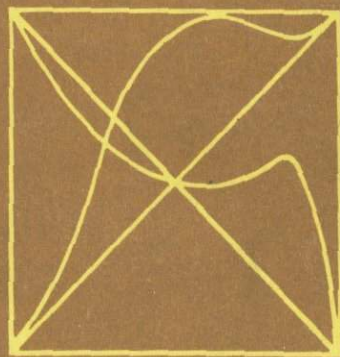


ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОРОДО- ОБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

С. САКСЕНА





S.K. Saxena

**THERMODYNAMICS
OF
ROCK-FORMING
CRYSTALLINE
SOLUTIONS**

Springer-Verlag Heidelberg – New York 1973

С. САКСЕНА

**ТЕРМОДИНАМИКА
ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ
ПОРОДО-
ОБРАЗУЮЩИХ
МИНЕРАЛОВ**

*Перевод с английского
М.А. Богомолова*

*Под редакцией
д-ра геол.-мин. наук Л.Л. Перчука*

ИЗДАТЕЛЬСТВО "МИР"
Москва 1975



5571

Монография С. Саксены посвящена специальным вопросам термодинамики минеральных твердых растворов, в ней приведены общие сведения о термодинамических функциях смешения и рассмотрены общие условия стабильности минералов переменного состава. В специальных главах дан анализ распределения компонентов как между минералами, так и в их сверхструктурах. На конкретных примерах показаны методы расчета активностей компонентов, функций смешения, температур равновесия минеральных пар, не поддающихся пока экспериментальному определению.

Книга обобщает обширный материал, накопленный к настоящему времени зарубежными исследователями. Она рассчитана на минералогов, петрологов и геохимиков, интересующихся геотермометрией и термодинамикой минералов переменного состава.

*Редакция литературы по вопросам
геологических наук*

© by Springer-Verlag Berlin – Heidelberg, 1973.

All rights reserved. Authorized translation from English language edition published by Springer-Verlag Berlin – Heidelberg – New York.

С $\frac{20805-130}{041(01)-75}$ 130-75 © Перевод на русский язык, "Мир", 1974

ОТ РЕДАКЦИИ

Предлагаемая вниманию советского читателя книга видного американского ученого проф. Нью-Йоркского университета С. Саксены посвящена сравнительно молодой области знаний — термодинамике минералов, причем наиболее сложной ее части — термодинамике минералов переменного состава. Несомненно, развитие этого направления в науке будет способствовать решению ряда важных петрологических, минералогических и геохимических проблем, и в частности вопросов структурного состояния сложных твердых растворов, внутрикристаллического и межфазового распределения элементов, геотермобарометрии и т.п.

Значительный объем работы занимает обзор и систематизация основных положений термодинамики смесей. Оригинальный материал автора относится главным образом, к расчету термодинамических функций смещения пироксенов, оливинов и полевых шпатов на основе данных по внутрикристаллическому распределению катионов. Используя описанные автором термодинамические модели твердого раствора и внутрикристаллического равновесия, можно рассчитать функции смещения не только минерала в целом, но и отдельных его подрешеток.

С помощью компьютера С. Саксена получил много интересных и важных данных по термодинамике твердых растворов. Автору книги принадлежат и некоторые экспериментальные данные по внутрикристаллическому распределению (см., например, фиг. 35), которые легли в основу термодинамических расчетов. Представляют интерес готовые программы, приведенные в приложении. После определенной математической обработки они могут быть приспособлены к отечественным электронно-вычислительным машинам.

В СССР проблемы термодинамики геологических и геохимических процессов привлекают все более широкий круг исследователей. Термодинамика минералов переменного состава у нас в стране полу-

чила широкое развитие благодаря работам И. Рябчикова, А. Маракушева, Л. Перчука и др.

Исследователям — минералогам и геохимикам, которые в своей работе сталкиваются с названными проблемами, можно рекомендовать ознакомиться со следующими монографиями советских ученых:

Рябчиков И.Д., Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов, изд-во "Наука", 1965.

Маракушев А.А., Термодинамика метаморфической гидратации минералов, изд-во "Наука", 1968.

Перчук Л.Л., Равновесия породообразующих минералов, изд-во "Наука", 1970.

Перчук Л.Л., Термодинамический режим глубинного петрогенеза, изд-во "Наука", 1973.

Книга написана просто, без громоздких формул, общие закономерности иллюстрированы минералогическими примерами, так что читателю, не искушенному в вопросах термодинамики минералов, книга предоставляет прекрасную возможность освоить основы этой науки.

Несомненно, книга С. Саксены будет полезной широкому кругу научных работников, занимающихся петрографией, минералогией и геохимией, а также студентам и аспирантам геологических специальностей.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Представления о природе твердых растворов в породообразующих минералах получили значительное развитие за последние два десятилетия. Выдающийся вклад в эти исследования внесен советскими учеными. Большое значение, в частности, имеют работы Л. Перчука — теоретические исследования фазовых равновесий, включая твердые растворы. Прочный теоретический фундамент для исследования твердых растворов построен в основном благодаря работам таких авторов, как Л. Перчук, Дж. Томпсон, Р. Мюллер. К сожалению, экспериментальное моделирование в области фазовых равновесий с растворами еще слабо развито. Я искренне надеюсь, что знакомство с успехами в эксперименте и идеями, изложенными в этой книге, будет способствовать более широкому привлечению минералогов к экспериментальным исследованиям.

Я благодарен проф. Л. Перчуку за содействие в ознакомлении русских коллег с моей монографией и М. Богомолу за превосходный перевод.

С. Саксена

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Эта монография написана для научных работников в разделах минералогии и способных студентов. Она вводит читателя в общепринятые теории растворов и освещает специальные вопросы, связанные с исследованием гетерогенных фазовых равновесий, содержащих сложные твердые растворы. В книге широко использованы результаты исследований, опубликованные Томпсоном, Вальдбаумом, Мюллером, Кретцем, Грином, Гхозе и мной за последние восемь лет.

Большинство породообразующих минералов является твердыми растворами из двух или более компонентов. Рамберг и Де Воре первыми из петрологов использовали то обстоятельство, что в сосуществующих химически равновесных твердых растворах распределение компонентов управляется законами термодинамики. Значение их теоретических разработок было оценено, лишь когда Кретц и Мюллер продемонстрировали правильное распределение элементов в сосуществующих минералах пород верхней части амфиболитовой и гранулитовой фаций. Их работы показали не только, что при метаморфической реорганизации вещества может быть достигнута высокая степень химического равновесия, но и что для понимания химических процессов в природе необходимо всестороннее познание твердых растворов.

Петрологов-экспериментаторов всегда глубоко интересовали проблемы, связанные с фазами переменного состава в искусственных ассоциациях. Для построения фазовых диаграмм, дающих больше информации по поведению природных ассоциаций в поле $P - T$, нужно иметь возможность изменять состав фаз в экспериментальных ассоциациях. Поскольку в экспериментальном моделировании могут встретиться определенные трудности, было бы желательно теоретически оценить влияние переменности составов фаз на устойчивость ассоциаций в поле $P - T$. Это невозможно сделать без освоения минералогами и петрологами термодинамической теории раство-

ров и без решения проблем, связанных с применением этой теории к твердым растворам породообразующих минералов. Представляется, что предлагаемая книга поможет лучше ориентироваться в минералого-химических проблемах и будет полезна для развития теории твердых растворов.

Гхозе [39, 41], используя рентгеновские методы, провел интересное исследование $Mg^{2+} - Fe^{2+}$ порядка-беспорядка в куммингтоните и ортопироксене. Мюллер [82], рассмотрев явления порядка-беспорядка в магнезиально-железистых силикатах, установил, что методы, разработанные Гиббсом для исследования гетерогенных равновесий, приложимы и к гомогенным равновесиям. Экспериментальная работа Гхозе и теоретическое исследование Мюллера привлекли внимание многих минералогов. Фундаментальные работы Томпсона [132], Мацуи и Банно [76], Мюллера [85, 86], Вирго и Хафнера [138], Саксены и Гхозе [119] и других помогли углубить и развить исследования гомогенных, или внутрикристаллических, ионообменных равновесий. Излагая теорию внутрикристаллического распределения ионов (гл. VII и VIII), я свободно развивал свои собственные взгляды и надеюсь, что с помощью этих глав читатель получит представление о проблемах, связанных с этой мало исследованной областью минералогии.

С. Саксена

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Верхние индексы

M	— смешение
IM	— идеальная функция смешения
EM	— избыточная функция смешения

Нижние индексы

α, β	— обозначение фаз
-----------------	-------------------

Другие нижние индексы — порядковые номера компонентов и фаз

Прочие обозначения и сокращения

G	— общая свободная энергия Гиббса системы
U	— внутренняя энергия
H	— энтальпия
S	— энтропия
V	— объем
x	— мольная доля
μ	— химический потенциал
N, n	— количество атомов или компонентов
a	— активность
f	— коэффициент активности
W, W', w	— энергия обмена (см. гл. II)
β	— параметр раствора (см. гл. II). В качестве нижнего индекса обозначает фазу
N	— число Авогадро
z	— координационное число
Z	— параметр упорядоченности
ϕ	— контактные доли (или произведения активностей в гл. IV)

q_1, q_2	— контактные факторы
E_{ij}, A_0, A_1, A_2	— константы при выражении свободной энергии смешения через мольную долю
K	— константа равновесия
K_D	— коэффициент распределения
P	— давление
T	— температура
R	— газовая постоянная

Встречающиеся в отдельных местах другие обозначения объяснены в тексте.

Компоненты (минералы): Fo — форстерит Mg_2SiO_4 ; Fa — фаялит Fe_2SiO_4 ; Alm — алмадин $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$; Gr — гроссуляр $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$; Pyr — пироп $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$; Sp — спессартин $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$; Fs — ферросилит $FeSiO_3$; En — энстатит $MgSiO_3$; Ab — альбит $NaAlSi_3O_8$; An — анортит $CaAl_2Si_2O_8$; Or — ортоклаз $KAlSi_3O_8$; Di — диопсид $CaMgSi_2O_6$; Hed — геденбергит $CaFeSi_2O_6$.

Растворы: ol — оливин; gar — гранат; px — пироксен; орх — ортопироксен; срх — клинопироксен; pl — плагиоклаз; ор — щелочной полевой шпат; bi — биотит.

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

В этой главе изложены термодинамические соотношения между концентрацией компонента в растворе, его химическим потенциалом и другими термодинамическими функциями смешения. Некоторые упрощающие допущения и методы статистической термодинамики были разработаны Денбиггом [31], Гуггенхеймом [48, 49] Пригожиным и Дефаем [98] и другими. Свойства простых растворов недавно были рассмотрены Томпсоном [131]. В главе кратко показаны термодинамические соотношения в бинарных, тройных и многокомпонентных растворах и затруднения, возникающие при применении этих данных к силикатным минералам. Некоторые из этих проблем, как, например, выбор компонента и определение его химического потенциала в силикате, освещены Рамбергом [100, 103], Кретцем [63] и Томпсоном [134].

I. Твердые растворы

Здесь рассмотрены твердые растворы — порообразующие силикаты, которые составляют изоморфные серии. Такие твердые растворы имеют определенный структурный мотив с двумя или более типами неэквивалентных структурных позиций. Типы позиций и занимающие их ионы различны в разных твердых растворах. Общая симметрия кристалла-раствора не нарушается при изменении состава, хотя некоторые детали микроструктуры кристалла, например форма и размер отдельной структурной позиции, могут зависеть от состава.

В качестве примера рассмотрим ортопироксен $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Его кристаллическая структура состоит из одинарных кремнекислородных цепочек, параллельных оси c и связанных между собой ионами Mg^{2+} и Fe^{2+} , находящимися в октаэдрической координации. Существует два типа структурно неэквивалентных позиций M 1 и M 2, занимаемых ионами Mg^{2+} и Fe^{2+} . Октаэдрическая позиция M 1 представляет собой почти правильный полиэдр, а позиция M 2 — сильно иска-

женный. Если содержание Mg^{2+} и Fe^{2+} в кристалле меняется, общая симметрия кристалла сохраняется, но в полиэдрах М 1 и М 2 происходят определенные изменения. С увеличением отношения Fe/Mg полиэдр М 1 становится более правильным, а М 2 — более искаженным. Такие изменения структурных позиций в пределах одной кристаллической решетки можно рассматривать как непрерывные. В результате смешения или растворения миналов при образовании твердого раствора происходит изменение суммарной энергии.

Когда кристаллические структуры конечных членов, образующих твердый раствор, одинаковы, катионы занимают однотипно координированные позиции и элементарные ячейки имеют близкие размеры, получается полный непрерывный ряд твердых растворов в широком температурном интервале. Возможны также твердые растворы между структурно разнородными кристаллами. В этих случаях существует критическая температура, ниже которой раствор распадается на два отдельных твердых раствора с различной кристаллической структурой. Твердым раствором такого типа является плагиоклаз ($NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$). При высоких температурах ($700^\circ C$ и выше) эти два конечных члена образуют непрерывную серию растворов со структурой, постепенно меняющейся от неупорядоченного конечного члена (альбита) до упорядоченного конечного члена (анортита). При более низких температурах ($\sim 600^\circ C$ и ниже) в промежуточных твердых растворах происходит сложный распад.

2. Химический компонент

Понятие "компонент" в минерале неоднозначно. В ортопироксене компонентами можно считать молекулы $MgSiO_3$ и $FeSiO_3$, или MgO , FeO и SiO_2 , или ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Si^{4+} и O^{2-} . В петрологических исследованиях выбор компонента определяется известной или постулируемой химической реакцией, в которой участвует данный минерал. В этих случаях использование таких компонентов, как $FeSiO_3$ или FeO диктуется удобством, несмотря на то что дискретные единицы такого рода в кристаллической структуре ортопироксена отсутствуют. Когда рассматриваются термодинамические свойства силикатных твердых растворов, имеет смысл принимать за компоненты только ионы [19]. В самом деле, если замещение катиона Fe^{2+} на Mg^{2+} в ортопироксене не вызывает никаких изменений в силикатном каркасе или если эти изменения очень незначительны и являются прямой функцией отношения Fe/Mg , то безразлично, что выбрать компонентом $FeSiO_3$ или Fe^{2+} (см. также [119]). Однако в отношении некоторых других твердых растворов это несправедливо, например для плагиоклазов,

где изменение отношения N_a/C_a ведет к изменениям как структуры, так и состава алюмосиликатного каркаса.

3. Основные свойства растворов

А. Химический потенциал. При описании свойств смешения растворов мы будем часто использовать парциальную молярную свободную энергию Гиббса G_1 компонента n_1 , выраженную как

$$G_1 = \left[\frac{\partial G}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2, n_3, \dots}, \quad (I.1)$$

где G есть общая свободная энергия системы. G_1 обычно обозначают буквой μ_1 и называют химическим потенциалом компонента n_1 . Химический потенциал μ_1 представляет собой, очевидно, общую реакцию ограниченной системы на прибавление бесконечно малого количества компонента n_1 при постоянных T, P, n_2, n_3 и т. д.; μ является интенсивной переменной и зависит только от P и T и не зависит от n . В терминах работы μ можно определить как увеличение энергетической емкости фазы за моль при приближении бесконечно малого компонента. Мы можем записать фундаментальное уравнение, связывающее внутреннюю энергию U , энтропию S и объем V как

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i, \quad (I.2)$$

μ_i можно также выразить как

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i, \quad (I.3)$$

$$dH = T dS + V dP + \sum \mu_i dn_i. \quad (I.4)$$

Химический потенциал компонента в растворе является полезной величиной, он как бы представляет парциальную молярную свободную энергию Гиббса для компонента, находящегося в растворе. Другими словами, химический потенциал компонента может быть определен как относящаяся к данному компоненту часть общей свободной энергии Гиббса в растворе.

Б. Идеальные твердые растворы. Модель идеального раствора является очень удобной эталонной схемой, особенно для твердых растворов. Здесь в отличие от жидких растворов мы можем составить себе представление о смешении двух, А и В, или более атомов путем подсчета позиций занимаемых этими атомами в смешанном кристалле. Пусть один чистый кристалл состоит из N_a атомов А, а другой чистый кристалл — из N_b атомов В, тогда в смешанной кри-

сталлической решетке будут присутствовать и другие атомы. Если атомы близки по объему и заряду, а оба кристаллических каркаса геометрически схожи, то общая геометрия кристаллической постройки существенно не изменится, и для процесса смешения имеем

$$\Delta U = \Delta H = 0. \quad (I.5)$$

Уравнение (I.5) справедливо при двух условиях: если 1) первоначальные кристаллы и растворы имеют одинаковую структуру и 2) взаимная замена атомов в кристаллографических позициях не вызывает каких-либо изменений атомной или молекулярной энергии и общего объема системы. С учетом этих допущений энтропия смешения может быть выражена как

$$\Delta S = -R(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b), \quad (I.6)$$

где x_a — атомное отношение $N_a/(N_a + N_b)$, $x_b = N_b/(N_b + N_a)$ [31]. Это выражение ΔS исходит из предположения, что если выражены условия 1 и 2, то распределение А и В будет случайным.

Изменение свободной энергии Гиббса

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

Используя уравнения (I.5) и (I.6), имеем

$$\Delta G = RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b). \quad (I.7)$$

Пусть μ_a и μ_a^0 — химические потенциалы А соответственно в смеси и в чистом кристалле при одних и тех же P и T . Тогда из (I.1) получаем равенства

$$\mu_a - \mu_a^0 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_a} \right)_{T, P, x_b}, \quad (I.8)$$

или

$$\begin{aligned} \mu_a - \mu_a^0 &= RT \ln x_a, \\ \mu_a &= \mu_a^0 + RT \ln x_a, \end{aligned} \quad (I.9)$$

которые можно использовать для определения идеального раствора. Раствор идеален, если химический потенциал каждого компонента линейно зависит от логарифма его мольной доли в соответствии с соотношением (I.9).

Свободная энергия Гиббса G раствора может быть представлена как

$$G = \sum_i (x_i G_i) + G^M, \quad (I.10)$$

где x — мольная доля, G_i — свободная энергия чистого компонента i и G^M — изменение свободной энергии при смешении. G^M может быть записана как

$$G^M = \sum_i x_i(\mu_i - \mu_i^0). \quad (I.11)$$

Для идеального раствора свободная энергия смешения выразится как

$$G^{IM} = RT \sum_i (x_i \ln x_i). \quad (I.12)$$

Величина $(\mu_i - \mu_i^0)$ в уравнении (I.11) представляет собой изменение функции моля компонента i в результате смешения при постоянных P и T .

В. Неидеальные растворы и избыточные функции смешения. Соотношение между химическим потенциалом компонента i и его активностью a_i в растворе описывается уравнением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (I.13)$$

Идеальный раствор представляет собой частный случай, когда a_i равна мольной доле x_i . Во всех других случаях

$$a_i = f_i x_i, \quad (I.14)$$

где f_i — коэффициент активности компонента в растворе¹⁾.

Молярная свободная энергия смешения G^M раствора выражается следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} G^M &= RT \sum_i (x_i \ln a_i) \\ &= RT \sum_i (x_i \ln x_i) + RT \sum_i (x_i \ln f_i) \\ &= G^{IM} + G^{EM}, \end{aligned} \quad (I.15)$$

где $G^{EM} = RT \sum_i (x_i \ln f_i)$ и представляет собой избыточную свободную энергию смешения. Избыточная функция определяется разностью между действительной функцией раствора и той же функцией для идеального раствора [98]. Различные избыточные функции смешения определяются следующими уравнениями:

избыточная энтропия

$$\begin{aligned} S^{EM} &= - \frac{\partial G^{EM}}{\partial T} \\ &= -RT \left(x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right) - R(x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2), \end{aligned} \quad (I.16)$$

¹⁾ Обычно буквой f обозначают фугитивность компонента газовой фазы, а коэффициент активности принято обозначать γ . — *Прим. перев.*

$$\begin{aligned}
 H^{EM} &= -T^2 \frac{\partial \left(\frac{G^{EM}}{T} \right)}{\partial T} \\
 &= -RT^2 \left(x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right),
 \end{aligned}
 \tag{I.17}$$

избыточный объем

$$\begin{aligned}
 V^{EM} &= \frac{\partial G^{EM}}{\partial P} \\
 &= RT \left(x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial P} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial P} \right).
 \end{aligned}
 \tag{I.18}$$

Связь между активностью или коэффициентом активности и мольной долей описывается уравнениями Гиббса–Дюгема

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_2} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} \right) = 0, \tag{I.19}$$

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right) = 0. \tag{I.20}$$

Если известна зависимость активности или коэффициента активности от мольной доли для одного компонента, для другого эти величины можно вычислить интегрированием [139]:

$$\ln f_1 = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} dx_2. \tag{I.21}$$

Для облегчения интегрирования $\ln f_2$ можно рассматривать как независимую переменную, определяя таким образом x_2 и $1-x_2$. При нижнем пределе интегрирования в уравнении (I.21) для $x_2 = 0$ $\ln f_2^0 = \ln f_2$. Отсюда

$$\ln f_1 = - \int_{\ln f_2^0}^{\ln f_2(x_2)} \frac{x_2}{1-x_2} d \ln f_2. \tag{I.22}$$

Вагнер [139] предложил интегрировать уравнение (I.22) по частям:

$$\ln f_1 = \int_0^{x_2} \frac{\ln f_2}{(1-x_2)^2} dx_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \ln f_2. \tag{I.23}$$

Если $\ln f_2$ приблизительно пропорционален $(1 - x_2)^2$, как в обсуждаемой ниже модели простой смеси Гуггенхейма, то интеграл в уравнении (I.23) может быть выведен графически.

