суммы зависимых величин» можно было бы считать ошибочным. Однако новые данные о характере распределения окислов и минералов в изверженных горных породах (Э. Н. Елисеев, 1967, 1970, 1971) и данные, приведенные в настоящей работе, говорят за то, что Д. А. Родионовым правильно определен вид функции распределения содержаний минералов в изверженных горных породах и что эта функция достаточно точно описывает распределение главнейших породообразующих минералов в этих породах, логарифмически выявляя нормальный закон их распределения.

При ином, аналитическом (термодинамическом), подходе к решению характера распределения минералов в изверженных горных породах устанавливается не только такой же вид функции распределения минералов, но и, как подчеркивалось нами в 1967 г., выявляется природа — причины закономерного распределения химических элементов и минералов в таких породах.

Как следует из первого — статистического — подхода к решению данной проблемы, логарифмически нормальное распределение минералов в изверженных горных породах отвечает уравнениям статистической вероятности. Причины же закономерного распределения минералов выявляются при втором — аналитическом — подходе к проблеме: распределение химических элементов и минералов в изверженных горных породах определяется термодинамической вероятностью, которая описывается уравнением канонического распределения Гиббса. При этом вид функции канонического уравнения Гиббса аналогичен функции распределения минералов в горных породах, устанавливаемой Д. А. Родионовым (1961).

Термодинамическая вероятность — это число случаев, благоприятствующих наступлению данного события. При этом общее число возможных случаев в каждой физической задаче является константой. Термодинамическая вероятность (по уравнению Больцмана) связана с энтропией системы, а величина энтропии системы пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности. Каноническое уравнение Гиббса, как известно, позволяет судить о среднем значении любой величины, зависящей от состояния системы. Каноническое уравнение — распределение Гиббса является основным уравнением распределения фаз и компонентов в кристаллизующейся системе.

Однотипность уравнений термодинамической вероятности (по Гиббсу) и вероятности статистической, характеризующей «функцию распределения содержаний минералов в изверженных горных породах» (по Родионову), позволяет перейти от эмпирически статистических исследований состава изверженных горных пород к аналитическому изучению условий распределения химических элементов в минералах и рудах, минералов в горных породах и рудах, а также в целом — в кристаллизующейся магме.

Вычисляя статистическими методами коэффициенты и свободные члены функции распределения для того вида уравнений, которое обосновано физико-химически, мы, на наш взгляд, можем определить физико-химические параметры, существовавшие во время кристаллизации ретроспективной системы, по данным о распределении в них химических элементов и минералов.

Теоретические основы аналитического изучения кристаллизующихся систем. Из сказанного выше следует, что вероятность статистического распределения минералов в изверженных горных породах обусловлена физико-химическими условиями их образования. Поэтому естественно отождествлять вероятность статистического распределения минералов в изверженных горных породах с термодинамической вероятностью существования таких условий в магме, когда из нее может образовываться горная порода с минералогическим составом, аналогичным составу рассматриваемого образца. При статистических исследованиях составов изверженных горных пород может появиться возможность решения обратной задачи: по существующему характеру распределения окислов различных химических элементов в горных породах создать такое уравнение распределения этих окислов между порообразующими минералами горной породы, которое являлось бы выражением «термодинамической вероятности», приводящей к наблюдаемому в изучаемых породах характеру распределения окислов (компонентов). Таким образом, появляется возможность статистическим путем выявить термодинамические параметры (в том числе и температуру и давление), которые приводили к кристаллизации из магмы данного типа горной породы.

Статистический анализ распределения окислов и минералов в изверженных горных породах в таком случае приобретает совершенно новые аналитические задачи — задачи определения эмпирических параметров состояния кристаллизующихся систем (в том числе температуры и давления, существовавших при кристаллизации изверженных горных пород).

Количественный учет распределения веществ — окислов (компонентов) — между двумя сосуществующими фазами, находящимися в равновесии, может быть проведен на основе «закона распределения», сформулированного в общем виде В. Нернстом в 1890 г: «Каждое из веществ распределяется между обеими фазами со своим коэффициентом распределения независимо от присутствия других веществ» (БСЭ, т. 36, с. 49). С помощью закона распределения Бертло—Юнгфлейша—Нернста могут быть изучены сложные химические равновесия в многокомпонентных системах (растворах и расплавах). На его основе можно установить количественные соотношения веществ, которые входят в состав нескольких сосуществующих в равновесии (или при стационарном процессе изменения системы) фаз.

В. К. Семенченко в примечаниях к переводу «Термодинамических работ» Дж. У. Гиббса (1950) раскрывает содержание и физический смысл коэффициента распределения:

$$K(T) = \frac{c_1}{c_2},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — мольно-объемные концентрации растворенного вещества в первой и второй фазах;  $K$  — коэффициент распределения, который в данном случае зависит от температуры.

Коэффициент распределения в наиболее логическом виде зависит от химического потенциала реагируемых веществ. Однако на уровне физико-химического анализа кристаллизующихся систем коэффициент распределения не стоит рассматривать как функцию химических потенциалов. Это входит в задачи иного — термодинамического — уровня анализа кри-

сталлизирующихся систем. В практических исследованиях реальных кристаллизирующихся систем обычно имеют дело с огромной массой информации о температурах, давлении в системе и о концентрации компонентов в фазах и подсистемах. Поэтому необходимо подчеркнуть, что величина коэффициента распределения  $K(T)$  зависит от способа выражения концентраций, находящихся в равновесии веществ. Уравнение закона распределения имеет силу и в случае выражения концентрации веществ не только в мольно-объемных долях, но и в молекулярных количествах и в весовых процентах.

В физико-химических системах (экспериментальных и природных) большую роль играют ионные процессы. Термодинамика ионных процессов в растворах подробно рассмотрена Г. А. Крестовым (1973). Этот автор подчеркивает роль различных величин (константы равновесия, энтальпии, энтропии и др.) в аналитическом описании хода ионных процессов: «С количественной стороны равновесие ионных химических реакций характеризуют обычно константой равновесия, широко используемой для выяснения направленности процесса, условий образования тех или иных частиц, степени превращения и многих других вопросов». И далее: «С термодинамической точки зрения особый интерес представляет исследование влияния составляющих этой величины (энтальпийной, энтропийной и структурной) на протекание ионных процессов» (Крестов, 1973, с. 273). При термодинамическом анализе ионных процессов — реакций в растворах, как подчеркивает этот исследователь, необходимо выяснить роль среды, поскольку изменение термодинамических свойств растворителя при протекании ионных реакций в растворах очень часто является движущей силой процесса.

О. А. Есин обсуждает закономерности, к которым приводит применение теории совершенных ионных растворов к силикатным полимерам в расплавах типа «окись металла—окись кремния». Согласно О. А. Есину (1973), переход к большому разнообразию анионных структур приближает весьма упрощенную теорию к действительности. Таким образом, существование в расплавленных силикатах набора ансамблей кремнекислородных анионов, т. е. протекание в силикатных расплавах ряда процессов анионообразования, требует учета большого многообразия анионных форм. О. А. Есин показывает, при каких значениях константы равновесия  $K$  в силикатных расплавах обуславливается образование кремнекислородных анионов: линейных цепей, тримера (тройного кольца), мономеров (изолированных кремнекислородных тетраэдров) и др.