Г. *Химический потенциал и активность компонента в минерале.*
 В бинарном растворе α , имеющем состав (А, В)М (М – анионная группа или кремнекислородный каркас, а А и В – замещающие друг друга катионы), в качестве компонентов могут быть выбраны либо катионы А и В, либо молекулы конечных членов АМ и ВМ. Соответственно мольные доли рассчитываются как

$$x_{A-\alpha} = \frac{A}{A+B} \quad \text{или} \quad x_{AM-\alpha} = \frac{AM}{AM+BM}$$

Эти выражения можно считать эквивалентными. Для химического потенциала можно записать

$$\mu_{A-\alpha} = \mu_{A-AM}^0 + RT \ln x_{A-\alpha} f_{A-\alpha}, \quad (I.24)$$

$$\mu_{AM-\alpha} = \mu_{AM}^0 + RT \ln x_{AM-\alpha} f_{AM-\alpha}, \quad (I.25)$$

где μ_{A-AM}^0 и μ_{AM}^0 – химические потенциалы А и АМ в стандартном состоянии. Имеется четкое определение стандартного состояния АМ, но понятие "стандартное состояние катиона А" требует разъяснения. Рассмотрим, например, химический потенциал Mg^{2+} в чистом $(Mg, Mg) Si_2O_6$. Свободная энергия Гиббса в чистом конечном члене $(Mg, Mg) Si_2O_6$ – величина определенная и экспериментально измеряемая, а свободная энергия Mg^{2+} в чистом ортоэнстатите пока не может быть измерена экспериментально и смысл ее не совсем понятен.

Однако во многих случаях, когда мы не касаемся измеренных значений потенциалов, не только допустимо, но даже полезно определить химический потенциал катиона в твердом растворе. Кретц [63] определяет химический потенциал Mg в ортопироксене как

$$\mu_{Mg} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{Mg}} \right)_{P,T}, n_{Fe}, n_{Si}, n_{O},$$

где n – число катионов в формуле.

В одном моле многих твердых растворов с простейшей формулой содержится два или более катиона, например: оливин $(Fe, Mg)_2SiO_4$ и гранат $(Fe, Mg)_3Al_2Si_3O_{12}$. Для "молекулярной" модели химические потенциалы компонентов будут иметь вид

$$\mu_{Fa-ol} = \mu_{Fa}^0 + RT \ln x_{Fa-ol} f_{Fa-ol}, \quad (I.26)$$

$$\mu_{Alm-gar} = \mu_{Alm}^0 + RT \ln x_{Alm-gar} f_{Alm-gar}, \quad (I.27)$$

где μ_{Fa}^0 и μ_{Alm}^0 — химические потенциалы чистых конечных членов фаялита и альмандина, а $\mu_{\text{Fa-ol}}$ и $\mu_{\text{Alm-gar}}$ — химические потенциалы фаялита и альмандина в растворе. Экспериментально определенные термодинамические величины, однако, лучше согласуются с теорией, если пользоваться "ионной" моделью (Брэдли [19], Г. Дэй, личное сообщение). Тогда для оливина и граната имеем

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Fa-ol}} &= \mu_{\text{Fa}}^0 + 2RT \ln x_{\text{Fa-ol}} f_{\text{Fa-ol}}, \\ \mu_{\text{Alm-gar}} &= \mu_{\text{Alm}}^0 + 3RT \ln x_{\text{Alm-gar}} f_{\text{Alm-gar}}.\end{aligned}$$

Может быть целесообразно рассмотреть эти химические формулы на основе одного катиона, т. е. оливин как $(\text{Fe, Mg}) \text{Si}_{0,5} \text{O}_2$ и гранат как $(\text{Mg, Fe}) \text{Al}_{2/3} \text{SiO}_4$. Тогда можно записать

$$\mu_{\text{Fa-ol}} = 1/2 \mu_{\text{Fa}}^0 + RT \ln x_{\text{Fa-ol}} f_{\text{Fa-ol}}, \quad (\text{I.28})$$

$$\mu_{\text{Alm-gar}} = 1/3 \mu_{\text{Alm}}^0 + RT \ln x_{\text{Alm-gar}} f_{\text{Alm-gar}}. \quad (\text{I.29})$$

Активностям компонентов автор придает первостепенное значение. Для бинарных идеальных растворов активность равна мольной доле. В оливине активность фаялита (Fa) равна

$$a_{\text{Fa}} = x_{\text{Fa-ol}}^2, \quad (\text{I.30})$$

или для Fe^{2+}

$$a_{\text{Fe}} = x_{\text{Fe-ol}}^2. \quad (\text{I.31})$$

Точно так же для альмандина (Alm) имеем

$$a_{\text{Alm}} = x_{\text{Alm-gar}}^3 \quad (\text{I.32})$$

и

$$a_{\text{Fe}} = x_{\text{Fe-gar}}^3. \quad (\text{I.33})$$

Эти соотношения можно рассматривать как однокатионные. Такой подход особенно удобен при изучении ионообменных равновесий. Активность катиона в этом случае равна его мольной доле.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Состав минералов, сосуществующих в горных породах или в эксперименте — основной источник сведений о термодинамическом поведении силикатных твердых растворов. Чтобы выяснить зависимость вариаций состава от термодинамических функций смешения, необходимо применить некие модели, описывающие состояние твердых растворов. Такие модели основаны на специальной статистической теории и некоторых допущениях в отношении молекулярных сил в кристаллической решетке. Уравнения термодинамических функций смешения математически эквивалентны другим математическим моделям, не имеющим определенного физического смысла. В этой главе детально рассмотрена модель Гуггенхайма [48] для регулярного раствора.

1. Модель регулярного раствора

А. Нулевая аппроксимация. Избыточная свободная энергия смешения G^{EM} в регулярном растворе с нулевой аппроксимацией (случай полного беспорядка) выражается как

$$G^{EM} = x_A x_B W', \quad (II.1)$$

где А и В — компоненты раствора (А, В)М, а W' равно \int_w (N — число Авогадро). W' часто называют энергией взаимодействия. Поскольку в этой книге регулярным растворам придается большое значение, следует пояснить смысл параметра w . Известно упрощенное представление об этом параметре [31], согласно которому катионы А и В приблизительно равны по размеру и могут обмениваться в позициях решетки без нарушения кристаллической структуры и без изменения колебательных свойств решетки. Взаимодействие между А и В определяется энергией w :

$$2w = 2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}, \quad (II.2)$$

где w_{AA} представляет собой увеличение потенциальной энергии при перемещении ионов А из бесконечного удаления до равновесного распределения в растворе; w_{AA} и w_{BB} определяются подобным же образом. Пренебрегая энергией взаимодействия, принимаем смещение А и В случайным. Следовательно, энтропия остается той же, что и в идеальном растворе, а отклонения от идеальности полностью определяются теплотой смешения.

Термодинамические уравнения для модели регулярного раствора с нулевой аппроксимацией следующие:

$$G^{EM} = H^{EM} = x_A x_B W', \quad (II.3)$$

$$S^{EM} = 0. \quad (II.4)$$

Предполагается, что энергия обмена W не зависит от P и T . Поскольку для этой модели избыточная энтропия смешения равна нулю, точность оценки величины G^{EM} и теплоты смешения H^{EM} , часто отличающейся от G^{EM} , неудовлетворительная.

Б. Модель простой смеси. В модели регулярного раствора W^* принимается независимой от T и P . Согласно одной из последних работ Гуггенхайма по теории кристаллических решеток [49], W^* можно рассматривать как некую константу, подбираемую для приведения модели в соответствие с экспериментальными данными. Следовательно, параметр W можно назвать обобщенной свободной энергией. $2W$ представляет собой увеличение свободной энергии во всей системе при преобразовании пар А — А и В — В в две пары А — В. Можно ожидать, что если W соответствует свободной энергии для всех температур, то можно, хотя бы частично, компенсировать большую ошибку, которая возникает при оценке G^{EM} и H^{EM} по составу. Для описания смесей со случайным распределением атомов А и В используют следующие избыточные термодинамические функции смешения:

$$G^{EM} = x_A x_B W, \quad (II.5)$$

$$- S^{EM} = x_A x_B \frac{\partial W}{\partial T}, \quad (II.6)$$

$$H^{EM} = x_A x_B \left(W - T \frac{\partial W}{\partial T} \right). \quad (II.7)$$

Коэффициент активности связан с мольной долей соотношением

$$\ln f_A = \frac{W}{RT} x_B^2. \quad (II.8)$$

В. Квазихимическая модель. Основные допущения для этой модели те же, что и для модели регулярного раствора, описанной в предыдущем разделе. Только здесь к избыточным термодинамическим функциям добавляется парциальная функция конфигурационного распределения. Так как межмолекулярные силы являются силами центральными и близкого порядка, внутренняя энергия при 0 К может быть получена сложением потенциалов взаимодействующей пары. Допущения о совершенно случайном распределении здесь не требуется. Таким образом, вся разница величин избыточных функций смешения, вычисленных по модели нулевой аппроксимации и квазихимической модели, является результатом упорядочения твердого раствора, что будет рассмотрено ниже.

В тех бинарных растворах, в которых компоненты А и В близки по размеру, коэффициенты активности выражаются уравнениями

$$f_A = \left(\frac{\beta + 1 - 2x_B}{x_A(\beta + 1)} \right)^{z/2} \quad (\text{II.9})$$

и

$$f_B = \left(\frac{\beta - 1 + 2x_B}{x_A(\beta + 1)} \right)^{z/2}, \quad (\text{II.10})$$

где z — координационное число, а β выражается как

$$\beta = [1 + 4x_Ax_B(e^{2W/zRT} - 1)]^{1/2}. \quad (\text{II.11})$$

Для совершенных смесей (со случайным распределением атомов) $\beta = 1$. Если $\beta > 1$, то отклонение от идеального раствора положительное, а при $\beta < 1$ — отрицательное:

$$G^{EM} = \frac{1}{2} zRT \left[x_A \ln \frac{\beta + 1 - 2x_B}{x_A(\beta + 1)} + x_B \ln \frac{\beta - 1 + 2x_B}{x_A(\beta + 1)} \right] \quad (\text{II.12})$$

и

$$H^{EM} = \frac{2}{\beta + 1} x_A x_B z \left(W - T \frac{\partial W}{\partial T} \right). \quad (\text{II.13})$$

В пределах рассматриваемой модели все функции смешения можно разложить в степенные ряды по $2W/zRT$:

$$G^{EM} = W x_A x_B \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2W}{zRT} \right) x_A x_B - \frac{1}{6} \left(\frac{2W}{zRT} \right)^2 x_A x_B (x_A - x_B)^2 + \dots \right] \quad (\text{II.14})$$

и

$$f_A = W x_B^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2W}{zRT} \right) x_A (1 - 3x_B) + \frac{1}{6} \left(\frac{2W}{zRT} \right)^2 \cdot x_A (1 - 11x_B + 28x_B^2 - 20x_B^3) + \dots \right], \quad (\text{II.15})$$

f_B можно получить подстановкой В вместо А в уравнение (II.15).

Для молекул, не очень близких по размерам, в эти уравнения необходимо ввести так называемый контактный фактор [48], чтобы учесть разницу в размерах. В первом приближении контактный фактор можно считать пропорциональным молярным объемам или ионным радиусам. Коэффициенты активности могут быть выражены через контактные факторы q_A и q_B следующим образом:

$$f_A = \left[1 + \frac{\varphi_B(\beta - 1)}{\varphi_A(\beta + 1)} \right]^{zq_A/2}, \quad (\text{II.16})$$

$$f_B = \left[1 + \frac{\varphi_A(\beta - 1)}{\varphi_B(\beta + 1)} \right]^{zq_B/2}, \quad (\text{II.17})$$

где β получена подстановкой функций φ_A и φ_B вместо x_A и x_B соответственно в уравнение (II.11):

$$\varphi_A = \frac{x_A q_A}{x_A q_A + x_B q_B}, \quad (\text{II.18a})$$

$$\varphi_B = \frac{x_B q_B}{x_A q_A + x_B q_B}. \quad (\text{II.18b})$$

Более подробную информацию об этих функциях можно получить в работах Гуггенхейма [48] и Кинга [57].

Для других избыточных функций имеем

$$G^{\text{EM}} = \frac{1}{2} zRT \left\{ x_A q_A \ln \left[1 + \frac{\varphi_B(\beta - 1)}{\varphi_A(\beta + 1)} \right] + x_B q_B \ln \left[1 + \frac{\varphi_A(\beta - 1)}{\varphi_B(\beta + 1)} \right] \right\}, \quad (\text{II.19})$$

$$H^{\text{EM}} = \frac{2x_A x_B q_A q_B}{(x_A q_A + x_B q_B)(\beta + 1)} \left(W - T \frac{\partial W}{\partial T} \right). \quad (\text{II.20})$$

S^{EM} можно получить из стандартного уравнения $G^{\text{EM}} = H^{\text{EM}} - TS^{\text{EM}}$.

2. Основные соотношения для бинарных, тройных и четверных неидеальных твердых растворов

Избыточные функции в неидеальных растворах удобно выражать степенным рядом в мольных долях x . Гуггенхейм [47] предложил для G^{EM} такую форму полинома:

$$G^{EM} = x_A x_B [A_0 + A_1(x_A - x_B) + A_2(x_A - x_B)^2 + \dots], \quad (\text{II.21})$$

где A_0 , A_1 и A_2 — константы. С ростом x_A соответственно уменьшается x_B , так что при $x_A = x_B = 0,5$ члены при этих константах превращаются в нуль и затем становятся отрицательными. Это означает, что до значения $x_A = x_B = 0,5$ выражение в скобках (уравнение II.21) возрастает, а после этого значения уменьшается на ту же величину. Следовательно, функция G^{EM} является симметричной относительно состава бинарного раствора. Если A_1, A_2, \dots, A_n равны нулю, мы приходим к модели простой смеси, где A_0 играет роль энергетической константы W в уравнении (II.5). Выражения для коэффициентов активности получаются следующим образом:

$$\begin{aligned} RT \ln f_A &= G^{EM} + x_B \frac{\partial G^{EM}}{\partial x_A} \\ &= x_B^2 [A_0 + A_1(3x_A - x_B) + A_2(x_A - x_B)(5x_A - x_B) + \dots], \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

$$\begin{aligned} RT \ln f_B &= G^{EM} - x_A \frac{\partial G^{EM}}{\partial x_B} \\ &= x_A^2 [A_0 - A_1(3x_B - x_A) + A_2(x_B - x_A)(5x_B - x_A) + \dots]. \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

Выражения для других избыточных функций смешения могут быть получены из уравнения (II.21):

$$-S^{EM} = x_A x_B \left[\frac{\partial A_0}{\partial T} + \left(\frac{\partial A_1}{\partial T} \right) (x_A - x_B) + \left(\frac{\partial A_2}{\partial T} \right) (x_A - x_B)^2 + \dots \right], \quad (\text{II.24})$$

$$\begin{aligned} H^{EM} &= x_A x_B \left\{ A_0 - T \left(\frac{\partial A_0}{\partial T} \right) + \left[A_1 - T \left(\frac{\partial A_1}{\partial T} \right) \right] (x_A - x_B) \right. \\ &\quad \left. + \left[A_2 - T \left(\frac{\partial A_2}{\partial T} \right) \right] (x_A - x_B)^2 + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

В минералогической литературе для выражения термодинамических функций смешения используют различные системы уравнений, часто связанные с простыми соотношениями; они могут быть выведены из общего уравнения (II.21) [137]:

$$G^{EM} = x_A x_B [A_0 + A_1(x_A - x_B) + A_2(x_A - x_B)^2 + \dots].$$

Рассмотрим следующие особые случаи:

1. Если $A_0 = A_1 = A_2 = \dots = 0$, то G^{EM} также равна нулю, т. е. раствор идеален.

2. Если $A_0 \neq 0$, но $A_1 = A_2 = \dots = 0$, тогда

$$G^{EM} = x_A x_B A_0,$$

$$RT \ln f_A = x_B^2 A_0,$$

$$RT \ln f_B = x_A^2 A_0.$$

Такие соотношения были впервые предложены в 1921 г. Портером и могут называться уравнениями Портера. Они подобны соотношениям для регулярных растворов или простых смесей Гуггенхейма, если заменить символ A_0 на W или W .

3. Если $A_0 \neq 0$, но $A_2 = A_3 = \dots = 0$, то

$$G^{EM} = x_A x_B [A_0 + A_1(x_A - x_B)],$$

$$RT \ln f_A = x_B^2 [A_0 + A_1(3x_A - x_B)],$$

$$RT \ln f_B = x_A^2 [A_0 - A_1(3x_B - x_A)].$$

Эти двухпараметрические уравнения Гуггенхейма часто используются в этой книге. Они эквивалентны двухпараметрическим уравнениям Маргулеса, применяемым Томпсоном [131] и Томпсоном и Вальдбаумом [134, 135]:

$$G^{EM} = x_A x_B (W_{G_1} x_B + W_{G_2} x_A), \quad (II.26)$$

$$RT \ln f_A = x_B^2 [W_{G_1} + 2x_A (W_{G_2} - W_{G_1})], \quad (II.27)$$

$$RT \ln f_B = x_A^2 [W_{G_2} + 2x_B (W_{G_1} - W_{G_2})], \quad (II.28)$$

где W_G — константа Маргулеса.

Эквивалентность этих двух наборов уравнений можно показать следующим образом. Уравнение Томпсона [131] для G^{EM} имеет вид

$$G^{EM} = x_A G_2 + x_B G_1, \quad (II.29)$$

где

$$G_2 = x_A x_B W_{G_2} \quad (II.30)$$

и

$$G_1 = x_A x_B W_{G_1}. \quad (II.31)$$

Представим себе, что твердый раствор состоит из x_A молей простой смеси с W_{G_2} и x_B молей другой простой смеси с W_{G_1} . Тогда

$$\begin{aligned}
 G^{\text{EM}} &= (W_{G_1} x_B + W_{G_2} x_A) x_A x_B \\
 &= W_{G_1} [(1 - x_A) + W_{G_2} (1 - x_B)] x_A x_B \quad (\text{II.32}) \\
 &= W_{G_1} \left(\frac{2 - 2x_A}{2} \right) + W_{G_2} \left(\frac{2 - 2x_B}{2} \right) x_A x_B.
 \end{aligned}$$

Подставляя $1 = x_A + x_B$ в уравнение (II.32), находим уравнение

$$\begin{aligned}
 G^{\text{EM}} &= \left[\frac{W_{G_1}}{2} (1 - x_A + x_B) + \frac{W_{G_2}}{2} (1 + x_A - x_B) \right] x_A x_B \quad (\text{II.33}) \\
 &= \left[\frac{W_{G_2} + W_{G_1}}{2} + \frac{W_{G_2} - W_{G_1}}{2} (x_A - x_B) \right] x_A x_B,
 \end{aligned}$$

которое имеет ту же форму, что и уравнение Гуггенхейма с двумя константами A_0 и A_1 . Следовательно,

$$A_0 = \frac{W_{G_2} + W_{G_1}}{2} \quad (\text{II.34a})$$

и

$$A_1 = \frac{W_{G_2} - W_{G_1}}{2}. \quad (\text{II.34b})$$

A_0/PT и A_1/PT отвечают соответственно константам B_C и C_C [121, 131].

Для коэффициента активности имеем

$$RT \ln f_A = (x_B)^2 [A_0 + A_1(3x_A - x_B) + \dots]. \quad (\text{II.22})$$

Подставляя уравнение (II.34) в (II.22), получаем равенство

$$\begin{aligned}
 RT \ln f_A &= (x_B)^2 \left[\frac{W_{G_2} + W_{G_1}}{2} + \frac{W_{G_2} - W_{G_1}}{2} (x_A - x_B + 2x_A) \right] \\
 &= x_B^2 \left\{ \left[\frac{W_{G_2} + W_{G_1}}{2} + \frac{W_{G_2} - W_{G_1}}{2} (x_A - x_B) \right] + (W_{G_2} - W_{G_1}) x_A \right\} \\
 &= x_B^2 [(W_{G_1} x_B + W_{G_2} x_A) + (W_{G_2} x_A - W_{G_1} x_A)] \quad (\text{II.27}) \\
 &= x_B^2 [W_{G_1} (x_B - x_A) + 2W_{G_2} x_A] \\
 &= x_B^2 [W_{G_1} (1 - 2x_A) + 2W_{G_2} x_A] \\
 &= x_B^2 [W_{G_1} + 2x_A(W_{G_2} - W_{G_1})],
 \end{aligned}$$

имеющей такую же форму, как и у Томпсона [131].

Альтернативное выражение (II.21) для G^{EM} может быть записано как

$$\frac{1}{G^{EM}} = x_A x_B [A_0 + A_1(x_A - x_B) + A_2(x_A - x_B)^2 + \dots]. \quad (\text{II.35})$$

Отсюда коэффициенты активности

$$RT \ln f_A = \frac{(x_B)^2 [A_0 - A_1 - A_2(2x_B - 1)(2x_B - 3) + \dots]}{[A_0 - A_1(2x_B - 1) + A_2(2x_B - 1)^2 - \dots]}, \quad (\text{II.36})$$

$$RT \ln f_B = \frac{(x_A)^2 [A_0 + A_1 - A_2(2x_A - 1)(2x_A - 3) - \dots]}{[A_0 + A_1(2x_A - 1) + A_2(2x_A - 1)^2 + \dots]}. \quad (\text{II.37})$$

Когда $A_0 \neq 0$, $A_1 \neq 0$, $A_2 = A_3 = \dots = 0$, уравнения (II.36) и (II.37) превращаются в хорошо известные уравнения Ван-Лаара

$$RT \ln f_A = \frac{x_B^2(A_0 - A_1)}{[A_0 - A_1(2x_B - 1)]^2} \quad (\text{II.38})$$

и

$$RT \ln f_B = \frac{x_A^2(A_0 + A_1)}{[A_0 + A_1(2x_A - 1)]^2}. \quad (\text{II.39})$$

Уравнения Ван-Лаара вытекают из теории, основанной на уравнении состояния Ван-дер-Ваальса. Эта теория, возможно, некорректна, но уравнения Ван-Лаара и ныне используются для описания соотношения активность – состав. Для многих химических систем уравнение Ван-Лаара дает лучшую интерпретацию данных, чем двухпараметрическое уравнение Маргулеса. Сравнительные достоинства этих двух уравнений обсуждены Карлсоном и Колберном [27].

Для четверных растворов Воль [см. 57] вывел следующее выражение для коэффициента активности:

$$\begin{aligned} \ln f_A = & x_B^2 [E_{AB} + 2x_A(E_{BA} - E_{AB})] + x_C^2 [E_{AC} + 2x_A \\ & (E_{CA} - E_{AC})] + x_B x_C [1/2(E_{BA} + E_{AB} + E_{CA} \\ & + E_{AC} - E_{BC} - E_{CB}) + x_A(E_{BA} - E_{AB} + E_{CA} \\ & - E_{AC}) + (x_B - x_C)(E_{BC} - E_{CB}) - (1 - 2x_A)C]. \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

Аналогичное уравнение для $\ln f_B$ получаем заменой индексов А на В, В на С и С на А в уравнении (II.40); для $\ln f_C$ – заменой индексов А на С, С на В и В на А в том же уравнении. Бинарные константы E эквивалентны параметрам Маргулеса; констант шесть – по две для трех бинарных систем. Эти уравнения, таким образом, можно назвать тройными уравнениями Маргулеса. С является тройной константой.

Уравнение (II.40) будет использовано в следующей главе при рассмотрении значения изменения тройной константы C в некоторых гипотетических случаях. Если пренебречь четверной константой, уравнение (II.40) или нижеследующее можно использовать для расчета четверных равновесий по данным бинарных равновесий:

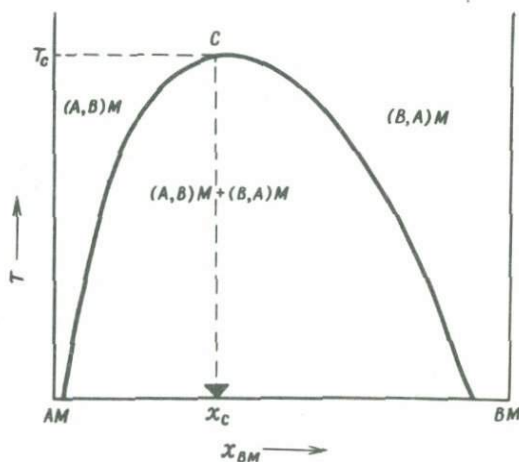
$$G^{\text{EM}} = \sum_{ij} x_i x_j [B_{ij} + C_{ij}(x_i - x_j) + D_{ij}(x_i - x_j)^2 + \dots], \quad (\text{II.41})$$

где B , C , и D соответствуют A_0 , A_1 и A_2 .

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРА

1. Критическая смесимость

Для бинарных или многокомпонентных твердых растворов стабильность определяется процессами диффузии. Выше определенной температуры два кристаллических конечных члена могут образовать непрерывную серию твердых растворов. При более низких температурах раствор может стать неустойчивым в определенном диапазоне состава. Область несмесимости в бинарном твердом растворе (А, В)М показана на фиг. 1. При температуре выше критической температуры несмеси-



Ф и г. 1. Область несмесимости в бинарном растворе (А, В)М. С — критическая точка; x_c — критический состав и T_c — критическая температура.

мости T_c раствор непрерывен от АМ до ВМ, и независимо от структурного сходства или различия конечных членов можно перейти от фазы, богатой АМ, к фазе, богатой ВМ, без каких-либо видимых разрывов

или точек перехода. Ниже критической температуры T_c сосуществуют две кристаллические фазы: богатая АМ и богатая ВМ. В *критической точке раствора* С обе эти фазы становятся идентичными.

2. Общие условия

Условия критической смесимости в понятиях свободной энергии смешения G^M и мольной доли x таковы:

$$\partial^2 G^M / \partial x^2 = 0 \quad (\text{III.1})$$

и

$$\partial^3 G^M / \partial x^3 = 0. \quad (\text{III.2})$$

Эти соотношения можно выразить через

$$\partial^2 G^{EM} / \partial x^2 = -RT/x(1-x) \quad (\text{III.3})$$

и

$$\partial^3 G^{EM} / \partial x^3 = -RT(2x-1)/x^2(1-x)^2. \quad (\text{III.4})$$

А. Простая смесь. Для простой смеси

$$G^{EM} = x(1-x)W, \quad (\text{III.5})$$

где

$$W = W(T, P). \quad (\text{III.6})$$

Последовательной дифференциацией уравнения (III.5) получаем

$$\partial^2 G^{EM} / \partial x^2 = -2W \quad (\text{III.7})$$

и

$$\partial^3 G^{EM} / \partial x^3 = 0. \quad (\text{III.8})$$

Подставляя значения величин из уравнений (III.7) и (III.8) соответственно в уравнения (III.3) и (III.4), получаем

$$-2W = -RT/x(1-x) \quad (\text{III.9})$$

и

$$0 = RT(2x-1)/x^2(1-x)^2. \quad (\text{III.10})$$

По этим уравнениям критический состав достигается при $x = 0,5$ и $2RT_c = W$.

Б. Неидеальный раствор. Для бинарного раствора с несимметричной избыточной свободной энергией смешения

$$G^{EM} = (1-x)[A_0 + A_1(2x-1) + A_2(2x-1)^2 + \dots]. \quad (\text{III.11})$$

Последовательная дифференциация уравнения (III.11) по x дает

$$\frac{\partial^2 G^{EM}}{\partial x^2} = -2A_0 - 6A_1(2x-1) - A_2[10 - 48x(1-x)] \quad (\text{III.12})$$

и

$$\frac{\partial^3 G^{EM}}{\partial x^3} = -12A_1 + 48A_2(1-2x). \quad (\text{III.13})$$

Подстановка уравнений (III.3) и (III.4) соответственно в уравнения (III.12) и (III.13) дает трансцендентные уравнения, которые могут быть решены только с помощью вычислительных машин, использующих метод повторения.

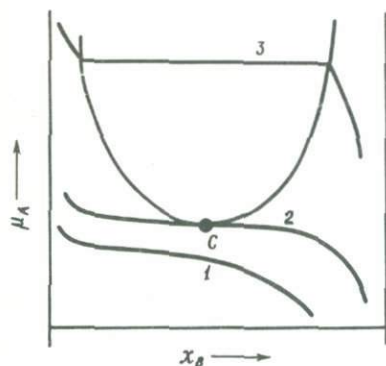
3. Спинодальное разложение

Зависимость химического потенциала μ_A от мольной доли x_B в твердом растворе (A, B)M, распадающемся при температуре ниже критической на два твердых раствора, показана на фиг. 2. В точке С эти два твердых раствора становятся идентичными. Два отрезка кривой 3 (на фиг. 2) можно, таким образом, представить как два участка непрерывной кривой $abmncd$ (фиг. 3). Отрезки bm и cn являются метастабильными продолжениями участков a и d соответственно. Это кинетическое по сути явление представляет интерес с точки зрения теории фазового разделения в твердых растворах. Отрезок между точками m и n (фиг. 3) соответствует нестабильному состоянию и характеризуется соотношением

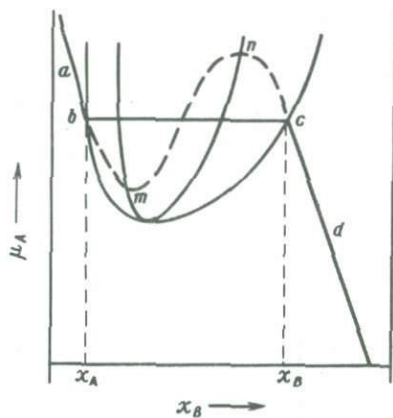
$$\frac{\partial \mu_A}{\partial x_B} = 0. \quad (\text{III.14})$$

Изменение молярной свободной энергии Гиббса описывается этой кривой следующим образом: величина $\partial^2 G / \partial x^2$ имеет положительное значение в интервале bm и равна 0 в точке m , отрицательное — от m до n , равна нулю в точке n и положительна от c до d . Нестабильные и метастабильные поля показаны на фиг. 4. Граница между этими двумя областями имеет форму спинодали, термодинамическое описание ее может быть дано двухпараметрическим уравнением свободной энергии смешения

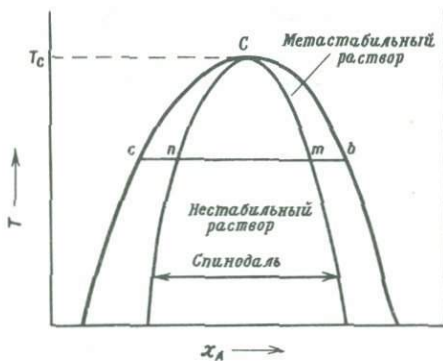
$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2} = 0 = \frac{RT}{x_A x_B} - 2A_0 + 6A_1(1 - 2x_A), \quad (\text{III.15})$$



Ф и г. 2. Зависимость химического потенциала μ_A от состава x_B .
 C — критическая точка.



Ф и г. 3. Кривая химического потенциала $abmncd$.
 Отрезки bt и cn соответствуют метастабильному состоянию; участок tn — неустойчивому.



Фиг. 4. Метастабильное и неустойчивое поля области несмеси.

которое эквивалентно уравнению с константами Маргулеса, выведенному Томпсоном [131].

4. Критическая смесимость для модели квазихимической аппроксимации

Вслед за Грином [44] избыточный химический потенциал можно представить как

$$\frac{\mu_1^E}{RT} = \frac{zq_1}{2} \ln \left[1 + \frac{\varphi_2(\beta - 1)}{\varphi_1(\beta + 1)} \right], \quad (\text{III.16})$$

где μ_1^E — избыточный химический потенциал компонента 1 в растворе; остальные значения пояснены в гл. II.

Дифференцируя уравнение (III.16) по x_2 , получаем

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right) T_s = 0 = \frac{1}{x_1} \left[-1 + \frac{zq_1 q_2 (\beta - 1)}{2(x_1 q_1 + x_2 q_2) \beta} \right]. \quad (\text{III.17})$$

Спинодальную кривую описывает соотношение

$$\beta(T_s) = \frac{q_1 q_2 z}{q_1 q_2 z - 2(x_1 q_1 + x_2 q_2)}, \quad (\text{III.18})$$

где T_s — максимум на спинодали, отвечающий условию $dT_s/dx_2 = 0$. Снова дифференцируя по x_2 , принимая $dT_s/dx = 0$ и комбинируя уравнения (III.18) и (II.11), находим новое уравнение

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial x_2} \right) T_s = \frac{(\beta^2 - 1)(\varphi_1 - \varphi_2)}{2\beta x_1 x_2} = \frac{2q_1 q_2 z (q_2 - q_1)}{[q_1 q_2 z - 2(x_1 q_1 + x_2 q_2)]^2}, \quad (\text{III.19})$$

которое преобразуем, используя уравнение (II.11), и получаем

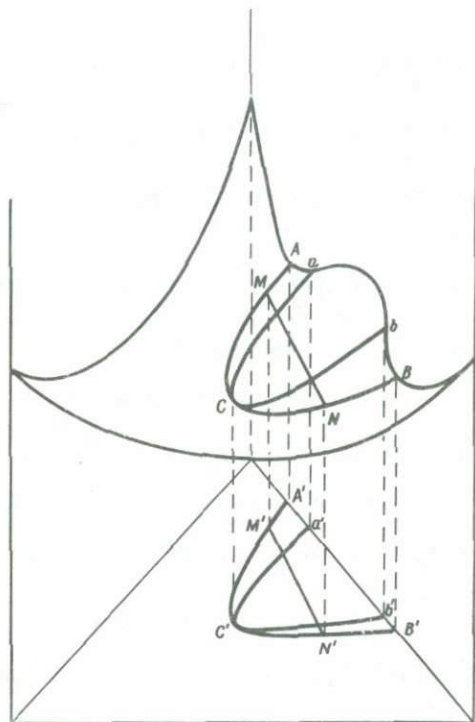
$$\begin{aligned} [x_2 q_2 - x_1 q_1][q_1 q_2 z - 2(x_1 q_1 + x_2 q_2)] \\ + [(q_2 - q_1)q_1^2 q_2^2 z^2 x_1 x_2] = 0. \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

Критический состав раствора можно вывести из уравнения (III.20), используя цифровой метод. Критическая температура определяется из уравнения (III.18) исходя из данных критических составов $x_1 C$ и $x_2 C$ твердого раствора.

5. Несмесимость в тройных твердых растворах

Критическая точка в четверных растворах характеризуется соотношениями [98]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right) T, P, \mu_1, x_3 &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x_2^2}\right) T, P, \mu_1, x_3 &= 0, \\ \left(\frac{\partial^3 \mu_2}{\partial x_2^3}\right) T, P, \mu_1, x_3 &\neq 0. \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$



Ф и г. 5. Поверхность свободной молярной энергии Гиббса для тройного раствора.

ACB — бинадаль; aCb — спинопаль.

Поверхность молярной свободной энергии Гиббса для тройных растворов при постоянных P и T показана на фиг. 5. Линия aCb представляет собой спинопальную кривую и задается уравнением

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \frac{\partial^2 G}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_3}\right)^2 = 0. \quad (\text{III.22})$$

М и N – сосуществующие фазы, а линия *ACB* – пограничная бинадаль. Плоскости, касательные к поверхности свободной энергии в точках М и N, совпадают, что следует из условия

$$\mu_{1-M} = \mu_{1-N}, \mu_{2-M} = \mu_{2-N}, \mu_{3-M} = \mu_{3-N}.$$

С – критическая точка, и касательная в этой точке представляет собой предел, к которому стремятся соединительные линии по мере приближения к С.

Итак, для определения избыточной свободной энергии смешения и активности компонентов в тройных растворах сделана попытка использовать две модели твердых растворов. Эти функции смешения использованы в последующих разделах этой книги для расчета состава сосуществующих фаз при различных температурах.

6. Образование областей несмесимости в тройных простых смесях

Рассмотрим тройную простую смесь с компонентами 1, 2 и 3. *W* для трех бинарных систем будут *W*₁₂, *W*₁₃ и *W*₂₃. Химические потенциалы компонентов в растворе будут

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln f_i, \quad (\text{III.23})$$

где *RT ln f* можно выразить через *x* и *W* следующим образом:

$$RT \ln f_1 = (x_2)^2 W_{12} + (x_3)^2 W_{13} + x_2 x_3 (W_{12} - W_{23} + W_{13}), \quad (\text{III.24a})$$

$$RT \ln f_2 = (x_3)^2 W_{23} + (x_1)^2 W_{12} + x_3 x_1 (W_{23} - W_{13} + W_{12}) \quad (\text{III.24б})$$

и

$$RT \ln f_3 = (x_1)^2 W_{13} + (x_2)^2 W_{23} + x_1 x_2 (W_{13} - W_{12} + W_{23}). \quad (\text{III.24в})$$

При равновесии в двух отдельных сосуществующих фазах α и β

$$\mu_{1-\alpha}(x_{2-\alpha}, x_{3-\alpha}, T) - \mu_{1-\beta}(x_{2-\beta}, x_{3-\beta}, T) = 0. \quad (\text{III.25})$$

μ_2 и μ_3 определяются подобным же образом. Подставляя уравнения (III.23) и (III.24) в уравнение (III.25) и преобразуя его [55], получаем

$$RT \ln(x_{1-\beta}/x_{1-\alpha}) + W_{12}[(x_{2-\beta})^2 - (x_{2-\alpha})^2] + W_{13}[(x_{3-\beta})^2 - (x_{3-\alpha})^2] + \Delta W(x_{2-\beta}x_{3-\beta} - x_{2-\alpha}x_{3-\alpha}) = 0, \quad (\text{III.26a})$$

$$RT \ln(x_{2-\beta}/x_{2-\alpha}) + W_{12}[(1 - x_{2-\beta})^2 - (1 - x_{2-\alpha})^2] + W_{13}[(x_{3-\beta})^2 - (x_{3-\alpha})^2] - \Delta W[x_{3-\beta}(1 - x_{2-\beta}) - x_{2-\alpha}(1 - x_{3-\alpha})] = 0, \quad (\text{III.26б})$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln(x_{3-\beta}/x_{3-\alpha}) + W_{12}[(x_{2-\beta})^2 - (x_{2-\alpha})^2] \\
 + W_{13}[(1-x_{3-\beta})^2 - (1-x_{3-\alpha})^2] - \Delta W[x_{2-\beta}(1-x_{3-\beta}) \\
 - x_{2-\alpha}(1-x_{3-\alpha})] = 0, \quad (\text{III.26})
 \end{aligned}$$

где $\Delta W = W_{12} + W_{13} + W_{23}$.

Если даны W_{12} , W_{23} и W_{13} , то с помощью уравнений (III.26) можно рассчитать составы сосуществующих фаз и ограничить на тройной диаграмме область несмесимости. Однако прежде необходимо рассчитать составы сосуществующих фаз на трех бинарных сторонах этой диаграммы.

В бинарных растворах область несмесимости можно рассчитать по составу сосуществующих фаз; одновременно это соответствует минимуму свободной энергии системы. Это можно выполнить графически методом касательных, т.е. проведением касательных через две точки, отвечающие минимумам на диаграмме зависимости свободной энергии смешения от состава. С другой стороны, можно рассмотреть соотношения $\mu_{1-\alpha} = \mu_{1-\beta}$ и $\mu_{2-\alpha} = \mu_{2-\beta}$. Бинарный регулярный раствор обладает симметричной областью несмесимости, поэтому

$$\begin{aligned}
 x_{1-\alpha} + x_{2-\alpha} &= 1, \\
 x_{1-\beta} + x_{2-\beta} &= 1, \\
 x_{1-\alpha} &= x_{1-\beta}, \\
 x_{2-\alpha} &= x_{2-\beta}.
 \end{aligned}$$

Следовательно,

$$RT \ln(1-x_1) + x_1^2 W = RT \ln(1-x_2) + x_2^2 W, \quad (\text{III.27})$$

$$RT \ln x_1 + (1-x_1)^2 W = RT \ln x_2 + (1-x_2)^2 W. \quad (\text{III.28})$$

Подставляя $x_2 = 1 - x_1$ в уравнение (III.27), получаем

$$\frac{W}{RT} = \frac{1}{1-2x_1} \ln \frac{1-x_1}{x_1}. \quad (\text{III.29})$$

Чтобы определить область несмесимости на бинарных сторонах треугольной диаграммы, уравнение (III.29) можно решить методом итерации.