Приведенные выше отдельные наблюдения над растворами и расплавами свидетельствуют, что при моделировании физико-химических процессов кристаллизации следует учитывать целый ряд особенностей строения, состава и свойств не только всей системы, но и отдельных фаз, в том числе и жидкой фазы. Отсюда, помимо общих особенностей моделирования процессов кристаллизации, разбираемых в настоящей работе, каждая конкретная задача — конкретное исследование — должна учитывать и специфические детали протекания данного процесса, поскольку различные «потоки» (энергии, вещества и т. д.) и «термодинамические силы», характеризующие необратимые процессы, из законов классической термодинамики не выводятся.

#### О ПРАВИЛАХ СОСТАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Отдельные стороны моделирования физико-химических процессов, подробно рассмотренные выше («общие принципы», «теоремы подобия», «условия подобия процессов», «методы представления моделируемых величин», «условия однозначного соответствия модели процесса самому исследуемому процессу», «ограничения, накладываемые на выбор масштабов

переменных» и др.), являются той основой, на которой должны быть созданы правила составления физико-химических моделей: а) диаграмм составов и б) диаграмм моделей процессов.

Физико-химическими данными и диаграммами состояния в настоящее время пользуются не только специалисты, но и большая группа «потребителей» из различных естественных наук. Практические исследования требуют создания таких диаграмм, которые были бы не только подобны сходным по составу системам, но и представлялись в виде, сопоставимом с диаграммами предыдущих исследований. До настоящего времени вопрос о правилах составления физико-химических диаграмм (состава и моделей процесса), по-видимому, не поднимался. По этой причине даже в справочной литературе сходные системы приводятся в несопоставимом виде. В одних случаях растворитель располагается справа, а в других диаграмма с тем же растворителем оказывается вычерченной в перевернутом виде. Если же путем изменения масштабов добиться совпадения (например, у двойных систем плавкости) по оси составов, то шкала по оси температур обычно расходится. Поэтому не видно, как влияет замена одного окисла на другой в ряду, например, окисел—кремнезем, а ведь наклон ликвидусных линий имеет физический смысл термодинамического параметра (энтальпии).

Для упрощения работы с огромной новой информацией, на наш взгляд, следует создать «правила составления физико-химических моделей процессов кристаллизации и равновесных состояний». Поскольку теоретической основой физико-химического анализа является термодинамика, то при составлении этих правил следует, по-видимому, учитывать международное «Руководство для публикации данных по термодинамике». Это «Руководство» создано Комиссией по термодинамике и термохимии Международного союза по чистой и прикладной химии на заседании в Вашингтоне в 1971 г. в составе: Э. Ф. Веструм (США, председатель), В. П. Колесов (СССР), М. Л. Мак-Глашап (Великобритания), Жан Рукеро (Франция), Сузо Секи (Япония), К. Е. Вандерзи (США). Текст этого «Руководства» опубликован в «Журнале физической химии», т. XLVII, вып. 9, с. 2459—2465, 1973 г. Комиссия решила, что «Руководство» должно быть широко распространено «с целью помочь решению ряда насущных проблем в публикации научных работ и в надежде, что оно может стимулировать аналогичную деятельность других организаций». По замыслу составителей, эта резолюция адресована не только специалистам, но также всем, кто публикует термодинамические величины хотя бы в качестве побочного результата исследований. Необходимо, чтобы все — независимо от цели их определения — следовали предложениям, содержащимся в «Руководстве», так как это обеспечивает возможность использования результатов исследований с максимальной пользой.

Приведем основные выдержки из различных разделов «Руководства» для публикаций данных по термодинамике, сохраняя названия разделов и следуя его тексту.

Основные общие положения. Информация должна быть такой, чтобы новые численные данные могли быть сопоставлены и согласованы с уже имеющимися в литературе. В соответствии с этим первейшая обязанность авторов состоит в том, чтобы сообщать численные данные в форме, максимально близкой к результатам непосредственных измерений. Для удобства читателя автор может надлежащим образом обрабатывать и коррелировать первичные данные и давать вычисленные на их основе вторичные данные, часто являющиеся более удобными для их дальнейшего использования. Однако при этом вторичные данные никогда не должны включаться в публикацию за счет сокращения в ней первичных данных, на которых они были основаны. В дополнение к собственно экспериментальным данным должны приводиться оценки погрешностей измерений и вероятная точность полученных данных. Должны быть

указаны методы анализа исходных данных и сделанные при этом предположения. Должно быть указано, где читатель может найти полные данные.

Во всех термодинамических исследованиях должны сообщаться методы и результаты всех анализов исходных и (или) конечных схем, включая исследования полноты реакции, побочных процессов, потери компонентов при их испарении из смеси, коррозии аппаратуры и т. д. Авторы должны с возможной степенью близости следовать рекомендациям, данным в Международной системе единиц (СИ) и «Руководстве по символам и терминологии физико-химических величин и единиц» (Мак-Глашан, 1970).

**Способы представления результатов.** Таблицы с соответствующими зависимыми и независимыми переменными являются часто лучшей формой представления первичных данных. Но иногда возникают обстоятельства (особенно в случае большого числа измерений), когда той же цели можно достигнуть приведением уравнений температурной зависимости или графика, представляющего отклонения индивидуальных точек. Такой метод позволяет во многих случаях уменьшить объем представляемых результатов и в то же время обеспечивает ясность изложения и полноту представления экспериментальных данных без приведения таблиц.

Значения высокотемпературных термодинамических функций могут приводиться также в форме произвольных эмпирических уравнений, включающих такое число членов, которое необходимо для представления энтальпии, давления пара или других величин в пределах погрешности их определения во всей области измерений. Такой способ (представления только уравнений) нецелесообразен, если рассматриваемая функция оказывается в значительной степени немонотонной.

Графическое или аналитическое представление первичных или вторичных данных в некоторых случаях оказывается более удобным для читателя, но в общем случае не является удовлетворительной заменой табличной формы представления результатов прецизионных экспериментальных измерений. Детальные таблицы вторичных величин (например, сглаженные значения округленных температур) должны быть построены таким образом, чтобы не происходило заметного снижения точности данных при их интерполировании по формулам, эквивалентным пятизначной интерполяции методом Лагранжа. В частности, следует сохранять достаточное число знаков, чтобы такая интерполяция была целесообразной.

**Представление теплофизических и термохимических данных.** При описании результатов исследований зависимости от температуры термодинамических (теплофизических в частности) свойств не вступающих в реакцию систем и для обеспечения возможности установления влияния на результаты измерений термической предыстории вещества и возможности оценки степени надежности полученных данных необходимо, чтобы в публикации приводились следующие сведения: таблицы экспериментальных значений теплоемкости или измерения энтальпии, включая, когда это важно (т. е. в областях фазовых переходов, при предплавлении и в аномальных областях), действительные инкременты температуры в опытах; сведения о хронологической последовательности измерений в случаях заметного влияния термической предыстории образцов (данные представляются в хронологическом порядке или в тексте даются соответствующие примечания); значения изменений энергии (или энтальпии), а также значения температуры, отвечающие изотермическим фазовым переходам; степень надежности данных, выраженная соответствующими оценками погрешностей.

Эти первичные экспериментальные данные могут быть дополнены таблицей «сглаженных» значений термодинамических свойств при выбранных температурах, которую обычно приводят в статьях для удобства читателя, но никогда нельзя их опускать и заменять этой таблицей.