Машинная программа для численного решения уравнения (III.16) и методика оконтуривания области несмесимости предложены Кауфма-

ном и Бернштейном [55]. Примеры, иллюстрирующие возможные решения некоторых минералогических проблем, приведены в следующих разделах.

7. Образование области несмесимости в асимметричных тройных растворах

Поскольку большинство твердых растворов обнаруживает область распада в краевой бинарной системе, которая не является простой симметричной смесью, необходимо вывести двухпараметрические уравнения свободной энергии смешения для трех краевых систем. В тройных растворах коэффициент активности определяется уравнением

$$\begin{aligned} \ln f_1 = & x_2^2 [E_{12} + 2x_1(E_{21} - E_{12})] + x_3^2 [E_{13} + 2x_1(E_{31} - E_{13})] \\ & + x_2x_3 [1/2(E_{21} + E_{12} + E_{31} + E_{13} - E_{23} - E_{32})] \\ & + x_1(E_{21} - E_{12} + E_{31} - E_{13}) + (x_2 - x_3)(E_{23} - E_{32}) \\ & - (1 - 2x_1)C, \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

где E_{ij} — константы, аналогичные W_{G_1} , W_{G_2} и т. д. в уравнении Томпсона [131], а C — тройная константа.

Математическим критерием для образования области несмесимости является, как и прежде, равенство химических потенциалов на разных сторонах области распада:

$$\mu_{1-\alpha}(x_{2-\alpha}, x_{3-\alpha}, T) = \mu_{1-\beta}(x_{2-\beta}, x_{3-\beta}, T), \quad (\text{III.30})$$

где 1, 2 и 3 — компоненты, а α и β — сосуществующие твердые растворы. Такие же соотношения имеем и для μ_2 и μ_3 . Используя значения $\ln f_1$ из уравнения (II.40) и $\ln f_3$ из подобных уравнений, в конце концов получаем следующие три уравнения:

$$\begin{aligned} RT \ln(x_{3-\beta}/x_{3-\alpha}) + E_{12}(x_{1-\beta}^2 - x_{1-\alpha}^2) + 2(E_{21} - E_{12}) \\ (x_{1-\beta}x_{3-\beta} - x_{1-\alpha}x_{3-\alpha}) + E_{13}(x_{2-\beta}^2 - x_{2-\alpha}^2) + 2(E_{31} - E_{13}) \\ (x_{2-\beta}^2x_{3-\beta} - x_{2-\alpha}^2x_{3-\alpha}) + 1/2(E_{21} + E_{12} + E_{31} + E_{13} - E_{23} - E_{32}) \\ (x_{1-\beta}x_{2-\beta} - x_{1-\alpha}x_{2-\alpha}) + (E_{21} - E_{12} + E_{31} - E_{13})(x_{1-\beta}x_{2-\beta}x_{3-\beta} \\ - x_{1-\alpha}x_{2-\alpha}x_{3-\alpha}) + (E_{23} - E_{32})(x_{1-\beta}^2x_{2-\beta} - x_{1-\alpha}^2x_{2-\alpha}^2) \\ - x_{1-\alpha}^2x_{2-\alpha} + x_{1-\alpha}x_{2-\alpha}^2 - C(x_{1-\beta}x_{2-\beta} - 2x_{1-\beta}x_{2-\beta}x_{3-\beta} \\ + x_{1-\alpha}x_{2-\alpha} - 2x_{1-\alpha}x_{2-\alpha}x_{3-\alpha}) = 0, \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

$$\begin{aligned}
& RT \ln(x_{1-\beta}/x_{1-\alpha}) + E_{23}(x_{2-\beta}^2 - x_{2-\alpha}^2) + 2(E_{32} - E_{23}) \\
& (x_{2-\beta}^2 x_{1-\beta} - x_{2-\alpha}^2 x_{1-\alpha}) + E_{21} \{ (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta})^2 \\
& - (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha})^2 \} + 2(E_{12} - E_{21}) \{ (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta})^2 x_{1-\beta} \\
& - (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha})^2 x_{1-\alpha} \} + 1/2(E_{32} + E_{23} + E_{12} + E_{21} - E_{31} - E_{13}) \\
& \{ x_{2-\beta}(1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) - x_{2-\alpha}(1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) \} \\
& + (E_{32} - E_{23} + E_{12} - E_{21}) \{ x_{1-\beta} x_{2-\beta} (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) \\
& - x_{1-\alpha} x_{2-\alpha} (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) \} + (E_{31} - E_{13}) \{ x_{2-\beta}^2 \\
& (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) - x_{2-\alpha}^2 (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) \\
& + x_{2-\alpha} (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha})^2 \} - C \{ x_{2-\beta} (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) \\
& - 2x_{2-\beta} x_{1-\beta} (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) + x_{2-\alpha} (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) \\
& - 2x_{2-\alpha} x_{1-\alpha} (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) \} = 0,
\end{aligned} \tag{III.32}$$

$$\begin{aligned}
& RT \ln(x_{2-\beta}/x_{2-\alpha}) + E_{31} [(1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta})^2 - (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha})^2] \\
& + 2(E_{13} - E_{31}) \{ (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta})^2 x_{2-\beta} - (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha})^2 x_{2-\alpha} \} \\
& + E_{32}(x_{1-\beta}^2 - x_{1-\alpha}^2) + 2(E_{23} - E_{32})(x_{1-\beta}^2 x_{2-\beta} - x_{1-\alpha}^2 x_{2-\alpha}) \\
& + 1/2(E_{13} + E_{31} + E_{23} + E_{32} - E_{12} - E_{21}) \\
& \{ (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) x_{1-\beta} - (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) x_{1-\alpha} \} + (E_{13} - E_{31} + E_{23} \\
& - E_{32}) \{ x_{1-\beta} x_{2-\beta} (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) - x_{1-\alpha} x_{2-\alpha} (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) \} \\
& + (E_{12} - E_{21}) \{ (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta})^2 x_{1-\beta} - (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha})^2 x_{1-\alpha} \\
& - (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha})^2 x_{1-\alpha} + (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) x_{1-\alpha}^2 \} \\
& - C \{ x_{1-\beta} (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) - 2x_{1-\beta} x_{2-\beta} (1 - x_{1-\beta} - x_{2-\beta}) + x_{1-\alpha} \\
& (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) - 2x_{1-\alpha} x_{2-\alpha} (1 - x_{1-\alpha} - x_{2-\alpha}) \} = 0.
\end{aligned} \tag{III.33}$$

В двух последних уравнениях, чтобы исключить x_3 , использованы соотношения

$$x_{1-\alpha} + x_{2-\alpha} + x_{3-\alpha} = 1$$

и

$$x_{1-\beta} + x_{2-\beta} + x_{3-\beta} = 1.$$

Прежде всего определяется область несмесимости для каждой краевой системы путем решения двух следующих равенств в отношении x_1 и x_2 :

$$\begin{aligned} \ln x_{1-\alpha} + (1-x_{1-\alpha})^2 \{A_0 + A_1(4x_{1-\alpha} - 1)\} \\ = \ln x_{1-\beta} + (1-x_{1-\beta})^2 \{A_0 + A_1(4x_{1-\beta} - 1)\} \end{aligned} \quad (\text{III.34a})$$

и

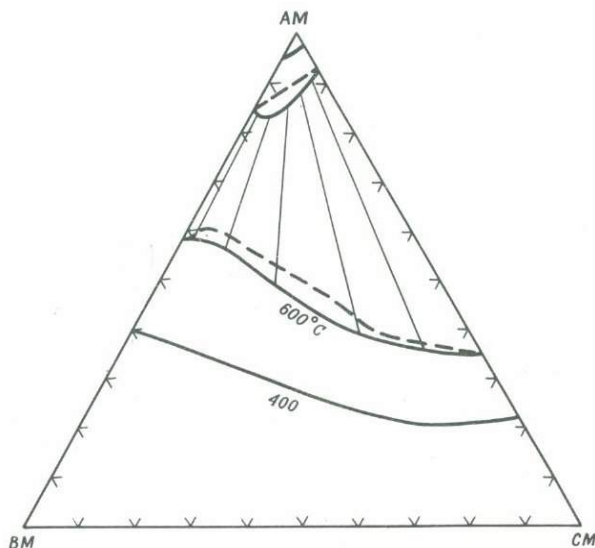
$$\begin{aligned} \ln(1-x_{1-\alpha}) + x_{1-\alpha}^2 \{A_0 - A_1(3-4x_{1-\alpha})\} \\ = \ln(1-x_{1-\beta}) + x_{1-\beta}^2 \{A_0 - A_1(3-4x_{1-\beta})\}, \end{aligned} \quad (\text{III.34б})$$

где $A_0 = (E_{12} + E_{21})/2$ и $A_1 = (E_{21} - E_{12})/2$.

Затем тройной раствор обчисляется по методике итерации Ньютона-Рафсона. Программа для расчета состава сосуществующих фаз приведена в приложении в конце книги. Хотя данные о бинарных силикатных твердых растворах быстро пополняются, тройную константу C все же вычислить трудно. Рассмотрим влияние константы C на состав сосуществующих твердых растворов на примере некоторой гипотетической тройной системы.

Бинодальные кривые в гипотетическом тройном растворе (А, В, С)М изображены на фиг. 6. Значения констант E_{ij} и C таковы:

$$\begin{aligned} E_{AB} = 500, E_{BA} = 4000, E_{AC} = 2000, E_{CA} = 5000, E_{BC} = 300, \\ E_{CB} = 1000 \quad \text{и} \quad C = 0 \quad (\text{в кал/моль}) \end{aligned}$$



Ф и г. 6. Области несмесимости в тройном растворе (А, В, С)М при температурах 673 и 873 К.

Константы для обеих температур (в кал/моль):

$E_{AB} = 500$; $E_{BA} = 4000$; $E_{AC} = 2000$; $E_{CA} = 5000$; $E_{BC} = 300$; $E_{CB} = 1000$ и $C = 0$. Пунктирными кривыми показано, как изменится положение бинодали, если принять $C = -1000$ кал/моль.

Вообще говоря, эти константы зависят от P и T , но здесь для простоты мы пренебрегаем этой зависимостью. Заметьте, что соединительные линии вращаются от стороны с максимальными значениями констант E_{ij} к стороне со следующими по величине значениями констант.

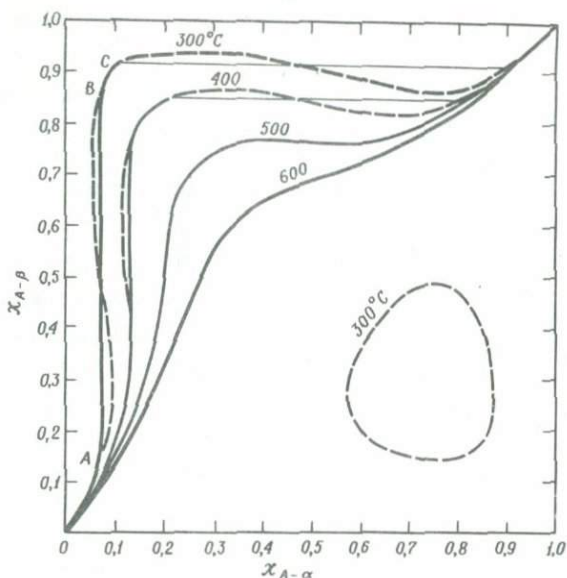
В нашем примере расчета, как показано пунктирной линией на фиг. 6, тройная константа C изменялась. Замечено, что умеренные значения этой константы (от 0 до 500 кал/моль) незначительно влияют на положение бинадальной кривой. Большие значения, положительные или отрицательные (~ 1000 кал/моль), значительно сдвигают области несмесимости. Определенная экспериментально для нескольких тройных растворов органических веществ величина C оказалась незначительной. Для твердых растворов силикатов таких данных нет.

8. Несмесимость в минеральных системах

Модели раствора, рассмотренные в гл. II, требуют знания кристаллической структуры конечных членов и их твердых растворов. Для многих минералов такие данные отсутствуют, а статистические элементы твердых растворов определены недостаточно. Термодинамическое исследование таких систем возможно только исходя из макроскопических переменных в кристалле, как предполагается далее в гл. V. Вследствие недостатка количественных данных о свойствах растворов силикатных минералов петрологическое значение несмесимости в минералах можно оценивать лишь по минеральным ассоциациям и составам сосуществующих фаз. В некоторых случаях термодинамические свойства твердых растворов можно определить количественно, как это было показано для бинарных растворов. В остальных случаях, особенно для тройных растворов, можно получить лишь качественные, в лучшем случае полуколичественные данные.

А. Интерпретация последовательности минеральных ассоциаций. Вслед за Мюллером [83] несмесимость в бинарных и квазибинарных растворах можно объяснить определенную последовательность минеральных ассоциаций. Пусть два компонента AM и BM образуют твердый раствор $(A, B)M$, а два других компонента — $(A, B)N$. Эти растворы образуют непрерывные ряды при высоких температурах, а при низких распадаются с образованием сосуществующих твердых растворов. Эти растворы могут быть регулярными. Распределение A и B между сосуществующими фазами показано на фиг. 7. При 300°C , по мере того как x_A в α $(A, B)M$ и x_A в β $[(A, B)N]$ изменяются от 0 до 1, мы наблюдаем раствор на участке кривой от 0 до A , разрыв смесимости между точками A и B , раствор от B до C , снова разрыв смесимости между C и D и наконец раствор между D и I .

Рассмотрим качественную иллюстрацию поведения диоксида, энстатита, тремолита и куммингтонита (или антофиллита) в системе $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{H}_2\text{SiO}_3$, как показано на фиг. 8. Кальциевый и магниезиальный компоненты образуют очень далекие от идеальности растворы, и области несмесимости существуют как в амфиболах, так



Ф и г. 7. Теоретическое распределение для сосуществующих регулярных растворов.

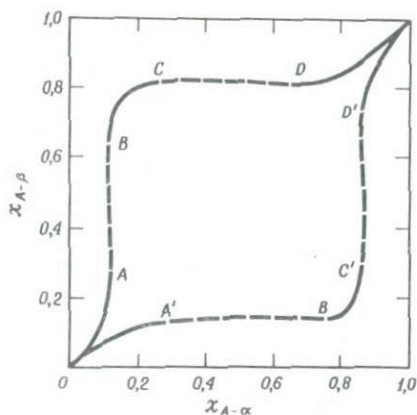
Пунктирные участки кривых показывают метастабильные и нестабильные составы, при которых происходит распад. Области несмесимости показаны сплошными кривыми [83].

и в пироксенах. Пусть β на фиг. 8 представляет состав амфиболов ряда $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 - \text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, а α — состав пироксенов ряда $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Возможны два типа кривых: $0 - ABCD - 1$ или $0 - A'B'C'D' - 1$ в зависимости от того, в каком из двух минеральных рядов — амфиболах или пироксенах — будет раньше достигнута область несмесимости. Последовательность минеральных ассоциаций в этих двух случаях следующая [83]: $0 - A$ — тремолит—диопсид; $A - B$ — тремолит—диопсид—купферит (магнезиоантофиллит); $B - C$ — диопсид—купферит; $C - D$ — диопсид—купферит—энстатит; $D - 1$ — купферит—энстатит.

$0-A'$ – тремолит–диопсид; $A'-B'$ – тремолит–диопсид–энстатит;
 $B'-C'$ – тремолит–энстатит; $C'-D'$ – тремолит–энстатит–купферит;
 $D'-1$ – энстатит–купферит.

Заметьте, что в первом случае отсутствует ассоциация тремолит–энстатит, а во втором – диопсид–купферит. Природные ассоциации содержат растворы минералов, состоящие более чем из двух компонентов, а присутствие посторонних ионов в значительных концентрациях меняет свойства минеральных растворов. Присутствие Fe^{2+} , однако, не меняет простой схемы, приведенной выше, и первый

Ф и г. 8. Качественная характеристика последовательности сосуществующих растворов, вытекающая из модели несмешиваемости [83].



из двух вариантов широко представлен в ассоциациях железистой формации, описанной Мюллером [81] и Кранком [61]. Наличие Al^{3+} , наоборот, может изменить схему, на что указывает постоянное присутствие во многих метаморфических породах гранулитовой фации ассоциации ортопироксен – роговая обманка (взамен энстатит–тремолитовой).

Б. Внутренняя и внешняя стабильность. Отсутствие какого-либо минерала в ассоциации может быть вызвано рядом причин, в частности вариациями интенсивных параметров, например парциального давления H_2O . Приведенные выше энергетические выкладки позволяют ввести понятие *внутренней* нестабильности твердого раствора, которая зависит от положительной избыточной свободной энергии смешения G_{EM} , присущей раствору. Как уже было показано, величина G_{EM} возрастает ниже критической точки раствора настолько, что вызывает искривление поверхности свободной энергии в некотором диапазоне составов и, как следствие, спинодальное разложение раствора.

Очевидно, что идеальный твердый раствор всегда внутренне стабилен, и исчезновение его из ассоциации может быть вызвано изменением физико-химических условий, в результате которого образуется менее энергоемкая, чем этот раствор, ассоциация. Такую нестабильность вслед за Мюллером [83] можно назвать *внешней*. Раствор может быть нестабилен как внешне, так и внутренне.

Оливины $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ и пироксены $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ при высоких температурах ($\sim 1100^\circ\text{C}$) можно рассматривать как идеальные бинарные растворы, но, несмотря на их почти идеальное поведение при высоких температурах, Боуэн и Шейпер [16] обнаружили нестабильность ортопироксенов, содержащих более 55 мол.% ферросилита при температурах ликвидуса. Богатые железом пироксены неустойчивы вследствие внешней нестабильности ферросилита по сравнению с ассоциацией фаялит + кварц. При низких температурах ($\sim 600^\circ\text{C}$) ортопироксен неидеален, и высокие значения G^{EM} связаны с высоким содержанием в растворе ферросилита. Внешняя нестабильность этого раствора по отношению к ассоциации оливин + кварц уже меньше, так как богатые железом пироксены (~ 86 мол.% FeSiO_3) устойчивы в метаморфических породах. Неустойчивость пироксенов с более высоким содержанием ферросилита может быть связана как с внешней, так и с внутренней нестабильностью твердого раствора.

В. Несмесимость в гранатах. Гранаты $(\text{Mg, Fe, Mn, Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — важные породообразующие минералы. Они устойчивы в широком диапазоне температур, давлений и составов и потому встречаются в самых разнообразных метаморфических породах. Составы гранатов, как отдельно взятые, так и вместе с составами сосуществующих минералов, использовались как индикатор $P - T$ - условий образования различных кристаллических пород. Гранат часто рассматривают как идеальный раствор чистых компонентов. Существуют, однако, сведения о том, что гранат не может быть идеальным.

Кристаллохимически ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} значительно отличаются от Ca^{2+} и Mg^{2+} . Они занимают позиции с восьмерной координацией, которые несколько велики для Mg^{2+} и немного малы для Ca^{2+} . Объем элементарной ячейки у гроссуляра заметно больше, чем у гранатов пиральспитовой серии. Ион Ca^{2+} отличается от трех других ионов не только размером, но и заметно более низким потенциалом ионизации. Эти критерии различия неоднозначно доказывают неидеальность раствора, но они уменьшают возможность возникновения идеального раствора.

Другое свидетельство неидеальности граната обнаруживается при изучении распределения Mg^{2+} и Fe^{2+} между гранатом и сосуществующими минералами. Несколькими работами [3, 63, 125, 113] по-

казано, что коэффициент распределения зависит от концентрации в гранате Mn и Ca. Это остается справедливым и для идеального четверного раствора. Обнаружено, однако, что даже небольшие изменения в концентрации Mn могут существенно повлиять на коэффициенты распределения, особенно если в гранате присутствует небольшое количество Mg. Такие эффекты, по-видимому, связаны с некоторой неидеальностью Mg – Mn-гранатов.

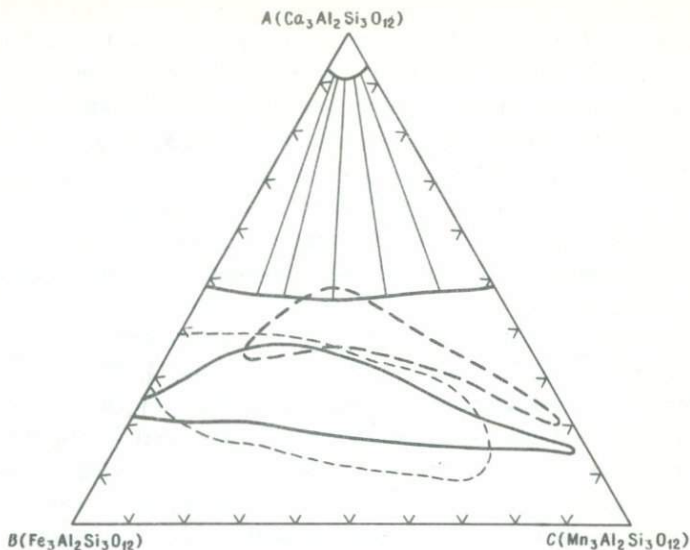
По аналогии с кальциевыми и магниевыми конечными членами в амфиболах, пироксенах и оливинах можно ожидать, что Mg-гранат и Ca-гранат будут образовывать неидеальные растворы. Систематических экспериментальных работ по определению несмесимости в гранатах проведено не было, но, судя по предварительной работе Джентайла и Роя [38], между пиропом и спессартином или гроссуляром нет смесимости в твердом состоянии (температуры не указаны). Надо отметить, что в этих экспериментах не была перекрыта вся область составов. Хричова [53] обнаружила частичную смесимость спессартина и гроссуляра при 1100°C. Таким образом, есть основания полагать, что в тройной и четверной гранатовых системах существуют сольвусы, а сосуществующих гранатов не находили вследствие внешней нестабильности гроссуляра по отношению к продуктам реакции.

К сожалению, из-за отсутствия данных по действительно сосуществующим гранатам невозможно получить сведения о термодинамических свойствах твердого раствора. Можно, однако, рассмотреть некие гипотетические системы, качественно близкие гранату. Фиг. 9 показывает соотношения сольвуса в тройной системе (А, В, С) М. При расчете соединительных линий и кривых сольвуса использованы следующие константы (см. уравнения (III.31), (III.32), (III.33) и машинную программу ТЕРНГЭП в приложении):

$$E_{AB} = 0.0, E_{BA} = 0.0, E_{AC} = 0.0, E_{CA} = 3500, E_{BC} = 0.0, E_{CB} = 3500, C = 0.0.$$

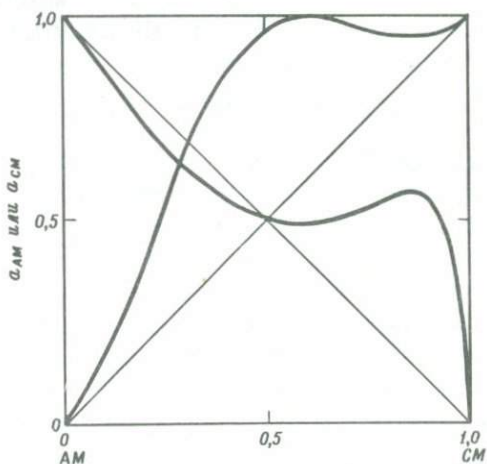
Обозначим $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ и $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ соответственно как АМ, ВМ, СМ и нанесем на диаграмму фиг. 9 составы граната. Если твердый раствор (А, В, С) М по термодинамическим свойствам подобен твердому раствору граната и если сольвус на этой диаграмме отвечает 400°C, то ни один из составов граната из пород эпидот-амфиболитовой фации (низкая и средняя ступени метаморфизма) не попадает в область несмесимости.

Химические составы гранатов из сланцев Отаго и из некоторых других областей, приведенные Брауном [23, 24], нанесены на фиг. 9. Гранаты Отаго выбраны в качестве примера по нескольким причинам. Во-первых, в этих гранатах содержание пиропового компонента низкое, и поэтому составы хорошо укладываются в тройную систему аль-



Ф и г. 9. Область несмесимости гипотетического тройного раствора (А, В, С) М, наложенная на тройную концентрационную диаграмму метаморфических гранатов (400°С) [23, 24].

Жирной линией ограничена область составов гранатов пояса Санбагава, Япония; тонким пунктиром – гранатов из Францискен, Калифорния; жирным пунктиром – гранатов из восточного Отаго. По-видимому, соотношения активность – состав в гранатах близки к таковым в гипотетическом растворе (А, В, С) М. Параметры раствора: $E_{12} = 0$; $E_{21} = 3500$; $E_{13} = 0$; $E_{31} = 3500$; $E_{23} = 0$; $E_{32} = 0$; $C = 0$ и $T = 673$ К.



Ф и г. 10. Соотношение активность – состав в бинарном асимметричном растворе (А, С) М.

$A_0 = 1750$; $A_1 = 1750$ кал/моль.

мандин — спессартин — гроссуляр. Во-вторых, эти анализы представляют составы граната в отдельных точках, а не средние составы зональных гранатов. В-третьих, степень метаморфизма в выбранном районе колеблется незначительно, и треугольная диаграмма может считаться изотермической ($\sim 400^\circ\text{C}$). В-четвертых, составы варьируют в широком диапазоне, и можно достаточно обоснованно рассматривать их как гранаты различных районов, образованные при одинаковых давлениях и температурах. Фиг. 9 показывает, что составы гранатов не попадают в область несмесимости тройного твердого раствора (А, В, С)М, и можно ожидать, что термодинамические свойства тройных гранатов, по крайней мере качественно, подобны свойствам раствора (А, В, С)М. Бинарный раствор (А, В) М, отвечающий (Fe, Mn)-гранату, принят идеальным, а константы для двух других бинарных растворов (А, С) М и (В, С) М, обозначающих соответственно (Fe, Ca)-гранат и (Fe, Mn)-гранат, выбраны таким образом, чтобы образовать сосуществующие твердые растворы, один из которых близок внешне нестабильному конечному члену фазы СМ (гроссуляр). Необходимое условие для этого — асимметричность обоих твердых растворов (А, С) М и (В, С)М. Фиг. 10 показывает соотношение активность — состав для (А, С)М или (В, С) М, которые качественно соответствуют (Fe, Ca)-гранату и (Mn, Ca)-гранату в породах эпидот-амфиболитовой фации. В бинарных растворах гроссуляр — альмандин или гроссуляр — спессартин высокая избыточная энергия G^{EM} связана с большим содержанием гроссуляра в твердом растворе. Эта энергия, очевидно, необходима для сохранения симметрии и структуры твердого раствора, поскольку он богат ионами Ca^{2+} , большими по размеру и с более низким ионизационным потенциалом, чем ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} , занимающие додекаэдрические позиции.

При полном отсутствии количественных данных по соотношению активность — состав в гранате важно знать, хотя бы качественно, форму отклонения от идеальности. Из рассмотренных здесь соотношений следует, что Ca — Mg-гранаты могут также представлять собой неидеальные асимметричные растворы и эта неидеальность может быть значительной в гранатах, кристаллизующихся в условиях метаморфизма.

IV. СОСТАВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ

1. Модель идеального раствора

А. Распределение компонента между двумя идеальными твердыми растворами. Хотя чисто бинарных силикатов не существует, такие минералы, как ортопироксен и оливин, могут быть приняты квазибинарными. Поскольку Fe^{2+} и Mg^{2+} близки по заряду и размеру, оливин и ортопироксен можно считать бинарными идеальными растворами. Это допущение будет еще раз рассмотрено ниже.

Рамберг и Де Воре [104] изучили следующее ионообменное равновесие между оливином и пироксеном:



Константа равновесия этой реакции при определенных P и T будет

$$K_{\text{IV.1}} = \frac{x_{\text{Fe-опх}}(1 - x_{\text{Fe-ол}})}{(1 - x_{\text{Fe-опх}})x_{\text{Fe-ол}}}. \quad (\text{IV.2})$$

Константа равновесия K зависит только от P и T . В данном случае, однако, обнаружено, что $K_{(\text{IV.1})}$ является константой только при высоких температурах [90].

Уравнение (IV.1) представлено в однокатионной форме. Его также можно записать по-другому:



Константа равновесия этой реакции

$$K_{\text{IV.3}} = \frac{x_{\text{Fe-опх}}^2(1 - x_{\text{Fe-ол}})}{(1 - x_{\text{Fe-опх}})^2 x_{\text{Fe-ол}}}.$$

¹⁾ Константа (IV.2) будет соответствовать реакции $\text{MgSiO}_3 + \text{FeSiO}_3 = \text{FeSiO}_3 + \text{MgSiO}_3$, а точнее $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{FeSiO}_4$, но не реакции (IV.1). В противном случае мольные доли Fe- и Mg-членов в оливине должны в уравнении (IV.2) быть возведены в степень $1/2$. — Прим. ред.

Диаграмма Розебума с величинами такой K составлена Керном и Вайсбродом [56]. По данным распределения в нескольких минеральных ассоциациях известно, что константы равновесия или коэффициенты распределения, такие, как $K_{IV.3}$, очень неудобны для пользования и не соответствуют петрологическим наблюдениям. Значит, предпочтительнее пользоваться данными распределения на основе однокационного обмена. Очевидно, что при реальных расчетах энергетических величин необходимо установить соотношения активность — состав, о чем говорилось в гл. I.

Оливин и пироксен обычно ассоциируют с несколькими другими минералами постоянного или переменного состава. Если изменения концентрации малых компонентов не нарушают квазибинарного характера этих двух минералов, то $K_{(IV.1)}$ не зависит от каких бы то ни было колебаний в числе, соотношении или составе других сосуществующих фаз. Это обычно справедливо для констант равновесия и других систем. При некоторых P и T стабильность ассоциации оливин + пироксен зависит от присутствия или отсутствия кварца, но на величину $K_{(IV.1)}$ это не влияет.

Кретц [62] широко использовал диаграммы Розебума, чтобы показать правильное распределение катионов между сосуществующими минералами в породах. Если в распределении компонентов между двумя бинарными растворами при некоторых P и T почти достигнуто химическое равновесие, изотермы распределения представляют собой плавные кривые. Если к тому же оба раствора идеальны, изотермы будут иметь вид, показанный на фиг. 11¹⁾.

Б. Сосуществующие тройные идеальные растворы. Рассмотрим две сосуществующие тройные фазы α и β с формулами $(A, B, C)M$ и $(A, B, C)N$. Чистыми компонентами являются AM , BM и CM в α и AN , BN и CN в β . Химические потенциалы компонентов в α и β будут

$$\mu_{AM-\alpha} = \mu_{AM-\alpha}^0 + RT \ln x_{AM-\alpha} \quad (IV.4)$$

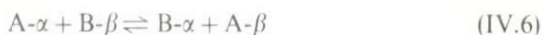
и

$$\mu_{AN-\beta} = \mu_{AN-\beta}^0 + RT \ln x_{AN-\beta}. \quad (IV.5)$$

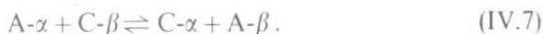
Другие потенциалы определяются подобным же образом. Потенциалы всех чистых компонентов μ зависят только от P и T . Вместо $x_{A-\alpha}$ и $x_{A-\beta}$ можно ввести равноценные (см. выше) $x_{AM-\alpha}$ и $x_{AM-\beta}$ соответственно.

¹⁾ Это условие не обязательно. Идеальное распределение между фазами может быть достигнуто и в случае регулярных растворов, когда соотношение коэффициентов активностей изоморфных компонентов равно единице. — *Прим. ред.*

Распределение A между α и β можно представить как ионный обмен:



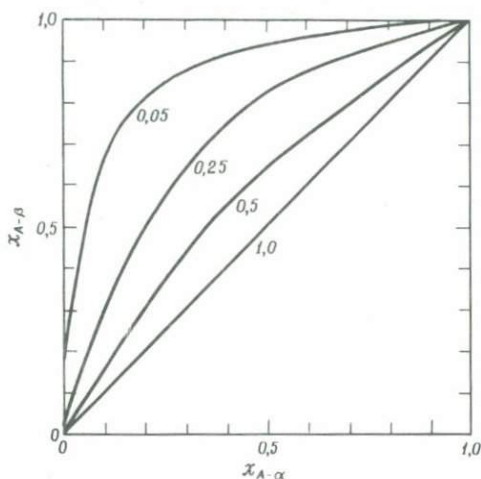
и



Константы равновесия можно записать как

$$K_{\text{IV.6}} = \frac{x_{B-\beta} \cdot x_{A-\beta}}{x_{A-\alpha} \cdot x_{B-\beta}}$$

$$K_{\text{IV.7}} = \frac{x_{C-\beta} \cdot x_{A-\beta}}{x_{A-\alpha} \cdot x_{C-\beta}}$$



Ф и г. 11. Распределение компонента A между двумя идеальными твердыми растворами α и β .

Цифры означают константы равновесия.

где $x_A = A/(A + B + C)$; другие мольные доли выражаются так же. Обе константы $K_{(\text{IV.6})}$ и $K_{(\text{IV.7})}$ сохраняются при любых значениях отношения $A : B : C$. Диаграмма в координатах $x_{A-\alpha}$ и $x_{A-\beta}$ выглядит как симметричная кривая идеального распределения.

2. Неидеальные растворы

A. Распределение компонента между двумя простыми смесями.
Для ионообменного уравнения

$$A-\alpha + B-\beta \rightleftharpoons A-\beta + B-\alpha \quad (IV.6)$$

условия равновесия выражаются равенством

$$\mu_{B-\beta} + \mu_{A-\alpha} = \mu_{B-\alpha} + \mu_{A-\beta} \quad (IV.8)$$

Если (А, В) М и (А, В) N – простые смеси, то

$$\mu_{B-\beta} = \mu_{B-\beta}^0 + RT \ln(1 - x_{A-\beta}) + W_{\beta}(x_{A-\beta})^2 \quad (IV.9)$$

остальные μ определяются соответственно так же. Подставляя величины, найденные из уравнения (IV.9), в соотношение (IV.8) и преобразуя, получаем

$$\ln \frac{x_{A-\beta}(1 - x_{A-\alpha})}{(1 - x_{A-\beta})x_{A-\alpha}} - \left[\frac{W_{\alpha}}{RT} (1 - 2x_{A-\alpha}) - \frac{W_{\beta}}{RT} (1 - 2x_{A-\beta}) \right] = \frac{-\Delta G_{IV.6}^0}{RT} \quad (IV.10)$$

где

$$-\Delta G_{IV.6}^0 = \mu_{B-\beta}^0 + \mu_{A-\alpha}^0 - \mu_{B-\alpha}^0 - \mu_{A-\beta}^0$$

Отсюда

$$\ln K_{IV.6} = \ln K_D - \frac{W_{\alpha}}{RT} (1 - 2x_{A-\alpha}) + \frac{W_{\beta}}{RT} (1 - 2x_{A-\beta}), \quad (IV.11)$$

где $K_{(IV.6)} = \exp(-\Delta G_{(IV.6)}^0 / RT)$, а K_D – коэффициент распределения.

Если при использовании метода наименьших квадратов удается получить для распределения хорошее приближение по уравнению (IV.11), можно считать, что оба минерала близки к простым смесям.

Как только один или оба минерала отклоняются от идеальности, изотермы распределения могут принимать различные формы [83]. Фиг. 12 демонстрирует пример, когда один минерал α идеален, а другой β неидеален. Принято, что W_{β} зависит линейно от $1/T$. Значения W_{β}/RT и $K_{(IV.6)}$ при 673 и 1673 К равны соответственно 2,75; 1,603; 0,77 и 1,518 [116]. Формы изотерм распределения сильно отличаются от симметричных идеальных кривых.

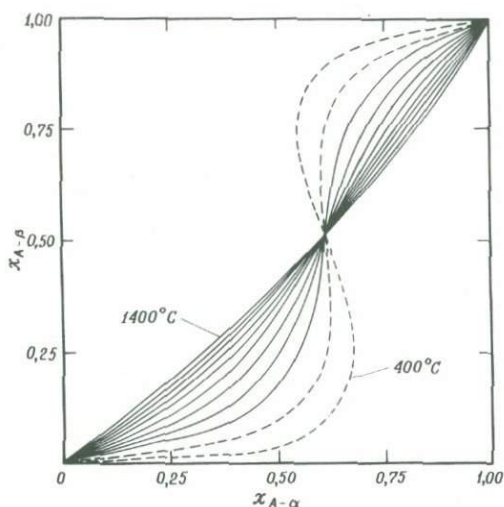
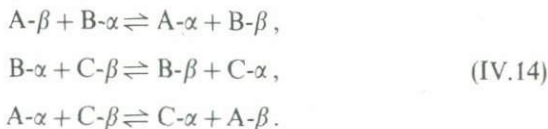
Б. Сосуществующие регулярные тройные растворы. В качестве примера здесь рассмотрены составы двух сосуществующих фаз, подчиняющихся одному уравнению состояния. Эти фазы являются продуктами распада раствора (А, В, С) М. Значения W_{AB} , W_{BC} и W_{AC} приняты равными 1500, 7000 и 9000 кал/моль соответственно и независимы от P , T и состава (регулярный раствор). На фиг. 13 показана область несмесимости в системе и конноды сосуществующих фаз. Обозначим фазу, богатую компонентом С, через α , а бедную С через β . Химические потенциалы при этом составят

$$\mu_{A-\alpha} = \mu_{A-AM}^0 + RT \ln f_{A-\alpha} x_{A-\alpha}, \quad (\text{IV.12})$$

и

$$\mu_{A-\beta} = \mu_{A-AM}^0 + RT \ln f_{A-\beta} x_{A-\beta}. \quad (\text{IV.13})$$

Между α и β возможны следующие ионные обмены:



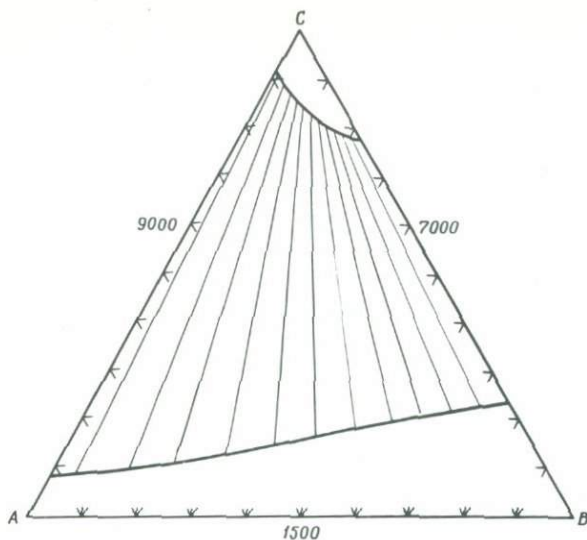
Ф и г. 12. Распределение компонента А между идеальным раствором α и регулярным раствором β .

Исходные данные:

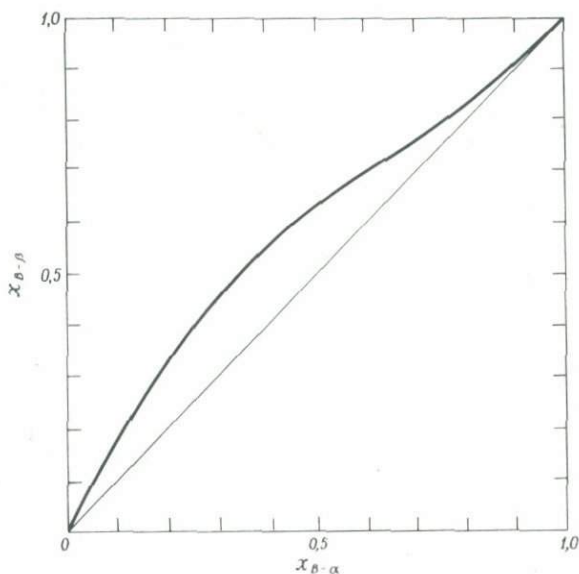
TK	$\frac{w\beta}{RT}$	K
673	2,75	1,60
1173	0,77	1,52

Константа равновесия для первого из этих уравнений

$$\frac{x_{A-\alpha} x_{B-\beta}}{x_{A-\beta} x_{B-\alpha}} \cdot \frac{f_{A-\alpha} f_{B-\beta}}{f_{A-\beta} f_{B-\alpha}} = K_{IV.14}. \quad (\text{IV.15})$$



Ф и г. 13. Сосуществующие регулярные тройные растворы.
*A, B и C — компоненты; $W_{AB} = 1500$ кал/моль; $W_{BC} = 7000$ кал/моль
и $W_{AC} = 9000$ кал/моль при $T = 1573$ К.*



Ф и г. 14. Распределение компонента В между двумя тройными ре-
гулярными растворами на диаграмме Розебума.
 $x = B/(A + B)$.