Представление результатов расчетов термодинамических функций. Поскольку ценность calorиметрических исследований возрастает в случае приведения в них вычисленных на основании измерений значений термодинамических функций, то в «Руководстве» особо отмечаются рекомендации для предоставления таких рассчитанных величин. Там же перечислены необходимые для таких расчетов сведения, которые могут быть положены в основу статистических термодинамических расчетов. Особо обращается внимание на способы изображения точности выполненных расчетов. С целью обеспечения необходимой гладкости функций, их интерполирования и внутренней согласованности рекомендуется оставлять один лишний знак, не оправданный с точки зрения абсолютной точности данных. В случае приближенных расчетов достаточно приводить два знака после запятой, при более приближенных — один знак после запятой, а при еще более приближенных расчетах, основанных на ненадежных calorиметрических данных, оставлять один знак, но давать его нужно под строчкой, например:  $12,3 \text{ кал} \cdot \text{К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$  или  $51,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ .

Представление  $P - V - T$  данных. В работу необходимо включать первичные данные — не показания приборов, а значения физических свойств, вычисленные с использованием уравнений, поправок и т. д. Эти данные надо приводить полностью вместе с кратким обсуждением всех поправок и метода отнесения к определенным значениям параметров измерений.

Следует ясно указывать метод пересчета экспериментальных величин в конечные результаты. В частности, должны указываться методы «сглаживания» результатов измерений, а также численного дифференцирования, интегрирования и последовательности их применения. Необходимо также указывать разности между «сглаженными» и «несглаженными» данными. При составлении итоговой таблицы необходимо четко указать, какие результаты работ других авторов были при этом использованы.

Если результаты представляются в форме таблицы, то приводимые данные должны быть достаточны для точного построения поверхности  $P - V - T$  (а при физико-химическом анализе — для построения соответствующих поверхностей состав—свойство). В области аномалий должна быть проведена проверка на согласованность. В литературе имеется руководство о представлении работ в данной области.

Следует отчетливо указать, какую шкалу температур и давлений авторы используют в своих измерениях.

Представление результатов других исследований равновесий. В эту категорию попадают такие различные по своему характеру исследования, как измерения давления паров, исследования растворимости, распределения, диссоциации, адсорбции или других химических процессов самыми различными методами и т. п. Такие измерения позволяют определить значение изменения стандартной энергии Гиббса, однако нужно быть особенно осторожным при отнесении результатов измерений к какой-либо конкретной реакции.

Должны приводиться доказательства того, что равновесие действительно достигается. Должны полностью указываться первичные данные, которые в данном случае совпадают с указанными в разделе о  $P - V - T$  свойствах, а также методы приведения результатов к стандартным условиям с обязательным указанием использованных при этом вспомогательных данных и уравнений.

Представление приближенных данных. Хотя обсуждаемая здесь резолюция Комиссии по термодинамике и термохимии («Руководство») касается в первую очередь публикации точных данных, полученных надежными экспериментальными методами и с детально охарактеризованными веществами, считается, что во многих случаях для нужд техники проводятся ориентировочные измерения, и они также

представляют ценность для публикации. Для представления таких данных приведенные рекомендации неприменимы в полной мере и в таких случаях следует публиковать краткие сообщения, суммирующие важнейшие результаты, и указывать, где можно получить по этому поводу более детальные сведения.

Дополнительные рекомендации имеются в отношении представления данных по термическому анализу, широко распространенному в исследованиях по фазовым превращениям экспериментальных и природных соединений.

Рассмотренное выше «Руководство» подготовлено Международной комиссией, одобрено V Всесоюзной конференцией по калориметрии и утверждено Научным советом по химической термодинамике и термохимии. Оно заменяет «Рекомендации относительно публикации результатов калориметрических измерений», ранее принятые Научным советом по химической термодинамике в 1965 г.

---

Заканчивая книгу, отметим, что методы исследования (анализа и моделирования) необратимых процессов могут быть разных логических уровней познания, например: 1) эмпирического исследования, 2) познания физико-химических закономерностей, 3) аксиоматического обоснования общих (термодинамических) законов и соотношений. Настоящая книга посвящена рассмотрению второго логического уровня познания необратимых процессов. В ней обоснован целенаправленный выбор моделей, переменных и их масштабов (подобных «механизму» процесса в объекте исследования).

Предстоит большая работа по реализации возможностей исследования динамически изменяющихся систем, которые открывает теория физико-химического моделирования. На наш взгляд, наибольшие перспективы имеют: а) разработка методологии физико-химического анализа и моделирования; б) создание и практическая реализация правил моделирования необратимых процессов и вытекающих из них прикладных методов и приемов физико-химического исследования. В осуществлении этих перспектив существенную роль будет играть и автоматизация обобщения исходной физико-химической информации. Однако здесь следует позаботиться о сознательном развитии автоматизации обобщений во избежание выбора случайных направлений, удовлетворяющих лишь узко прикладным задачам.

## ЛИТЕРАТУРА

- Абрамович И. М., Груза В. В. Фациально-формационный анализ магматических комплексов. Петрохимические исследования. Л., «Недра», 1972, 240 с.
- Алексеев В. Ф. О взаимной растворимости жидкостей. — Горный журнал, 1879, т. 4, с. 83—114.
- Алексеев В. Ф. О растворах. — Горный журнал, 1885, т. 10, с. 385—434.
- Аносов В. Я. Методы изображения систем со многими переменными. — Успехи химии, 1936, т. 5, вып. 7, 8, с. 987.
- Аносов В. Я. Метрика равновесной химической диаграммы. — В кн.: Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940, с. 269—286.
- Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947, с. 876.
- Белов Н. В. Послесловие к кн.: Э. Н. Елисеев. Вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем. Л., «Наука», 1971, с. 122.
- Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов. М., «Мир», 1974, 464 с.
- Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М., «Химия», 1974, 688 с.
- Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, «Наукова думка», 1970, 544 с.
- Болдырев А. К. Схема научных работ Е. С. Федорова. Существенные черты его работ по геометрии и геометрической кристаллографии. — Изв. Геогр. инст., 1924, вып. 2, с. 123—133.
- Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. М., «Мир», 1964, 517 с.
- Большая советская энциклопедия. Распределения закон, т. 36, с. 49.
- Борн М. Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики. — В кн.: Развитие современной физики (пер. нем. изд. 1921 г.). М., «Наука», 1964, с. 223—256.
- Бозэн Н. Л. Эволюция изверженных пород (пер. англ. изд. 1928 г.). М.—Л.—Новосибирск, ОНТИ НКТП СССР, Гос. научн.-техн. горно-геолого-нефтяное изд-во, 1934, 324 с.
- Булкин Г. А. Введение в статистическую геохимию. Приложение теории информации к геохимии. Л., «Недра», 1972, 207 с.
- Ваничев А. П. О расширении содержания физического подобия. — ЖТФ, 1938, т. VIII, вып. 2, с. 198.
- Вейник А. И. Тепловые основы теории литья. М., Машгиз — Гос. научн.-техн. изд-во машиностр. и судостр. лит., 1953, 383 с.
- Веников В. А. Применение теории подобия и физического моделирования в электронике. М., Госэнергоиздат, 1949.
- Веструм Э. Ф., Колесов В. П., Мак-Глашан М. Л., Рукеро Жан, Секи Сузо, Вандерзи К. Е. Руководство для публикации данных по термодинамике. — ЖФХ, т. 47, 1973, № 9, с. 2459—2465.
- Гершун Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М., «Наука», 1972, 392 с.
- Гиббс Дж. У. Термодинамические работы (пер. с англ. под ред. В. К. Семенченко). М.—Л., Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1950, 492 с.
- Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., «Мир», 1973, 280 с.
- Грин Т. Х. Экспериментальное исследование генезиса апортзитов при высоких давлениях. — В кн.: Петрология верхней мантии, сер. «Науки о Земле», т. 8. М., «Мир», 1968, с. 228—255.