В этом случае, поскольку α и β подчиняются одному и тому же уравнению состояния, $\Delta G_{(IV.14)}^{\circ} = 0$ и $K_{(IV.14)} = 1$. В других случаях, когда α и β представляют собой минералы с различной кристаллической структурой, константа равновесия не обязательно равна 1. Величина f в уравнении (IV.15) зависит от P , T и отношения $A : B : C$. Следовательно, $K_D(x_{B-\beta} x_{A-\alpha} / x_{A-\beta} x_{B-\alpha})$ также зависит от P , T и отношений $A : B$, $B : C$ и $A : C$.

Пусть отношение $A : B : C$ изменяется симметрично, как представлено в табл. 1. На диаграмме в координатах $x_{B-\alpha}$ и $x_{B-\beta}$, где $x = A/(A + B)$ или $A/(A + B + C)$, отстраивается плавная кривая распределения (фиг. 14). Эта кривая, однако, заметно отличается по форме от кривой идеального распределения.

Таблица 1

Состав сосуществующих фаз в тройных регулярных растворах

B	A	C	B	A	C	$x_{B-\alpha}$	$x_{B-\beta}$	K_D
0,010	0,082	0,908	0,043	0,868	0,089	0,108	0,047	0,406
0,040	0,079	0,881	0,174	0,718	0,109	0,336	0,195	0,478
0,080	0,071	0,849	0,339	0,522	0,140	0,530	0,394	0,576
0,100	0,066	0,834	0,413	0,431	0,156	0,602	0,489	0,632
0,130	0,056	0,814	0,512	0,309	0,179	0,699	0,624	0,715
0,170	0,037	0,793	0,625	0,171	0,205	0,821	0,785	0,796
0,200	0,020	0,780	0,700	0,081	0,219	0,909	0,896	0,862

$$x_B = \frac{B}{B+A} \quad \text{и} \quad K_D = \frac{x_{B-\alpha} x_{A-\beta}}{x_{B-\beta} x_{A-\alpha}}$$

Коэффициенты активности выразятся соотношениями

$$RT \ln f_A = (x_B)^2 W'_{AB} + (x_C)^2 W'_{AC} + x_B x_C (W'_{AB} - W'_{BC} + W'_{AC}), \quad (IV.16a)$$

$$RT \ln f_B = (x_C)^2 W'_{BC} + (x_A)^2 W'_{AB} + x_C x_A (W'_{BC} - W'_{AC} + W'_{AB}), \quad (IV.16b)$$

$$RT \ln f_C = (x_A)^2 W'_{AC} + (x_B)^2 W'_{BC} + x_A x_B (W'_{AC} - W'_{AB} + W'_{BC}), \quad (IV.16b)$$

где $x_A = A/(A + B + C)$, другие x определяются аналогично. Подставляя значения f в уравнение (IV.15), можно убедиться, что константа равновесия равна единице.

3. Распределение катионов между двумя или более многокомпонентными минералами

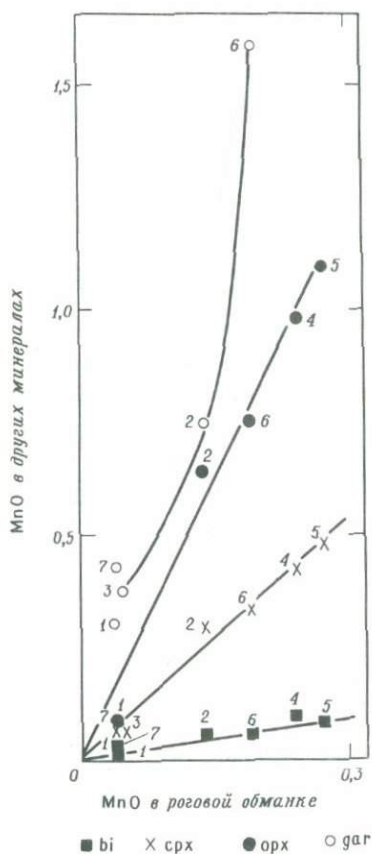
Многие породообразующие минералы представляют собой сложные многокомпонентные твердые растворы. Распределение катионов между двумя или более сосуществующими минералами может дать

весьма ценные сведения. В этих случаях следует использовать метод, предложенный Кретцем [62]. В силикатах имеется по крайней мере две координационные позиции для катионов: в тетраэдрической координации локализуются Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , реже Ti^{4+} ; в октаэдрической координации находятся Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} и Ti^{4+} . Можно принять, что такие различным образом координированные ионы образуют сверхструктуры твердых растворов¹⁾. Распределение Fe^{2+} , Mg^{2+} или любого другого иона в октаэдрической координации может быть исследовано в двух или более таких сверхструктурах, составляющих части различных минералов. Необходимо заметить, однако, что химические потенциалы катионов в октаэдрической координации могут также зависеть от каких-либо химических изменений концентраций ионов тетраэдрической координации. Такие сведения обычно можно получить исследованием химического состава каждого минерала. Например, сейчас хорошо известна положительная корреляция между концентрацией Al^{3+} в четверной координации и отношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в амфиболах и биотите [101, 113].

Некоторые считают, что исследование распределения компонентов только между двумя сосуществующими минералами, которые представляют собой квазибинарные растворы в полной пяти- или шестиминеральной ассоциации, не может дать полезной информации. Иначе говоря, присутствие или отсутствие третьего или четвертого минерала в ассоциации должно влиять на коэффициент распределения. Это в общем неверно. Коэффициент распределения меняется лишь тогда, когда присутствие или отсутствие третьего минерала связано со значительным изменением концентрации одного или более элементов в одном или обоих сосуществующих минералах. Например, TiO_2 лишь незначительно растворим в оливине и клинопироксене. Химический потенциал TiO_2 может повышаться или понижаться в породе, рутил может появляться или исчезать из ассоциации, но коэффициенты распределения Fe^{2+} и Mg^{2+} останутся прежними. Однако, если изменение μ_{TiO_2} вызовет значительное изменение концентрации TiO_2 в одном из двух сосуществующих минералов, K_D также может измениться. Таким образом, имеет смысл рассматривать именно концентрацию компонентов в обоих минералах, а не присутствие или отсутствие других фаз или колебания в валовом составе породы.

¹⁾ Употребляемому С. Саксеной термину "submixtures" в русской литературе соответствует понятие "сверхструктуры твердых растворов". — *Прим. перев.*

Одним из важных аспектов в исследовании распределения катионов является выяснение степени достижения химического равновесия в породе. Если химическое равновесие достигнуто, то независимо от степени идеальности минералов распределение компонентов между двумя сосуществующими бинарными фазами при определенных P и T будет выражаться плавной кривой¹⁾. Если эти минералы не бинарны,

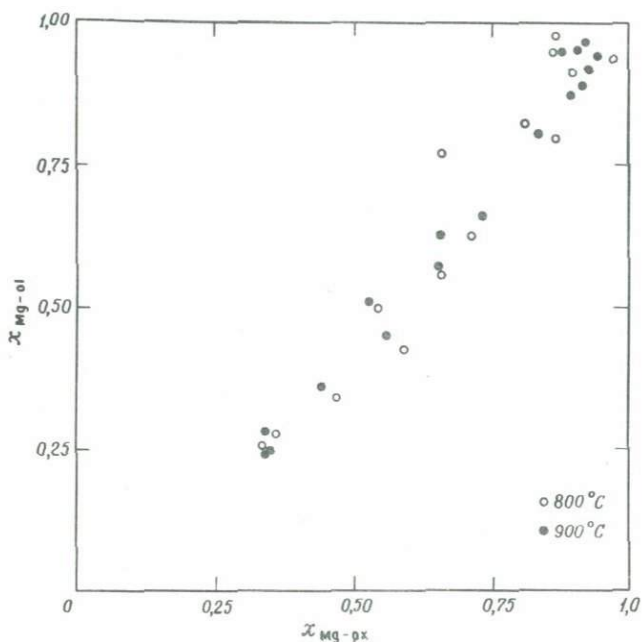


Ф и г. 15. Распределение марганца между сосуществующими минералами в чарнокитах Варберга, Швеция [114].

то концентрации других компонентов вследствие сложных изоморфных отношений могут влиять на правильность распределения, как было показано выше. Действительно, приближение к химическому рав-

¹⁾Это утверждение не точно. При распаде твердого раствора одной или обеих равновесных фаз, а также в случае экстремальных соотношений изотермы распределения изоморфных компонентов могут иметь сложную форму. — Прим. ред.

новесию может рассматриваться по отношению к каждому компоненту отдельно. Фиг. 15, показывает распределение Mn в сосуществующих минералах чарнокитов [114]. Такое правильное распределение Mn обычно и для других пород. Распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между сосуществующими оливином и ортопироксеном при 1073 и 1173 К было экспериментально изучено Медарисом [80]. Несмотря на то что Медарис применил повторное растирание и нагрев продуктов реакции, обнаруживается некоторый разброс распределения при 1073 и 1173 К (фиг. 16). Это связано с кинетикой ионообменной реакции по достиже-



Ф и г. 16. Распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между синтетическими оливином и пироксеном [80].

нии равновесия, особенно при равном распределении в обоих минералах. В противоположность этим экспериментальным данным изученное Кречем [64] распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} между ортопироксеном и Са-пироксеном в метаморфических породах оказалось исключительно правильным. Большинство точек распределения попадает на плавную кривую (фиг. 63), и кривая распределения для изверженных пород отчетливо отличается от кривой распределения для метаморфических пород.

Работы многих петрологов по изучению распределения катионов между сосуществующими минералами в природных породах представляют попытки осмыслить концепцию метаморфических фаций с позиций минералогии в химии [3, 5, 12, 26, 43, 51, 62, 81 и др.]. В экспериментальных системах подобные попытки предпринимались ранее [88, 144, 68, 80 и др.]. Результаты этих исследований убедительно продемонстрировали плодотворность такого подхода и необходимость дальнейшего накопления термодинамических данных по твердым растворам.

В сущности проблемы фазовых равновесий — это проблемы распределения, и, чтобы избежать исследований термодинамических свойств растворов отдельных минералов, здесь целесообразен статистический подход. Он разработан главным образом Гринвудом [45] и Перри [96] и перспективен для разрешения петрогенетической проблемы запрещенных ассоциаций и выявления равновесия в природных или экспериментальных системах.

4. Состав сосуществующих минералов и химическое равновесие в изверженных породах

В любой породе, метаморфической или изверженной, химическое равновесие в основном определяется соответствием правилу фаз. Однако, когда мы имеем дело с твердыми растворами, необходимо принимать во внимание не только правило фаз, но и равновесное распределение элементов между сосуществующими фазами. Как было показано, собранные за последнее десятилетие данные по распределению элементов между сосуществующими минералами метаморфических пород убеждают в том, что химическое равновесие близко достигается в больших объемах метаморфических пород высокой ступени метаморфизма. Эти термодинамические принципы равным образом применимы и к изучению изверженных пород. Однако между процессами, происходящими в изверженных и метаморфических породах, существуют важные различия. Наиболее существен тот факт, что в метаморфических породах мы имеем дело главным образом с диффузией в твердом состоянии, тогда как в изверженных породах большинство реакций происходит при посредстве жидкой среды, и в сущности большинство кристаллов находятся не в том месте, где они зародились и выросли. Поэтому в изверженных породах могут перемещаться не только ионы, как в метаморфических, но могут смешиваться и кристаллы, образовавшиеся в разное время. Поскольку температура постоянно меняется, большое значение имеет временная последовательность кристаллизации. Впрочем, для многих плутонических пород эта проблема

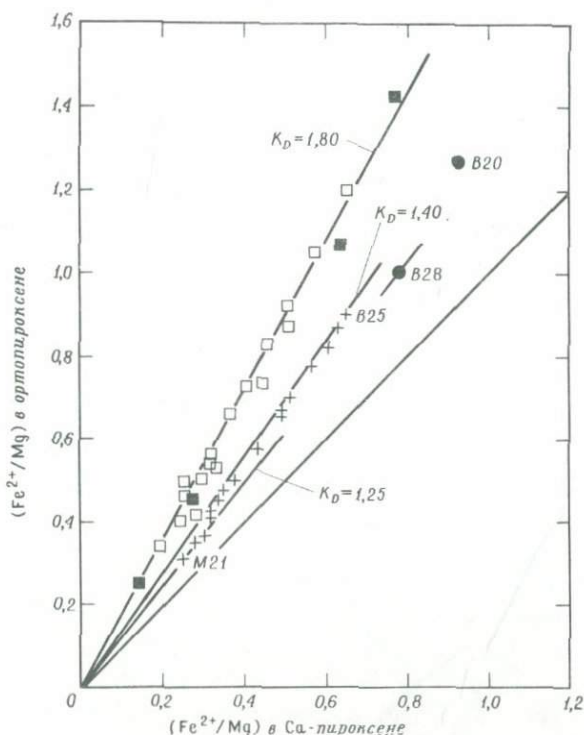
не столь актуальна, например для расслоенных интрузий Скергаарда или Стиллоутера, потому что при изучении химического равновесия каждый слой можно рассматривать как самостоятельную систему. Вполне вероятно поэтому, что внутри каждого слоя существует правильное распределение элементов в соприкасающихся фазах, а это указывает на то, что химическое равновесие достигнуто.

Нас не интересует, было ли достигнуто химическое равновесие в распределении катионов прямым ионным обменом в твердом состоянии или через промежуточную жидкость. Формально правильно оба эти случая описать уравнением реакции типа ионного обмена между твердыми растворами. Рассмотрим два типа ионообменных реакций. К первому относятся гетерогенные реакции, протекающие между сосуществующими фазами — кристаллическими, жидкими или газообразными. В любой момент времени такие реакции протекают в направлении уменьшения свободной энергии системы за счет перераспределения компонентов между сосуществующими фазами. Второй тип представлен гомогенными реакциями, протекающими в твердых или жидких растворах. Эти реакции можно назвать соответственно меж- и внутрифазовыми ионообменными реакциями. Изучение обоих типов реакций дает важные сведения о петрогенезисе изверженных пород. Межфазовые обменные реакции описаны ранее. Внутрифазовая реакция представляет собой обмен катионов в неэквивалентных структурных позициях в кристалле (обмен субфазами. — *Ред.*) как функцию температуры и состава и рассмотрена ниже.

Крец [63] обнаружил равновесное распределение катионов между сосуществующими фазами изверженных пород. Фиг. 65 показывает, что распределение $Fe^{2+} - Mg^{2+}$ в сосуществующих пироксенах изверженных пород является правильным и согласуется с таковым для метаморфических пород. Каждая точка распределения представляет средний состав нескольких пироксеновых зерен, выделенных из образца. Замечательно, что точки распределения для образцов различных изверженных пород из удаленных друг от друга районов ложатся на плавную кривую. Мак-Коллум [78] изучил породы комплекса Стиллоутер. Для таких расслоенных интрузий в кристаллизационной последовательности обычно различают две стадии: 1) кумулятивная стадия, в течение которой один или несколько минералов кристаллизуются из магмы и оседают на дно; 2) посткумулятивная стадия, в течение которой минералы кумулятивной стадии изменяются за счет обростания или реакций с остаточной жидкостью, сопровождающихся прямым осаждением других минералов из этой жидкости. В стадию субликвидуса — субсолидуса, когда твердые фазы частично достига-

ют нового равновесия в соответствии с падающей температурой, происходит реакция третьего типа¹⁾

Петрографические и структурные черты показывают, что в отдельно взятом горизонте в каждый момент времени кумулятивная и посткумулятивная стадии обычно взаимно исключают друг друга. Это весьма существенно, поскольку если мы можем рассматривать небольшие объемы в отдельно взятом слое, то должны быть уверены,



Фиг. 17. Относительная железистость (Fe^{2+}/Mg , вес. %) сосуществующих орто- и клинопироксенов комплекса Стиллиуотер [78].

Для ориентировки проведена линия с наклоном 45° . Обозначения: крестики – сосуществующие макрокристаллы ортопироксена и Са-пироксена; черные кружки – сосуществующие "инверсионный пижонит" и макрокристаллы Са-пироксена; светлые квадратики – кристаллы Са-пироксена и пластинчатые вростки ортопироксена; черные квадратики – пластинчатые вростки Са-пироксена в ортопироксене или "инверсионном пижоните".

¹⁾Ионообменные реакции автометаморфической стадии. – Прим. перев.

что анализируемые химически минералы действительно сосуществуют и в пространстве, и во времени.

Распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между сосуществующими пироксенами комплекса Стиллоутер показано на фиг. 17. Точки распределения представляют сосуществующие макрокристаллы ортопироксена и клинопироксена, макрокристаллы "инвертированного пижонита" и клинопироксена, а также пары "хозяин – пластинчатый проросток": клинопироксен – хозяин и клинопироксен – пластина, ортопироксен – хозяин и клинопироксен – пластина. Эти данные освещают несколько аспектов петрогенезиса. Заметьте, что макрокристаллы (кумулятивная или ранняя посткумулятивная стадия) находятся в химическом равновесии. Некоторый разброс точек связан в основном с температурными колебаниями, и Мак-Коллум, принимая пироксены идеальными, установил температурный интервал в пределах $1250-1010^{\circ}C$. Можно также отметить, что распределение между пластинами и хозяином указывает на субсолидусное внутрифазовое равновесие в условиях падающей температуры, и эти распределения могут отражать температуры в интервале $600-800^{\circ}C$.

5. Определение физико-химических условий образования минеральных ассоциаций по составу сосуществующих фаз

В некоторых случаях состав сосуществующих фаз можно использовать для получения важной петрогенетической информации о давлении, температуре и химических условиях кристаллизации минеральных ассоциаций. Последующее изложение основано на работах Батлера [26], Боннихзена [14], Креца [65] и Мюллера [83, 84].

Правило Гиббса можно представить таким образом:

$$\text{вариантность} = n + 2 - p,$$

где "вариантность" – число интенсивных переменных, которые могут изменяться независимо от исчезновения каких-либо фаз или появления новых; p – число фаз; n – число компонентов в ассоциации. Рассмотрим ассоциацию кварц (SiO_2) – ортопироксен ($FeSiO_3 - MgSiO_3$) – Са-пироксен ($CaSiO_3 - MgSiO_3 - FeSiO_3$) – кальцит ($CaCO_3$). Число фаз, присутствующих в ассоциации, равно 4, хотя здесь еще должен присутствовать газ, или "межзерновая фаза", когда в системе устанавливается равновесие. Число компонентов равно 5. Это дает нам вариантность 3, и при данных P , T и μ_{CO_2} мольные доли геденбергита ($CaFeSi_2O_6$) и ферросилита ($FeSiO_3$) в пироксенах будут связаны обратной зависимостью.

Определение числа фаз и компонентов может быть непростым. Чтобы избежать затруднений, Крец [65] предложил следующее определение вариантности:

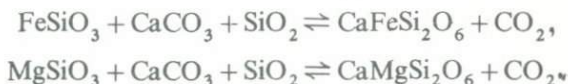
число независимых интенсивных переменных, которое необходимо для описания состояния системы (т.е. температура, давление, молярные доли для определения состава всех твердых растворов и химические потенциалы для открытой системы)

число уравнений, необходимых для удовлетворения требований термодинамического равновесия (т.е. уравнения обменного равновесия, уравнения фазовых переходов и других фазовых равновесий) = вариантность,

или в сокращенной форме:

число переменных — число уравнений = вариантность¹⁾.

В приведенном выше примере равновесие можно выразить следующим уравнением:



Вариантность можно рассчитать так:

$$T, P, \mu_{\text{CO}_2}, x_{\text{Fe-опх}}, x_{\text{Fe-срх}} - G_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6} + \mu_{\text{CO}_2} - G_{\text{FeSiO}_3} - G_{\text{CaCO}_3} - G_{\text{SiO}_2} = 3 \\ G_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} + \mu_{\text{CO}_2} - G_{\text{MgSiO}_3} - G_{\text{CaCO}_3} - G_{\text{SiO}_2}$$

число переменных = 5

число уравнений = 2

Рассмотрим следующие выражения, предложенные Батлером [26] для ассоциаций, которые иногда можно использовать для выявления связи между μ_{CO_2} , $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и составом минералов:



¹⁾Именно в такой форме правило фаз и было предложено Гиббсом. — *Прим. ред.*

Во всех вышеприведенных выражениях насчитывается 5 интенсивных параметров (T , P , $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ или μ_{CO_2} и две мольные доли x_{Fe}), а число уравнений равно 2: одно для железистого конечного члена и одно для магниального. Отсюда вариантность равна 3. Следовательно, колебания в составе твердых растворов таких ассоциаций на небольшой площади должны быть связаны с изменением химических потенциалов CO_2 и H_2O . Следует отметить, что небольшие отклонения в концентрации Са в клинопироксене, актинолите и кальците в приведенных выше примерах не принимались во внимание.