- Губин В. Е., Хазиев Н. Н. О термоконцентрационной конвекции. — Изв. АН СССР, мех. жидк. и газа, № 3, 1970, с. 166.
- Гухман А. А. Введение в теорию подобия. Изд. 2, дополненное и переработанное. М., «Высшая школа», 1973, 296 с.
- Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов (пер. с англ. под ред. В. К. Семенченко). М., ИЛ, 1954, 120 с.
- Дьяконов Г. К. Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. М., Изд-во АН СССР, 1959, 206 с.
- Елисеев Н. А. Структурная петрология. Изд-во ЛГУ, 1953, 309 с.
- Елисеев Н. А. Диаграмма-модель хода процесса дифференциации магмы. — В кн.: Н. А. Елисеев, Э. Н. Елисеев, Е. К. Козлов, П. В. Лялин, В. А. Маслеников. Геология и рудные месторождения Мончегорского плутона. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 60, 61.
- Елисеев Н. А. Химизм горных пород, процессы кристаллизации и дифференциации при возникновении различных горных пород. — В кн.: Н. А. Елисеев, Г. И. Горбунов, Э. Н. Елисеев, В. А. Маслеников, К. Н. Уткин. Ультраосновные и основные интрузии Печенги. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961, с. 87—97.
- Елисеев Н. А. Основы структурной петрологии. Л., «Наука», 1967, 258 с.
- Елисеев Н. А., Пацуши с Б. И. Метаморфизм Печенгских горных пород. — В кн.: Ультраосновные и основные интрузии и сульфидные медно-никелевые месторождения Печенги. М., Изд-во АН СССР, 1952, с. 36—70.
- Елисеев Э. Н. Геохимия главнейших сульфидных медно-никелевых провинций СССР. — В кн.: Проблемы геохимии, вып. 1. Львов, изд-во Львовск. унив., 1959, с. 6—183.
- Елисеев Э. Н. Физико-химические диаграммы кристаллизации интрузивных пород. Система (Na, K, Ca)O—(Mg, Fe)O—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> (на укр. яз.). Тези допов. секц. геол.-геогр. (Ювід. наук. сесія). Львов, изд-во Львовск. унив., 1961, с. 3, 4.
- Елисеев Э. Н. Особенности трещинной тектоники трапповых интрузий и ее роль в размещении медно-никелевого оруденения. — В кн.: Проблемы геологии и минеральных ресурсов Таймыра, Северной Земли и севера Средне-Сибирского плоскогорья. Тр. НИИГА, т. 145, М., «Недра», 1965, с. 232—240.
- Елисеев Э. Н. Термодинамические уравнения распределения химических элементов при кристаллизации магмы. — Минерал. свб. Львовск. унив., 1966, № 20, вып. 2, с. 166—177.
- Елисеев Э. Н. Геохимия изверженных горных пород. — В кн.: А. А. Полканов, Н. А. Елисеев, Э. Н. Елисеев, Г. И. Кавардин. Массив Гремяха—Вырмес на Кольском полуострове. М.—Л., «Наука», 1967, с. 170—227.
- Елисеев Э. Н. Применение принципа остаточных систем для характеристики магматической дифференциации и металлогенической специализации базитов и гипербазитов. — Тез. докл. Регион. петрогр. совещ. по магматизму Балтийского щита. Апатиты, 1968, с. 42—45.
- Елисеев Э. Н. Проблемы динамики процессов кристаллизации магмы. — В кн.: Петрология и структурный анализ кристаллических образований. Л., «Наука», 1970, с. 51—70.
- Елисеев Э. Н. Вариационный физико-химический анализ процессов кристаллизации многокомпонентных систем. Л., «Наука», 1971, 128 с.
- Елисеев Э. Н. Логарифмика И. Ф. Шредера, ее развитие и управление составом фаз методом кристаллизации. — Краткие тез. докл. годичной конф. Ленингр. отд. Сов. нац. объедин. истории и философии, естествознания и техники. Л., изд. ГО СССР, 1972а, с. 33—39.
- Елисеев Э. Н. Сравнение докембрийских изверженных горных пород на основе принципов вариационной систематики. — Краткие тез. докл. к Смп. «Специфика докембрийского магматизма», 21—23 ноября 1972 г. Л., изд. НИИГА, 1972б, с. 18—20.
- Елисеев Э. Н. Физико-химическое направление в исследованиях природных процессов (школа Ленинградского горного института). — В кн.: Геологи Ленинградского горного института. Очерки по истории геологических знаний, вып. 17. М., «Наука», 1974а, с. 110—121.
- Елисеев Э. Н. Общие принципы моделирования процессов минералообразования. — Минерал. сб. Львовск. унив., № 28, 1974б, вып. 4, с. 7—13.
- Елисеев Э. Н. Развитие физико-химических идей в Петербургском—Ленинградском горном институте. — Тр. Лен. Инст. истории естествознания и техники. Л., «Наука», 1975, с. 126—143.
- Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. М., «Высшая школа», 1974, 341 с.
- Есин О. А. О совершенных ионных растворах силикатных полимеров. — ЖФХ, 1973, т. 47, № 9, с. 2320—2323.
- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. I. Реакции между газообразными и твердыми фазами. Свердловск—М., Металлургиздат, 1950, 510 с.

- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия прометаллургических процессов. Ч. II. Взаимодействие жидкостей с газами и твердыми фазами. Свердловск—М., Металлургиздат, 1954, 606 с.
- Жуков А. А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. М., «Металлургия», 1971, 272 с.
- Заварицкий А. Н. Щелочные горные породы Ишима. — Тр. Петрогр. инст. АН СССР, вып. 7—8. М., Изд-во АН СССР, 1936, с. 47—105.
- Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, 400 с.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М., Госгеолтехиздат, 1961, 383 с.
- Зих О. Логические и методологические основы эксперимента. — В кн.: Мировоззренческие и методологические проблемы научной абстракции (пер. с польск.). М., ИЛ, 1960, с. 302—379.
- Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., «Наука», Гл. ред. физ.-мат. лит., 1971, 415 с.
- Иванов Б. Н. Принципы современной физики. М., «Наука», 1973, 128 с.
- Йодер Г. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм (результаты экспериментального изучения природных образований и синтетических систем). М., «Мир», 1965, 248 с.
- Капустинский А. Ф. Физическая химия металлургических процессов. Т. I. Физико-химические основания исследовавший металлургических процессов. М.—Л.—Свердловск, Гос. научно-техн. изд. по черн. и цветн. металлург., 1933, 222 с.
- Каратеодори К. Об основах термодинамики. — В кн.: Развитие современной физики. (пер. с нем. изд. 1909 г.). М., «Наука» 1964, с. 188—222.
- Кемпфер Ф. Путь в современную физику. М., «Мир», 1972, 375 с.
- Кирпичев М. В. Теория подобия как основа эксперимента. — Изв. АН СССР, ОТН, 1945, с. 333—338.
- Кирпичев М. В. Теория подобия. М., Изд-во АН СССР, 1953, 96 с.
- Коржинский Д. С. Принцип подвижности целочей при магматических явлениях. — В кн.: Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946, с. 242—264.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 184 с.
- Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., «Наука», 1969, 111 с.
- Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., «Наука», 1973, 288 с.
- Козн М., Хейне В. Подгонка псевдопотенциалов под экспериментальные данные и дальнейшее их применение. — В кн.: В. Хейне, М. Бозн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала. М., «Мир», 1973, с. 55—294.
- Кратц К. О., Елисеев Э. Н. Геохимия нормальной направленной кристаллизационной дифференциации. — Тез. докл. Междунар. геохим. конгр. СССР, М., июль 1971, т. I. М., изд. ВИНТИ, 1971, с. 56, 57.
- Кратц К. О., Елисеев Э. Н. Геохимия процессов кристаллизационной дифференциации. — Тр. Междунар. геохим. конгр. в Москве, т. I. Изд. ВИНТИ, М., 1972, с. 340—360.
- Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973, 304 с.
- Кричевский И. Р. Понятие и основы термодинамики. Изд. 2, М., «Химия», 1970, 440 с.
- Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. М., «Недра», 1964, 387 с.
- Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. 3-е доп. изд., Л., ОНТИ—ХИМТЕОРЕТ, 1936, 193 с.
- Кутюлин В. А. Статистическое изучение химизма базальтов. М., «Наука», 1969, 142 с.
- Кутюлин В. А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. Новосибирск, «Наука», 1972, 208 с.
- Лодочников В. Н. Простейшие способы изображения многокомпонентных систем (тройные и четверные системы). — Изв. ИФХА, 1924, т. 2, вып. 2, с. 255.
- Лодочников В. Н. Простейшие способы изображения многокомпонентных систем (системы с числом компонентов более четырех до семи включительно). — Изв. ИФХА, 1926, т. 3, вып. 1, с. 42.
- Мак-Глашан М. Л. Руководство по символам и терминологии физико-химических величин и единиц. 1970. Цит. по: Веструм Э. Ф. и др. Руководство для публикации данных по термодинамике. — ЖФХ, т. 47, 1973, № 9, с. 2464.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., «Наука», 1964, 327 с.
- Менделеев И. Исследование водных растворов по удельному весу. Цит. по: Д. И. Менделеев. Растворы. Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 381—1073.

- Николаев В. А. О некоторых особенностях реакции метаморфизма с участием воды и углекислоты. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1947, № 4, с. 3—32.
- Николаев В. А. Некоторые данные о выводе уравнения И. Ф. Шредера и применении его к силикатным системам. — В кн.: Вопросы петрографии и минералогии, ч. II. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 411—420.
- Основы теории подобия и моделирования. Терминология. — В кн.: Сб. рекомендуемых терминов, 1973, вып. 88. М., «Наука», 21 с.
- Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М., «Наука», 1970.
- Пивоварова Ю. Д., Шурьгин А. М. Влияние количества признаков (компонент силикатного анализа) на эффективность разделения гранитоидных комплексов Северного Казахстана. — В кн.: Математические методы в геологии, сб. НСО № 7. Изд-во МГУ, 1970, с. 23—34.
- Полканов А. А., Елисеев Н. А., Елисеев Э. Н., Кавардин Г. И. Массив Гремяха—Вырмес на Кольском полуострове. М.—Л., «Наука», 1967, 236 с.
- Путилов К. А. Полуэмпирическая картина строения металлов (к применению метода термодинамического подобия). — В кн.: Исследования по термодинамике. Моск. общ. испыт. прир., сек. физики. М., «Наука», 1973, с. 66—87.
- Радищев В. П. О применении геометрии четырех измерений к построению равновесных физико-химических диаграмм. — Изв. СФХА, 1947, т. 15, с. 7.
- Разоренов Г. И. Выбор масштабов при моделировании. М., «Советское радио», 1973, 160 с.
- Рингвуд А. Э., Грин Д. Х. Экспериментальное изучение перехода габбро в эклогит и некоторые геофизические выводы. — В кн.: Петрология верхней мантии, сер. «Науки о Земле», т. 8. М., «Мир», 1968, с. 78—117.
- Родионов Д. А. О виде функций распределения содержания минералов в изверженных горных породах. — В кн.: Вопросы методов изучения руд и минералов редких элементов. Тр. ИМГРЭ, вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 9—16.
- Родионов Д. А. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. М., «Недра», 1968, 158 с.
- Ротштейн А. А. Магматические фации ультраосновных изверженных пород толентовой серии. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Руководство для публикации данных по термодинамике. — ЖФХ, т. 47, 1973, вып. 9, с. 2459—2465.
- Садыков Б. С. К теории кинетических коэффициентов. — ЖФХ, т. 46, 1972, вып. 3, с. 752, 753.
- Седов Л. И. Механика сплошной среды. Тт. 1 и 2. М., «Наука», 1970.
- Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. М., «Наука», 1972, 440 с.
- Семенченко В. К. Примечания редактора к кн.: Дж. У. Гиббс. Термодинамические работы. М.—Л., Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1950, с. 445—486.
- Семенченко В. К. Предисловие к кн.: К. Денбиг. Термодинамика стационарных необратимых процессов. М., ИЛ, 1954, с. 3—9.
- Синг Дж. Л. Классическая динамика. М., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963.
- Скрейнмакере Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия (пер. с англ. с доп. и измен. Н. В. Белова). М., ИЛ, 1948, 214 с.
- Собельман Е. И. Фазовые соотношения в сингулярных системах и комплексах и типы нонвариантных и мультисистем. — Геохимия, 1964, № 6, с. 542—548.
- Соловьев С. П. Петрографическое наследство Е. С. Федорова. — В кн.: Кристаллография, вып. 3. Изд. ЛГИ, 1955, с. 147—156.
- Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М., Изд-во АН СССР, 1959, 582 с.
- Сорокин В. С. Вариационный метод в теории конвекции. Прикл. матем. и мех., т. 17, 1953, № 1, с. 39.
- Степанов Н. И. Метрика равновесной химической диаграммы. — Успехи химии, т. 5, 1936, вып. 7—8, с. 972.
- Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Термодинамика многокомпонентных многофазных систем. Изд-во ЛГУ, 1969, 189 с.
- Сторонкин А. В., Мариничев А. Н., Жаров В. Т. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. XII. О вариантности гетерогенных частично закрытых систем с химическими превращениями при наличии ограничений на свойства сосуществующих фаз. — ЖФХ, т. 47, 1973, № 12, с. 3016—3020.
- Тернер Ф., Ферхуген Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород. М., ИЛ, 1961, 592 с.
- Тёрмонд К. Д. Управление составом полупроводников методами кристаллизации. — В кн.: Полупроводники. М., ИЛ, 1962, с. 140—176.
- Толстой М. И., Остафийчук И. М., Гудименко Л. М. К вопросу о типах кривых статистического распределения химических элементов в горных породах и способах расчета их параметров. — Геохимия, 1965, № 11, с. 1325—1334.

- Федоров Е. С. О новой группе изверженных горных пород. — Изв. Моск. с.-х. инст., кн. 1, 1896, с. 168—187.
- Федоров Е. С. Об изучении химизма минералов и горных пород. — Зап. С.-Петербур. минер. общ., 2-я сер., ч. 37, 1899, вып. 2, с. 269—310.
- Федоров Е. С. Естественная классификация и символизация химического состава изверженных горных пород. — Зап. С.-Петербур. минер. общ., 2-я сер., ч. 28, 1900а, вып. 2, с. 395—446.
- Федоров Е. С. Химические отношения горных пород и их графическое изображение. — Зап. Горн. инст., 1907, т. I, вып. 1, с. 1—19.
- Федоров Е. С. Простое и точное изображение точек пространства 4-х измерений на плоскость посредством векторов. — Зап. Горн. инст., т. II, 1909, вып. 3, с. 213—240.
- Федоров Е. С. Существенное усовершенствование графических схем, треугольной и тетраэдрической. — Зап. Горн. инст., т. III, 1911, вып. 3—4, с. 188—192.
- Федоров Е. С. Наглядное изображение химического состава пород из области Христиании и лав Кавказа. — Зап. Горн. инст., т. V, 1914, вып. 2—3, с. 210—223.
- Федоров Е. С. Разум и инстинкт. — Природа, 1915, № 7—8, с. 895—906.
- Федоров Е. С. Графические операции с четырьмя независимыми переменными. — Изв. Акад. наук, 6-я сер., т. XII, ч. I, 1918а, № 7, с. 615—624.
- Федоров Е. С. Приложение графических операций с тремя неизвестными переменными к составу слюд. — Изв. Акад. наук, 6-я сер., т. XII, ч. I, 1918б, № 7, с. 625—630.
- Федоров Е. С. Химический тетраэдр в петрографии. — Изв. Акад. наук, 6-я сер., т. XII, ч. I, 1918в, № 7, с. 631—644.
- Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967, 544 с.
- Хорафас Д. Н. Системы и моделирование. М., «Мир», 1967, 419 с.
- Чайка Л. А. Взаимосвязь состава и свойств горных пород (сборник анализов). Л., НИИГА МГ СССР, вып. 1, 1967, 174 с.; вып. 2, 1968, 158 с.
- Черкашин Е. Е. Метрика равновесной химической диаграммы систем с ассоциированными компонентами. Изд-во Львовск. унив., 1958, 107 с.
- Черри К. Человек и информация (критика и обзор) (пер. с англ.), М., «Связь», 1972, 368 с.
- Честер Дж. Теория необратимых процессов (пер. с англ.). М., «Наука», 1966, 111 с.
- Шредер Й. Ф. О зависимости между температурами плавления твердых тел и их растворимости в жидкостях. — Горный журнал, 1890а, № 1, с. 272—327.
- Шредер И. По поводу отклонений от законов Рауля. — ЖРФХО, т. 22, 1890б, вып. 9, с. 550.
- Яноши Л. Теория и практика обработки результатов измерений. Изд. 2. М., «Мир», 1968, 462 с.
- Bar-Hillel Y., Carnap R. An Outline of a Theory of Semantic Information. — M. I. T. Res. Lab. Electr. Techn. Rept., 1953, p. 247.
- Bowen N. L. The ternary system: diopside—forsterite—silica. — Amer. Journ. Sci., 1914, v. 38, p. 207—264.
- Chen C. F., Briggs D. G., Wirtz R. A. Stability of thermal convection in a salinity gradient due to lateral heating. — Int. Journ. Heat Mass Transfer, v. 14, 1971, № 1, p. 57.
- Green T. H., Ringwood A. E. Crystallization of gernet—bearing rhyodacite under high-pressure hydrous conditions. — Journ. Geol. Soc. Austral., v. 19, Part 2, 1972, No. 2, p. 203—212.
- Falk G. Die Rolle der Axiomatik in der Physik, erläutert am Beispiel der Thermodynamik. — Naturwissenschaften., Bd. 46, 1959, No. 16, S. 460—468.
- Fedorow E. Versuch einer Theorie der Thermodynamik der Krystalle. — Zeitschr. f. Krist. u. Min., Bd. XXVIII, Hft 4—5, 1897, S. 483—501.
- Fedoroff E. S. Sur la nomenclature petrographique. «VIII Congres geologique international. — Compte rendu, v. I. Paris, 1900, p. 226—238.
- Fedorow E. Allgemeinste Krystallisationsgesetze und die darauf fussende eindeutige Aufstellung der Krystalle. — Zeitschr. f. Krist. u. Min., Bd. XXXVIII, Hft 4—5, 1904, S. 321—490.
- Harker A. The Natural History of Igneous Rocks. London, 1909.
- Hart J. E. On sideways diffusive instability. — Journ. Fluid Mech., v. 47, 1971, No. 2, 279.
- Kushiro I. Determination of liquidus relation in synthetic silicate systems with electron probe analysis: the system forsterite—diopside—silica. — Amer. Miner., v. 57, 1972, No. 7—8, p. 1260—1271.
- Lavenda B. H. Principles of moderation in nonequilibrium thermodynamics. — Lett. Nuovo sim., v. 10, 1974, No. 7, S. 289—294.
- Nakano H. Progr. Theor. Phys., v. 23, 1960, p. 180, 182, 526. Цит. по: Честер Дж. Теория необратимых процессов. М., «Наука», 1966.
- Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. — Phys. Rev., v. 37, 1931, No. 14, p. 405—426; v. 38, 1931, No. 12, p. 2205.

- Salsburg Z. W. Theory of multicomponent fluid mixtures. III. A pseudo pair potential. — *Journ. Chem. Phys.*, v. 36, 1962, No. 8.
- Schairer J. F., Kushiro I. The join diopside—silica. *Carneg. Inst. Wash., Year Book*, v. 63, 1964, p. 130—132.
- Schairer J. F., Yoder H. S. Jr. The system diopside—enstatite—silica. — *Carneg. Inst. Wash., Year Book*, v. 61, 1962, p. 75—82.
- Shaw D. M. Element distribution laws in geochemistry. *GCA*, v. 23, 1960, p. 116—134.
- Szamosi G. Variational principle in thermodynamics. — *Found. Phys.*, v. 3, 1973, No 2, p. 241—246.
- Thorpe S. A., Hutt P. K., Soulsby R. The effect of horizontal gradients on thermohaline convection. — *Journ. Fluid Mech.*, v. 35, 1969, No. 4, p. 677.
- Tisza L. The thermodynamics of phase equilibrium: from the phase rule to the scaling laws. — *Pure and Appl. Chem.*, v. 22, 1970, No. 3—4, p. 261—272.
- Yang H. Y. Synthesis of the iron-free pigeonite at atmospheric pressure. — *Geol. Soc. Amer., Abstr. Progr.*, v. 3, 1971, p. 759, 760.
-

## УКАЗАТЕЛЬ ВАЖНЕЙШИХ ТЕРМИНОВ

- Автомодельные уравнения 72  
 Аксиоматика термодинамики К. Каратеодори 48, 49, 62  
 Аналитическое моделирование процессов кристаллизации 17, 35, 59, 92, 137, 139  
 Анизотропные физико-химические системы 29, 31, 34, 82  
 Ассимиляция системой вещества 51, 75, 76  
  