Очевидно, что если мы располагаем термодимическими данными по различным фазам и свойствам твердых растворов, то можно количественно определить интенсивные переменные. Мюллер [84] исследовал физико-химические условия образования минеральных ассоциаций железистых формаций при помощи следующих реакций:



Если принять твердые растворы ортопироксена и клинопироксена идеальными, ΔV_f незначительным, а кальцит чистой фазой, можно написать следующие равенства:

$$K_e \exp\left(\frac{-P\Delta V_e}{RT}\right) = \frac{x_{\text{Mg-срх}}}{x_{\text{Mg-орх}}} P_{\text{CO}_2}^*, \quad (\text{IV.17})$$

$$K_f = \frac{x_{\text{Mg-срх}}(1 - x_{\text{Mg-орх}})}{x_{\text{Mg-орх}}(1 - x_{\text{Mg-срх}})}, \quad (\text{IV.18})$$

где $P_{\text{CO}_2}^*$ соответствует фугитивности CO_2 . Исключая $x_{\text{Mg-срх}}$ из уравнений (IV.17) и (IV.18), получаем уравнение

$$P_{\text{CO}_2}^* = \frac{K_e}{K_f} \exp\left(\frac{-P\Delta V_e}{RT}\right) [(K_f - 1)x_{\text{Mg-орх}} + 1], \quad (\text{IV.19})$$

которое показывает, как и прежде, что фугитивность CO_2 линейно связана с составом ортопироксена при постоянных температуре и общем давлении. Реальный счет K_e как функции от T затруднителен

вследствие введенных упрощений, отсутствия термохимических данных для всех фаз и ненадежности имеющихся (см. Мюллер [84], об аппроксимации связи $\log K_e$ и T^{-1}).

6. Стабильность ортопироксена

Теперь можно рассмотреть пример, когда изменение в составе твердого раствора меняет соотношение стабильности в $P - T$ поле. В метаморфических породах гранулитовой фации ортопироксен $(Mg, Fe)SiO_3$ стабилен и мольная доля Fe может подниматься до 0,86 [104]. Вообще говоря, пироксены с $x_{Fe-орпх}$ выше 0,5 редки в природных ассоциациях, и это было объяснено как результат внешней нестабильности ферросилита по отношению к продуктам его разложения — кварцу и фаялиту. Экспериментальными работами установлено, что давление стабилизирует ортоферросилит [74, 2]. В этих экспериментах создавались давления до 10 кбар, что перекрывает диапазон условий гранулитовой фации метаморфизма (4–8 кбар)¹⁾. Следует, видимо, выяснить условия, при которых поле устойчивости пироксенов в природных ассоциациях расширяется, например влияние добавки $MgSiO_3$ в твердый раствор пироксена, как это сделали Ольсен и Мюллер [91], Курепин [67]. Разберем следующие две реакции:



При равновесии имеем

$$K_h \left(\frac{f_{Fe-ol}}{f_{Fe-орпх}} \right)^2 \exp \left(\frac{-P \Delta V_h}{RT} \right) = \left(\frac{x_{Fe-орпх}}{x_{Fe-ol}} \right)^2, \quad (IV.20)$$

$$K_i \left(\frac{f_{Mg-ol} f_{Fe-орпх}}{f_{Mg-орпх} f_{Fe-ol}} \right) \exp \left(\frac{-P \Delta V_i}{RT} \right) = \frac{(1 - x_{Fe-орпх}) x_{Fe-ol}}{(1 - x_{Fe-ol}) x_{Fe-орпх}}, \quad (IV.21)$$

где ΔV — изменение объема в реакциях (h) или (i); ΔV_i — величина небольшая и неопределенная. Из уравнений (IV.20) и (IV.21) исключением x_{Fe-ol} получаем [91]

$$P = \frac{189 T}{(-\Delta V_h)} \{ \log [(K_i' \varphi_i^{-1} - 1) x_{Fe-орпх} + 1]^2 - \log [K_h \varphi_h^{-2} (K_i')^2 \varphi_i^{-2}] \}, \quad (IV.22)$$

¹⁾ Автор недооценивает величину давления при метаморфизме пород в условиях гранулитовой фации. По целому ряду экспериментальных данных эта величина достигает 10–12 кбар. — *Прим. ред.*

где $K_i^* = K_i \exp(-P\Delta V_i/RT)$, φ_i и φ_h — соответственно произведение и отношение коэффициентов активности в уравнениях (IV.21) и (IV.20). Чтобы определить связь между P (в атмосферах) и T из уравнения (IV.22) при данной температуре нужны данные ΔV_h , K_i^* , K_h^* и о свойствах растворов оливина и ортопироксена. Неопределенность хотя бы в одном из этих параметров обесценивает все эти расчеты. Принимая пироксен и оливин при высокой температуре идеальными растворами, мы можем преобразовать (IV.22) таким образом:

$$P = \frac{0.192 T}{-\Delta V_h} \ln \left\{ \frac{1 - x_{\text{Fe-px}} + K_i^* x_{\text{Fe-px}}}{K_i^* K_h} \right\}, \quad (\text{IV.23})$$

где P выражается в килобарах, а уравнение (h) рассматривается на однокатионной основе. Теперь, по примеру Курепина [67], можно использовать следующие данные:

$$\Delta V_h(\alpha \text{ кварца}) = -1,41 \text{ см}^3/\text{моль}$$

или

$$\Delta V_h(\beta \text{ кварца}) = -1,50 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$\Delta V_i = -0,30 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$K_i^* = K_i \exp\left(\frac{-\Delta V_i P}{RT}\right),$$

где K_i — коэффициент идеального распределения, или константа равновесия, рассчитанная по данным [16, 88] для сосуществующих оливина и пироксена при 1100, 1200 и 1305°C;

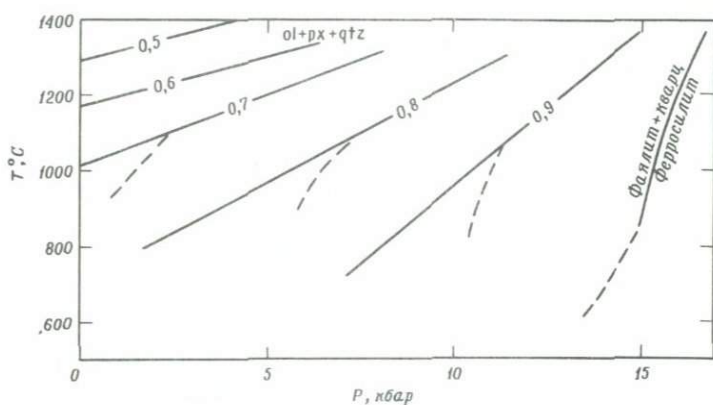
$$K_h = \exp\left(\frac{-\Delta G_h}{RT}\right),$$

которую можно рассчитать по Нафцигеру и Муану [88].

Чтобы удовлетворять экспериментально определенным [72, 71] условиям равновесия реакции (h), оказалось необходимым изменить ΔV_h так, чтобы уравнять P , рассчитанное из $-\Delta G_h/\Delta V$, со значением P , полученным из эксперимента. Курепин [67] окончательно принял $\Delta V_h = -1,3 \text{ см}^3/\text{моль}$. Соотношение между $P - T$ и $x_{\text{Fe-px}}$, полученное по изложенным выше данным, показано на фиг. 18 и может быть использовано как геобарометр.

Следует, однако, помнить, что некоторые из использованных в наших рассуждениях данных и допущений могут оказаться недостовер-

ными, и связь между P , T и $x_{\text{Fe-орх}}$ окажется иной. Возьмем, например, допущение об идеальности растворов оливина и пироксена. Данные Нафцигера и Муана [88] по отношению активность — состав рассмотрены в других главах. При 1200°C в оливине наблюдается некоторая неидеальность. Пироксены могут обнаруживать отрицательную избыточную свободную энергию смещения при 1000°C , о чем свидетельствуют данные Вирго и Хафнера [138] по внутрикристаллическому ионному обмену. В этом отношении интересны расчеты Олсена и Мюллера [91], которые показывают, что отрицательное отклонение от идеальности в ортопироксене сильно увеличит эффект, представленный уравнением (IV.22). Во всяком случае, имея в виду положительное отклонение ортопироксена от идеальности в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$ (см. гл. VIII), линии экстраполяции на фиг. 18 нельзя счи-



Ф и г. 18. Стабильность ортопироксена в зависимости от P , T и $x_{\text{Fe-орх}}$ ([67], с изменениями).

Изолитии состава $x_{\text{Fe-орх}}$ в равновесии "фаялит + кварц = ферросилит" даны по Линдсли [71]. Расчеты производились исходя из предположения идеальности как оливина, так и пироксена. Пунктирные линии показывают возможные отклонения линий в случае возникновения неидеальности ортопироксенов при пониженных температурах ($\sim 800^\circ\text{C}$).

тать установленными. При понижении температуры эти линии могут изгибаться вдоль вертикальной оси, как показано на схеме.

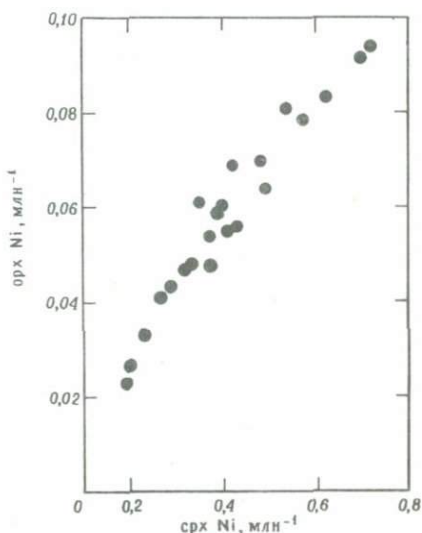
7. Распределение элементов-примесей

Термодинамика распределения элементов-примесей между сосуществующими фазами разработана несколькими авторами [79, 25, 143]. В этом разделе данные по распределению элементов-примесей рас-

смотрены с точки зрения химического равновесия и возможной зависимости распределения от температуры.

Данные по распределению в сосуществующих минералах чарнокитовых пород [70] показывают, что химическое равновесие близко достигается во многих случаях. Распределение Ni и Cr обнаруживает наибольшее приближение к равновесию, распределение V менее правильное, а Co случайное. С другой стороны, Co очень правильно распределяется между амфиболами и биотитами в некоторых породах Швеции [6]. Кретц [62] обнаружил правильное распределение V между роговой обманкой и биотитом в амфиболитах. К сожалению, точность определения малых примесей во многих случаях недостаточна, и пример распределения, описанный Кретцем, скорее является исключением, чем правилом. Можно ожидать, что при наличии достаточно точ-

Ф и г. 19. Распределение никеля между сосуществующими ортопироксеном и клинопироксеном в изверженных породах комплекса Стиллутер [78].

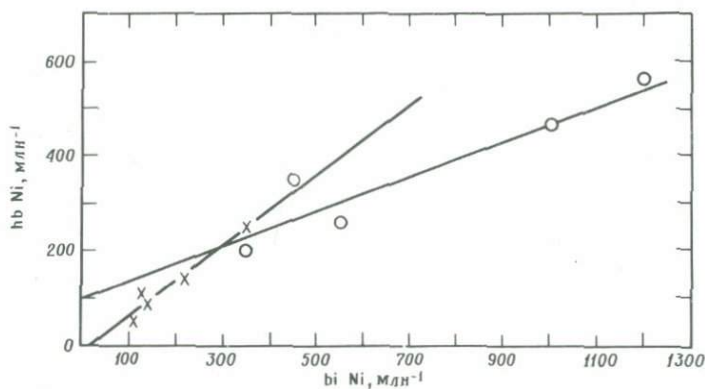


ных методов определения в случае достижения химического равновесия в распределении элементов твердого раствора точки на диаграмме распределения будут располагаться в виде некоего вытянутого шлейфа [3].

Мак-Коллум [78] изучил распределение Ni между сосуществующими минералами в породах комплекса Стиллутер. Как показано на фиг. 19, между сосуществующими макрокристаллами клино- и ортопироксена распределение Ni правильное. Образцы взяты по размеру от основания комплекса до наиболее верхних горизонтов. Температура равновесия снизу вверх понижается. Эта разница температур (~200°С)

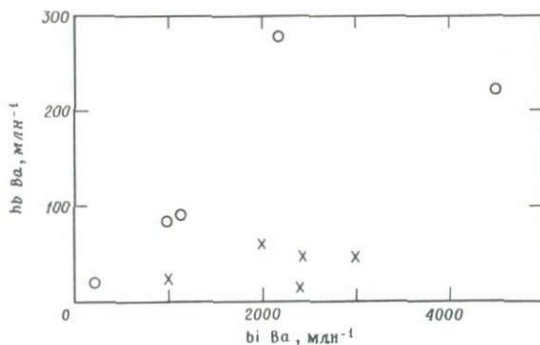
не влияет на распределение, но она показывает, что в распределении никеля между двумя минералами было почти достигнуто равновесие.

Термодинамические соображения заставляют предполагать зависимость распределения элементов-примесей от температуры, однако



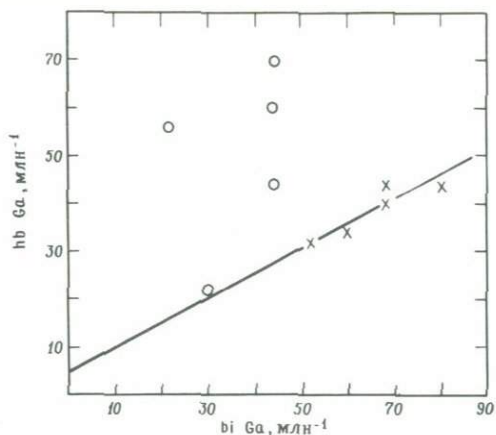
Ф и г. 20. Распределение никеля между сосуществующими роговой обманкой и биотитом.

Кружки — образцы из чарнокитов [70]; крестики — из интрузивных пород [51].

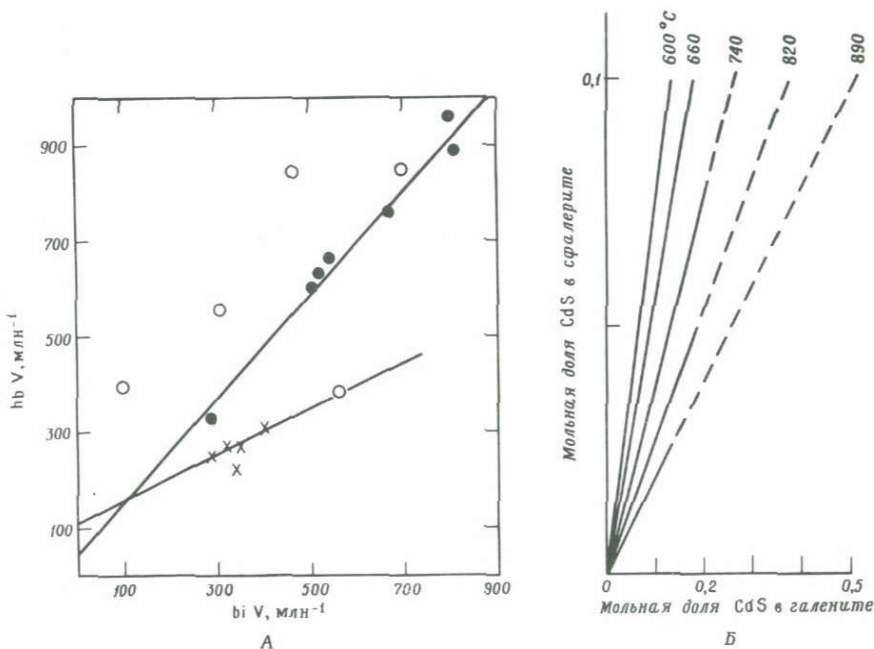


Ф и г. 21. Распределение бария между биотитом и роговой обманкой. Обозначения те же, что и на фиг. 20.

эта зависимость не была детально изучена ни экспериментально, ни в природных силикатных ассоциациях. Поэтому распределения никеля, ванадия, галлия и бария между сосуществующими биотитом и роговой обманкой в породах различной стадии метаморфизма, показанные на фиг. 20–23, являются значительным достижением. Фиг. 20 показыва-



Ф и г. 22. Распределение галлия между биотитом и роговой обманкой. Обозначения те же, что и на фиг. 20.



Ф и г. 23. А – распределение ванадия между биотитом и роговой обманкой; Б – распределение CdS между сфалеритом и галенитом в экспериментах при различных температурах [11].

Черные кружки – верхняя часть амфиболитовой фации [62]. Остальные обозначения те же, что и на фиг. 20.

ет распределение никеля между этими двумя минералами в чарнокитах [70] и плутонических породах Сьерры-Невады [51]. Распределения бария, галлия и ванадия показаны на фиг. 21, 22 и 23 соответственно. На фиг. 23 показано также распределение ванадия между биотитом и роговой обманкой в амфиболитах. Эти примеры показывают, что распределение в изверженных породах отличается от такового в породах метаморфических. Наклоны линий, обработанных по методу наименьших квадратов, существенно меняются от одной группы образцов к другой. Если не считать это результатом различия концентраций других компонентов в минералах, то оказывается, что с повышением температуры роговая обманка обогащается никелем за счет биотита, в то время как ванадий, галлий и барий переходят при этом из биотита в роговую обманку.

Бетке и Бартон [11] изучили распределение таких элементов, как Cd, Mn и Se, между сосуществующими сульфидными минералами в экспериментальных системах. Эти эксперименты показывают, что коэффициенты распределения не зависят от состава, но существенно меняются с температурой, и это в некоторых случаях позволяет судить о температуре кристаллизации. Распределение CdS между сосуществующими галенитом и сфалеритом показано на фиг. 23,Б. Температурная зависимость коэффициентов распределения CdS между галенитом и сфалеритом имеет вид

$$\log K_{\text{cds}} = 2.080 T^{-1} - 1.47.$$

Подобные же соотношения существуют в распределении марганца и селена между этими двумя минералами и в распределении кадмия и марганца между вюрцитом и галенитом.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТА ПО СОСТАВУ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Экспериментальные данные по распределению компонентов между двумя сосуществующими твердыми растворами при определенных P и T для таких систем, как оливин и пироксен, были собраны Наффигером и Муаном [88], Ларимером [68] и Медарисом [80]. Распределение изучено также и в природных ассоциациях, но P и T их образования точно неизвестны. Обнаружено, что многие природные ассоциации близки к достижению ионообменного равновесия. Если точные данные по P и T не столь существенны, то распределение позволяет получить ценные сведения о термодинамической природе смешения в минералах. Ниже приведены термодинамические уравнения, отвечающие различным моделям бинарных растворов.

В отдельных случаях состав сосуществующих фаз, которые не подчиняются одному и тому же уравнению состояния, можно использовать для определения соотношения активность – состав в каждой фазе. Ионный обмен между фазами α и β с химическими формулами $(A, B)M$ и $(A, B)N$ соответственно можно выразить как



Константа равновесия при некоторых P и T определится как

$$K_{V.1} = \left(\frac{x_{B-\alpha} x_{A-\beta}}{x_{A-\beta} x_{B-\alpha}} \right) \left(\frac{f_{B-\alpha} f_{A-\beta}}{f_{A-\beta} f_{B-\alpha}} \right). \quad (V.2)$$

Выражение в первых скобках представляет собой коэффициент распределения K_D . В зависимости от природы имеющихся данных можно рассмотреть следующие случаи.

1. Определение изотермы полного распределения по составу

Можно использовать одну из следующих моделей: модель простой смеси, двухпараметрическую асимметричную модель и модель регулярного раствора с квазихимической аппроксимацией. В соответствии с моделью простой смеси

$$\ln K_{V,1} = \ln K_D - \frac{W_\alpha}{RT} (1 - 2x_{A-\alpha}) + \frac{W_\beta}{RT} (1 - 2x_{A-\beta}). \quad (\text{IV.11})$$

Нелинейный подбор по наименьшим квадратам с использованием величин $x_{A-\alpha}$ и $x_{A-\beta}$ позволяет найти $K_{V,1}$, W_α и W_β .