 Вариантность систем 94  
 Вариационные  
 — диаграммы-модели процессов 40, 43, 49, 70, 74, 82, 112, 127  
 — принципы 8, 27, 36, 38, 40, 73, 79  
 Вариационный физико-химический анализ 6, 16, 34, 43, 60, 63, 64, 97  
 Вариация пути в поле экстремалей 54  
 Векторное сложение и преобразования систем 75, 83  
 Вентильные системы 33, 71  
 Вероятность  
 — статистическая 64, 138  
 — термодинамическая 64, 138  
 Возмущения 37  
 Вырожденные системы 25, 56, 93, 95  
  
 Геобарометры 49, 81  
 Геометрические методы анализа в физической химии 10, 15, 35, 41, 47, 83, 88, 103  
 Геометрия  
 — дифференциальная 23  
 — проективная 23  
 Геотермометры 49, 81  
 Гетерогенный комплекс компонентов (фаз) 95  
 Гомеоморфизм вариационных физико-химических диаграмм 118  
 Гравитация 29, 80  
  
 Давление 19, 70, 72  
 Движение фигуративной точки 54  
 Диаграммы  
 — импульсов 12  
 — конфигурации 12  
 — неинформативные 90  
 — парагенетические 42  
 — плавкости 10, 85, 127  
 — лучковые 72, 99  
 — состава (концентрационные) 49, 88, 90, 102  
 — состояний 12, 20, 141  
 — фазовые 12, 120  
 — фазовых переходов 12  
 Динамическая теория процессов кристаллизации 24, 44  
  
 Динамическое подобие процессов 43  
 Дифференциация систем 100  
 Дополнительные положения теории подобия 74, 76, 80, 83, 115, 131  
  
 Закон сохранения энергии 48  
 Законы физико-химического анализа 10, 13, 58  
  
 Инварианты 120  
 Индикаторы подобия 67, 68, 70, 74  
 Искусственные формы представления переменных 88  
  
 Кинетика 28, 34  
 Комбинирование критериев подобия 93  
 Конвективная устойчивость систем 29, 30, 32, 38  
 Конкретизация общего физического закона 62  
 Константы равновесия 62, 79, 98, 121, 140  
 Коэффициенты равновесного распределения 62, 67—70, 78, 85, 92, 98, 113, 121, 139  
 Кристаллизационная дифференциация 103, 106, 115, 118  
 Кристаллизация с обменом вещества между фазами (вентильная) 33, 71, 79  
 Критерильная форма записи уравнений процесса 66, 76  
 Критерии выбора работоспособности гипотез 57, 59  
  
 Линеаризация уравнений процесса 40, 112  
 Логарифмика Шредера 17  
 Логическая сторона обобщений информации 21, 44, 46, 98, 102, 127  
 Локальное равновесие 26  
 Локальный потенциал 8, 26  
  
 Математическая структура динамики систем 35, 95  
 Метод формального рассмотрения многокомпонентных систем 95  
 Методология моделирования 44, 45, 57, 62  
 Методы представления моделируемых величин 86, 87, 88, 91, 109  
 Множества состояний 98  
 Моделирование  
 — математическое (вероятностное) 15, 53, 88, 91, 137  
 — физико-химическое (процессов) 34, 42, 53, 55, 86

- физическое (детерминированное) 14, 15, 53, 55, 61, 62, 88, 91, 97
- Направленная кристаллизация 52, 73, 76, 101, 104, 108, 131, 134
- Неоднородности в физико-химических системах 25, 30, 32, 46, 80, 82, 93
- Непрерывные множества фигуративных точек 17, 23
- Неразличимость 19, 133
- Неустойчивость 8, 30, 31, 37
- Обобщенная форма анализа 93
- Обобщенные переменные 56, 60, 70, 89, 91
- Ограничения
  - взаимосвязью 92
  - в протекании процессов 35, 77, 103, 112, 126
  - числа независимых переменных 93, 94, 112, 126
- Однозначность — единственность решения 59, 60, 64, 67, 69, 70, 95
- Отражение непрерывных изменений 43, 59, 60
- Переменные (способы их выражения) 42, 62, 86, 88, 90, 92, 97
  - комплексные безразмерные 56, 61, 62, 89, 92
- Потоки
  - импульса 27, 79
  - массы 25, 27, 30, 42, 62, 77, 79, 140
  - тепла 25, 30, 42, 77
  - энергии 28, 62, 77, 79, 140
- Правила
  - выявления подобия процессов 74
  - составления физико-химических моделей 15, 141—144
- Правило фаз 8, 66, 113
- Принцип
  - взаимности (Онзагера) 69, 76, 79, 113, 127, 93
  - замедления (Лавенда) 22
  - равновесных концентраций 71, 72, 134
  - симметрии (П. Кюри) 27, 33, 81, 82
- Принципы термодинамики стационарных необратимых процессов 27, 79, 80
- Пространства представлений 42, 115
- Путь изменения состояния системы (процесса) 8, 12, 17, 39, 40, 46, 118
- Равновесие механическое 29
- Расслоенные системы 31, 32, 81
- Рациональная форма представления первоначальных величин 63, 65
- Релаксация неоднородных состояний закрытой системы 25
- Ритмичность строения сложных систем 81
- Руководство для публикации данных по термодинамике 140
- Симметрия
  - движения физической системы 40, 82
  - пространств представлений 85, 115
- Систематика физико-химических систем 33
- Слоистые течения 31, 32
- Стационарность процессов кристаллизации 36, 79
- Стратифицированные смеси 32
- Структура сложных систем 8
- Структурное распределение фаз 26
- Субъективная интерпретация природы 44
- Тенденции изменения состояния системы 37, 50, 71, 92, 97, 104, 112
- Теоремы теории подобия
  - критерии подобия (первая теорема) 65, 70, 92
  - соотношение критериев подобия (вторая теорема) 66, 70
  - условия подобия (третья теорема) 67, 70, 92
- Теория подобия процессов 17, 29, 46, 55, 60, 61, 63, 69, 74, 84, 92
- Термодинамика
  - классической (равновесных состояний) 23, 24, 45, 78, 140
  - необратимых процессов 76, 78, 138
  - протекающих вдали от равновесия 8
- Термодинамические силы 6, 46, 77, 140
- Типы вариационных диаграмм 43
- Топологические проблемы при описании динамики систем 44
- Топология пространств представлений 44, 46
- Точность представления переменных в моделях 86, 87, 92
- Унаследование диаграммой общих черт при увеличении числа переменных 131
- Управление составом фаз методами кристаллизации 17, 19, 67
- Упрощения при изучении процессов 35, 40, 46, 61, 64, 89, 94, 95, 96, 98, 126, 141
- Уравнения
  - Больцмана 138
  - изобарического распределения компонентов 19, 47, 67, 68
  - Шредера 9, 17, 18, 19, 35, 47, 67, 69, 70, 92, 113
  - Шредера—Ле Шателье 19, 47
- Уровни информации о процессах кристаллизации 6, 9, 15
- Условия подобия 67, 72
  - анизотропных и неоднородных систем 80, 81, 82
  - и их сложение 75
  - нелинейных систем 76, 79
  - нестационарных процессов 79
  - при отсутствии геометрического подобия 83, 85, 115, 131
  - сложных систем 74
- Усредненное описание систем 37
- Устойчивость 8, 25, 31, 37
- Фигуративная точка 23
- Физическая природа процесса 42, 46, 57, 59, 61, 101, 125, 136, 137
- Фиктивные законы распределения 66, 88
- Формальный метод сокращения числа фаз (А. В. Сторонкина) 95
- Функциональный анализ метрики физико-химических диаграмм 16, 20, 55, 79, 85
- Центр связанного множества 84, 85, 100
- Центрированные волны
  - — разрежения 99
  - — сжатия 99
- Число
  - переменных 60, 61, 66, 73, 75, 89, 92, 93, 113
  - степеней свободы 113

Эволюция систем 8, 25, 90, 93, 112  
Экстремаль 54  
Экстремум функционалов 54  
Элементарная вариационная физико-химическая диаграмма 47, 99  
Элементы симметрии пространств представлений 85, 115  
Эмпирические  
— корреляции 59  
— параметры состояния 49, 57, 62, 68, 92, 121, 139  
Энергия 19, 43, 48, 61, 94, 131  
Энтальпия плавления 57, 62, 68, 92, 99, 121, 140, 141

Энтропия 39, 48, 57, 61, 62, 138, 140  
Эффекты  
— бародиффузии 30  
— взаимодействия факторов 60, 64  
— Дюфура 77  
— растворимости 112  
— термодиффузии 30

Явления  
— неразличимости свойств и состояния 19, 133  
— переноса 25

**ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ НА ДИАГРАММАХ-МОДЕЛЯХ  
ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Ab — альбит	Fo — форстерит	Og — ортоклаз
An — анортит	Kr — калиофилит	Pr — протоэнстатит
Srx — моноклинный пироксен	Le — лейцит	Pu — пироксены
Sr — кристобалит	Ne — нефелин	Px — пиконит
Di — диопсид	Oi — оливин	Tg — тридимит
En — энстатит	Orx — ромбический пироксен	Q — кварц
Fa — фаялит		Wo — волластонит

$E$	— точка гранитной эвтектики
$E_1-E_2$	— линия пироксен-плагноклазовой эвтектики
$L$	— жидкая фаза
$S$	— твердая фаза
$L_1-L_2$	— поле несмесимости двух жидких фаз $L_1$ и $L_2$
$J_1$ и $J_2$	— инвариантные точки
$K^{ТВ/ж}$	— коэффициент равновесного распределения, характеризующий соотношение молярных концентраций в сосуществующих твердой (ТВ) и жидкой (ж) фазах
$c_{RO}$	— концентрация окислов (RO) в вес. %
$M_{MgO}^{ж}$	— молярная концентрация окисла магния в жидкой фазе
$M_{MgO}^{Di}$	— молярная концентрация окисла магния в диопсиде
$M_{MgO}^{Py}$	— молярная концентрация окисла магния в пироксеновых фазах

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	6
Важнейшие страницы истории создания математических методов анализа кристаллизующихся систем . . . . .	8
Пути дальнейшего развития теории физико-химического анализа . . . . .	20
<b>Часть первая. Необратимые физико-химические процессы кристаллизации . . . . .</b>	<b>23</b>
Глава 1. Теория необратимых процессов . . . . .	23
Проблемы неоднородности и анизотропности в физической химии . . . . .	25
Неоднородные анизотропные физико-химические системы . . . . .	29
Систематика физико-химических систем, в которых протекают необратимые процессы кристаллизации . . . . .	33
Методы исследования неоднородных анизотропных физико-химических систем . . . . .	34
О применимости вариационных принципов к анализу необратимых процессов . . . . .	35
Глава 2. Путь процесса кристаллизации . . . . .	39
Принцип наименьшего действия и путь процесса изменения физико-химической системы при кристаллизации . . . . .	40
Типы вариационных диаграмм . . . . .	43
<b>Часть вторая. Теоретические основы моделирования физико-химических процессов . . . . .</b>	<b>55</b>
Глава 3. Общие принципы моделирования процессов кристаллизации . . . . .	55
Теория подобия — теоретическая основа моделирования различных процессов . . . . .	55
Обобщенные комплексные переменные в вариационном физико-химическом анализе и в теории подобия . . . . .	60
Глава 4. Основные теоремы теории подобия процессов . . . . .	65
Первая теорема подобия — критерии подобия . . . . .	65
Вторая теорема подобия — соотношение критериев подобия . . . . .	66
Третья теорема подобия — условия подобия . . . . .	67
Роль теории подобия в развитии физико-химического анализа процессов кристаллизации . . . . .	69
Условия подобия процессов кристаллизации фаз в сложных системах и принцип равновесных концентраций . . . . .	72
Дополнительные положения, обобщающие теорию подобия . . . . .	74
Глава 5. Методы представления моделируемых величин и условия однозначного соответствия модели процесса самому процессу . . . . .	85
Методы представления моделируемых величин . . . . .	86
Сопоставление методов представления моделируемых величин при физико-химическом моделировании . . . . .	88
Искусственные формы представления переменных и фиктивные законы распределения вещества . . . . .	88
Ограничения, накладываемые на выбор масштабов переменных при построении вариационных физико-химических диаграмм . . . . .	91

Часть третья. Моделирование процессов кристаллизации с помощью вариационных физико-химических диаграмм . . . . .	97
Глава 6. Вариационные физико-химические диаграммы как модели процессов кристаллизации . . . . .	98
Однокомпонентные — элементарные — вариационные физико-химические диаграммы . . . . .	99
Двухкомпонентные вариационные физико-химические диаграммы . . . . .	100
Трехкомпонентные вариационные физико-химические диаграммы . . . . .	102
Четырехкомпонентные диаграммы-модели процессов кристаллизации . . . . .	102
Модели, характеризующие соотношения нормативных минералов в составе изверженных горных пород . . . . .	107
Диаграммы распределения групповых — системных — характеристик химизма продуктов кристаллизации . . . . .	110
Глава 7. Примеры моделирования процессов кристаллизации . . . . .	112
Кристаллизация базальтовых расплавов в условиях высоких температур и давлений . . . . .	113
Кристаллизация конденсированной системы форстерит—диоксид—кремнезем . . . . .	120
Кристаллизация риодацитового расплава в условиях высоких температур и давлений . . . . .	131
Заключение. Задачи дальнейшего развития физико-химического моделирования процессов . . . . .	137
О математических моделях процессов кристаллизации . . . . .	137
О правилах составления физико-химических моделей процессов кристаллизации . . . . .	140
Литература . . . . .	145
Указатель важнейших терминов . . . . .	151
Обозначения, принятые на диаграммах-моделях процессов кристаллизации . . . . .	154

**Эрик Николаевич Елисеев**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
(НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ)**

*Утверждено к печати*

*Институтом геологии и геохронологии докембрия АН СССР*

Редактор издательства Е. А. Семенова

Художник И. П. Кремлев

Технический редактор Н. А. Кругликова

Корректоры Л. Б. Жукоборская, Л. Я. Комм и И. И. Тимофеева

Сдано в набор 11/IV 1975 г. Подписано к печати 23/IX 1975 г. Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага № 2.  
Печ. л. 9<sup>1</sup>/<sub>4</sub>=13.65 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 15.09. Изд. № 5872. Тип. зак. № 265. М-04474. Тираж 1500.

Цена 1 р. 51 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»

199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, д. 1

1-я тип. издательства «Наука»

199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

1 р. 51 к.

1627



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
«НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ  
ОТДЕЛЕНИЕ