Из уравнений Редлиха и Кистера [см. 57] находим

$$RT \ln f_A = x_B^2 [A_0 + A_1(3x_A - x_B) + A_2(x_A - x_B)(5x_A - x_B) + \dots] \quad (\text{V.3})$$

и

$$RT \ln f_B = x_A^2 [A_0 - A_1(3x_B - x_A) + A_2(x_B - x_A)(5x_B - x_A) + \dots], \quad (\text{V.4})$$

откуда

$$RT \ln \frac{f_A}{f_B} = A_0(x_B - x_A) + A_1(6x_A x_B - 1) + A_2(x_B - x_A)(1 - 8x_A x_B). \quad (\text{V.5})$$

Подставляя значения $f_{B-\alpha}/f_{A-\alpha}$ и $f_{A-\beta}/f_{B-\beta}$ в уравнение (V.5), пренебрегая константами A_2 и преобразуя в логарифмическую форму, получаем

$$\begin{aligned} \ln K_{V,1} = \ln K_D + \frac{A_{0-\alpha}}{RT} (x_{A-\alpha} - x_{B-\alpha}) + \frac{A_{1-\alpha}}{RT} (6x_{B-\alpha} x_{A-\alpha} - 1) \\ + \frac{A_{0-\beta}}{RT} (x_{B-\beta} - x_{A-\beta}) + \frac{A_{1-\beta}}{RT} (6x_{A-\beta} x_{B-\beta} - 1). \end{aligned} \quad (\text{V.6})$$

Уравнение (V.6) имеет форму

$$Y = C + A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_3 x_3 + \dots,$$

где Y , x_1 , x_2 , $x_3 \dots$ — известные величины. Его можно решать числовым методом наименьших квадратов, получая $C = \ln K_{V,1}$ и другие константы. Необходимо набрать не меньше пяти точек распределения.

По модели квазихимической аппроксимации

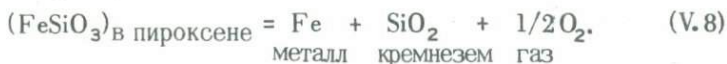
$$f_A = \left[1 + \frac{\varphi_B(\beta - 1)}{\varphi_A(\beta + 1)} \right]^{z_{q_A}/2}$$

а f_B определяется по уравнению (II.10). Подставляя эти значения f в уравнение (V.2), имеем

$$K_D \cdot \frac{\left[1 + \frac{\varphi_{A-\alpha}(\beta_\alpha - 1)}{\varphi_{B-\alpha}(\beta_\alpha + 1)}\right]^{z_\alpha q_{B-\alpha}/2} \left[1 + \frac{\varphi_{B-\beta}(\beta_\beta - 1)}{\varphi_{A-\beta}(\beta_\beta + 1)}\right]^{z_\beta q_{A-\beta}/2}}{\left[1 + \frac{\varphi_{B-\alpha}(\beta_\alpha - 1)}{\varphi_{A-\alpha}(\beta_\alpha + 1)}\right]^{z_\alpha q_{A-\alpha}/2} \left[1 + \frac{\varphi_{A-\beta}(\beta_\beta - 1)}{\varphi_{B-\beta}(\beta_\beta + 1)}\right]^{z_\beta q_{B-\beta}/2}} = K_{V.1}, \quad (V.7)$$

где β_α и β_β для фаз α и β получаются из соотношения (II.11), в котором x_A заменен на φ_A и т.д.; q_α и q_β — контактные факторы для фаз α и β соответственно. Для решения этого уравнения требуется числовой метод. Расчеты по модели квазихимической аппроксимации более детально представлены в главах VI и VIII.

Нафцигер и Муан [88] определили соотношение активность — состав в пироксенах, исходя из состава пироксена и давления кислорода в следующей реакции:



Для этой реакции

$$RT \ln a_{\text{FeSiO}_3} = \Delta G_{V.8}^0 + 1/2 RT \ln P_{\text{O}_2}, \quad (V.9)$$

где $\Delta G_{(V.8)}$ — стандартная свободная энергия обменной реакции, P_{O_2} — давление кислорода в газовой фазе, равновесной с пироксеновым твердым раствором, кремнеземом и металлическим железом.

Для выражения коэффициента активности в степенях x можно использовать уравнения (V.3) и (V.4). Подставляя (V.3) в (V.9) и преобразуя, получаем уравнение (с двумя константами)

$$RT \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{1/2}}{x_{\text{FeSiO}_3}} = -\Delta G_{V.8}^0 + (1 - x_{\text{FeSiO}_3})^2 [A_0 + A_1(4x_{\text{FeSiO}_3} - 1)], \quad (V.10)$$

которое также можно решать методом наименьших квадратов. Если стандартную свободную энергию обмена этой реакции можно определить независимо, по термодимическим данным, активность компонента в твердом растворе можно рассчитать, не пользуясь какой-либо моделью раствора [уравнение (V.9)].

2. Расчет изотермы полного распределения и соотношения активность – состав в одной или двух сосуществующих фазах по их составу

В зависимости от точки исходных данных можно пользоваться любым из уравнений: (IV.11), (V.6) или (V.7). При необходимости можно использовать все три константы в равенстве (V.5). Это равенство можно записать как

$$RT \ln \frac{f_A}{f_B} = -(A_0 + A_1 + A_2) + x_B(2A_0 + 6A_1 + 10A_2) - x_B^2(6A_1 + 24A_2) + x_B^3(16A_2). \quad (V.11)$$

Преобразуя уравнение (V.2) в логарифмическую форму и подставляя значения $f_{A-\beta}/f_{B-\beta}$ из уравнения (V.11), находим

$$\ln K_D + \ln \frac{f_{B-\alpha}}{f_{A-\alpha}} = \left(\ln K_{V.1} + \frac{A_0 + A_1 + A_2}{RT} \right) - x_B \left(\frac{2A_0 + 6A_1 + 10A_2}{RT} \right) + x_B^2 \left(\frac{6A_1 + 24A_2}{RT} \right) - x_B^3 \left(\frac{16A_2}{RT} \right). \quad (V.12)$$

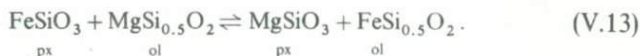
Это уравнение имеет форму

$$Y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots$$

Если соотношение активность – состав в α известно, уравнение (V.12) можно решить разложением по методу наименьших квадратов.

Сходные результаты получаются при использовании уравнения (V.6) с третьей константой A_2 , но лишь при достаточном количестве точек распределения.

В некоторых случаях соотношение активность – состав в одной из сосуществующих фаз можно рассчитать и без использования модели раствора. Рассмотрим реакцию, предложенную Нафцигером и Муаном [88]:



Константа равновесия для этой реакции

$$\begin{aligned} K_{V.13} &= \frac{a_{En-px} a_{Fa-ol}}{a_{Fs-px} a_{Fo-ol}} \\ &= \left(\frac{a_{En-px}}{a_{Fs-px}} \right) \left(\frac{x_{Fa-ol}}{x_{Fo-ol}} \right) \left(\frac{f_{Fa-ol}}{f_{Fo-ol}} \right) \\ &= K'_{V.13} \left(\frac{f_{Fa-ol}}{f_{Fo-ol}} \right), \end{aligned} \quad (V.14)$$

где $K_{V.13}^{\circ} = (a_{\text{En-px}} x_{\text{Fa-ol}} / a_{\text{Fs-ps}} x_{\text{Fo-ol}})$. Коэффициенты активности можно рассчитать из выражений

$$\ln f_{\text{Fa}} = -x_{\text{Fo}} \ln K'_{V.13} + \int_0^{x_{\text{Fo}}} \ln K' dx_{\text{Fo}} \quad (\text{V.15})$$

и

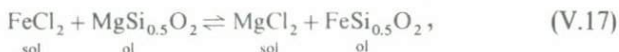
$$\ln f_{\text{Fo}} = -x_{\text{Fa}} \ln K'_{V.13} + \int_1^{x_{\text{Fo}}} \ln K' dx_{\text{Fo}}. \quad (\text{V.16})$$

Поскольку $\ln K'_{V.13}$ известен, коэффициенты активностей можно определить по уравнениям (V.15) и (V.16) графическим интегрированием.

3. Примеры расчетов

Хотя соотношение активность – состав в минералах можно рассчитать из состава сосуществующих фаз, используя приведенные выше уравнения, точность и надежность этих расчетов зависят от точности определения состава и степени достижения равновесия реакции в экспериментальных и природных системах. Вообще для обсчета данных по составу можно применять любую модель раствора с двумя или более константами, но будут ли определенные таким образом энергетические величины иметь физический смысл, покажут только дальнейшие исследования минеральных систем.

Было изучено [122] распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между хлоридным раствором (sol) и оливином при 723–923 К. Природа хлоридного раствора в этих опытах не вполне ясна. Принимая этот раствор за жидкую или газообразную гомогенную фазу, по данным о составе сосуществующих фаз можно рассчитать соотношение активность – состав. Этот пример должен показать, что расчеты активностей по уравнениям (IV. 11), (V. 6), (V. 7), (V. 12) и (V. 14) не всегда дают осязаемые значения энергетических параметров A_0 и A_1 , поскольку эти параметры очень чувствительны к форме изотерм. Следующее ионообменное равновесие можно считать установленным в эксперименте [122]:



константа равновесия для которого

$$K_{V.17} = \left(\frac{x_{\text{Mg-sol}} x_{\text{Fe-ol}}}{x_{\text{Fe-sol}} x_{\text{Mg-ol}}} \right) \left(\frac{f_{\text{Mg-sol}} f_{\text{Fe-ol}}}{f_{\text{Fe-sol}} f_{\text{Mg-ol}}} \right). \quad (\text{V.18})$$

Можно использовать одно из трех уравнений (IV. 11), (V. 6) или (V. 7). В данном случае, однако, расчеты показывают, что применение уравнений (V. 6) и (V. 7) не дает термодинамических параметров,

закономерно изменяющихся с температурой. Значения W/RT , приведенные в табл. 2, также не очень удовлетворительны, поскольку при 723 К W/RT превышает 2,0, что должно означать несмесимость в оливинах. На фиг. 24 показаны расчетные изотермы для интервала 773 – 923 К по значениям W/RT , приведенным в табл. 2. Изотерма 723 К

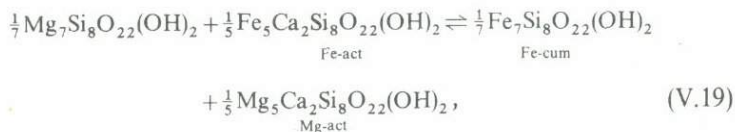
Таблица 2

Энергия обмена W и стандартная свободная энергия обмена ΔG^0 в системе оливин – хлоридный раствор

T, К	W_{sol}/RT	W_{ol}/RT	$-RT \ln K = \Delta G_{(V.17)}^0$, кал/моль
723	1,86	2,32	0
773	0,87	1,28	1131
823	0,59	0,73	2126
923	0,52	-0,014	4218

проведена по линейно экстраполированным величинам ($W_{\text{ol}}/RT = 2,0$, $W_{\text{sol}}/RT = 0,91$ и $K_{(V.17)} = 0,76$). W/RT для оливина при 923 К очень мала, это означает, что при такой температуре оливин может быть почти идеален. Природа твердого раствора оливина рассмотрена в другой главе.

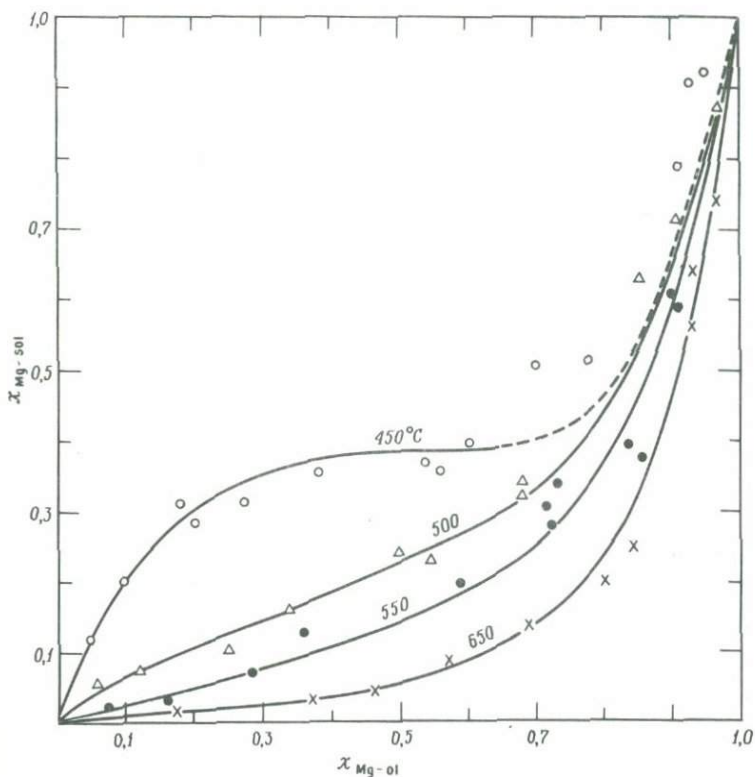
Расчет активности по составу более надежен, если коэффициент распределения K_D систематически изменяется с изменением состава фаз. Рассмотрим, например, данные табл. 3, где представлены составы сосуществующих куммингтонита и актинолита в некоторых железистых формациях. Ионообменную реакцию можно выразить так:



для которой можно записать

$$\begin{aligned} \ln K_{D(V.19)} = \ln K_{V.19} - \frac{A_{0\text{-act}}}{RT} (x_{\text{Fe-act}} - x_{\text{Mg-act}}) - \frac{A_{1\text{-act}}}{RT} (6x_{\text{Fe-act}} \\ \cdot x_{\text{Mg-act}} - 1) - \frac{A_{0\text{-cum}}}{RT} (x_{\text{Mg-cum}} - x_{\text{Fe-cum}}) - \frac{A_{1\text{-cum}}}{RT} (6x_{\text{Fe-cum}} x_{\text{Mg-cum}} - 1), \end{aligned} \quad (\text{V.20})$$

где $K_D(v.19) = (x_{Mg-act} x_{Fe-cum}) / (x_{Fe-act} x_{Mg-cum})$. Разложение этого уравнения в кратную регрессию дает для A_{O-act}/RT и A_{T-act}/RT значения 1,63 и 0,44 соответственно, а для A_{O-cum} и A_{T-cum}/RT — значения 1,86 и -0,38 соответственно, $\ln K$ равен 0,109. Следует отметить, что компонент 1 для актинолита — это Mg-актинолит, а для кум-



Ф и г. 24. Распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} между оливином и хлоридным раствором [122].

Крестики — при 650°C; черные кружки — при 550°C; треугольники — при 500°C; светлые кружки — при 450°C. Кривые вычислены по методу наименьших квадратов на основе модели "простой смеси" для обоих растворов.

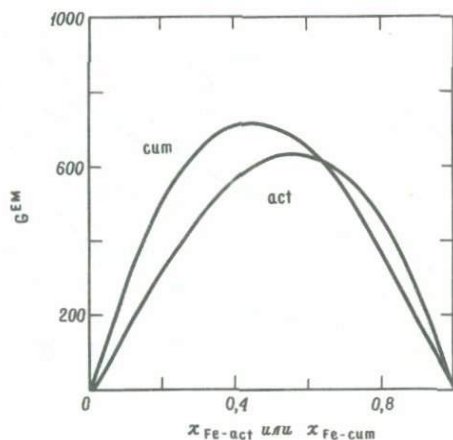
мингтонита — Fe-кумингтонит. Таким образом, хотя величина A_1 отрицательна в одном случае и положительна в другом, оба твердых раствора имеют одностороннюю асимметрию. Фиг. 25 показывает избыточную свободную энергию смешения G^{EM} в зависимости от x_{Fe-act}

Таблица 3

Состав сосуществующих куммингтонита $(Fe, Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ и актинолита $(Fe, Mg)_5Ca_2Si_8O_{22}(OH)_2$ в железистых формациях (см. также [58]).

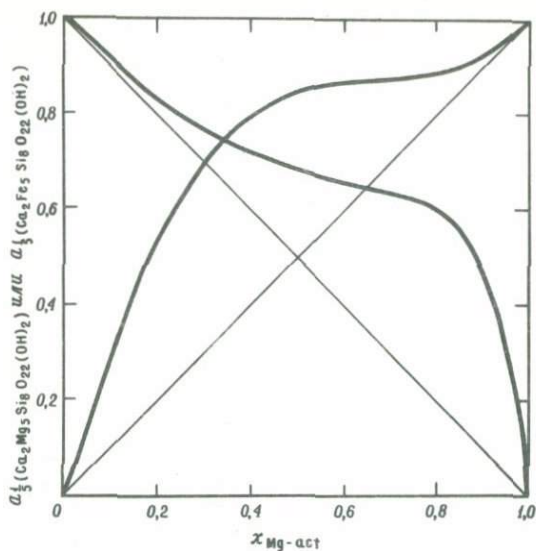
x_{Fe-cum}	x_{Mg-cum}	x_{Fe-act}	x_{Mg-act}	$K_{D(V,21)}$	Источник
0,783	0,217	0,714	0,286	1,45	[81]
0,668	0,332	0,560	0,440	1,58	[81]
0,652	0,348	0,547	0,453	1,55	[60]
0,580	0,420	0,427	0,573	1,84	[81]
0,457	0,543	0,307	0,693	1,90	[81]
0,230	0,770	0,129	0,871	2,03	[81]

или x_{Fe-cum} Фиг. 26 и 27 показывают соотношение активность – состав в актинолитовом и куммингтонитовом твердых растворах для температуры ионообменного равновесия, равной $\sim 500^\circ C$ [81]. Эти расчеты

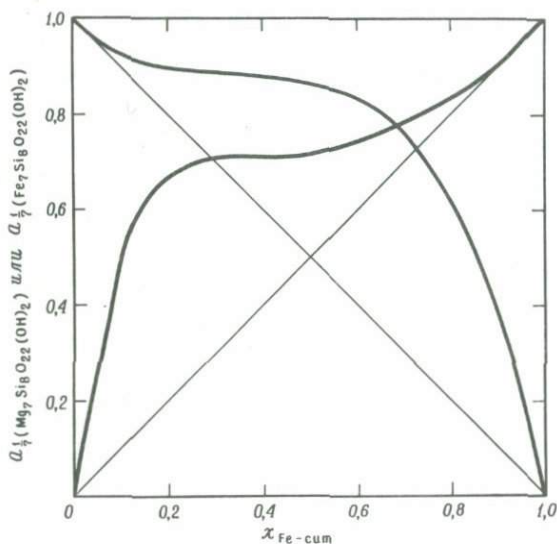


Ф и г. 25. Асимметричный характер избыточной свободной энергии смешения (кал/моль) в твердых растворах куммингтонита и актинолита.

активности не могут быть количественными, потому что зависят не только от точности определения состава, но также от корректности следующих допущений: во всех образцах было близко достигнуто равновесие при одних и тех же P и T , концентрация прочих компонентов,



Ф и г. 26. Качественная диаграмма зависимости активности Mg и Fe конечных членов актинолитового ряда от мольной доли магния в актинолите при $\sim 500^\circ\text{C}$.



Ф и г. 27. Качественная диаграмма зависимости активности Mg и Fe конечных членов куммингтонитового ряда от мольной доли в куммингтоните при $\sim 500^\circ\text{C}$.

кроме железа и магния, имела ничтожное влияние на энергетические свойства твердых растворов. Отклонения от идеальности, показанные на фиг. 26 и 27, оказываются очень большими. Эти результаты необходимо проверить, комбинируя рассматриваемые минералы в пары с другими сосуществующими минералами, для которых известны или аналогичным образом выведены соотношения активность – состав, например с ортопироксенами. Такие попытки в результате могут дать самосогласованные данные по соотношению активность – состав для квазибинарных железо-магнезиальных силикатов.

VI. РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ ПО ДВУХФАЗНЫМ РАВНОВЕСИЯМ

Экспериментальное измерение активностей компонентов, особенно силикатов в твердых растворах, сопряжено с большими трудностями, и в полученных значениях наблюдаются значительные ошибки. Поэтому было бы очень удобно получать соотношения активность – состав по фазовым диаграммам.

Однако этого нельзя сделать непосредственно, без применения какой-либо математической модели раствора. Применение же модели раствора вносит в величины активности неопределенность, степень и характер которой зависят от выбора модели. Все же попытки вычисления термодинамических функций смешения посредством различных моделей раствора имеют определенный смысл. Для некоторых твердых растворов такие свойства возможно получить экспериментально. Сравнение величин, полученных в эксперименте и вычисленных по частной модели, даст лучшее понимание соотношений параметров кристаллической структуры и термодинамики кристаллической фазы. В тех же случаях, когда экспериментальные определения невозможны, физический смысл эмпирически полученных функций смешения можно апробировать в приложении к проблемам петрогенезиса.

1. Симметричные смеси

А. Простая смесь. Термодинамика простой смеси или регулярно раствора была изложена выше. Пусть раствор (А, В) распадается на два сосуществующих раствора: α , богатый А, и β , богатый В. При равновесии

$$\begin{aligned}\mu_{A-\alpha} &= \mu_{A-\beta}, \\ \mu_{B-\alpha} &= \mu_{B-\beta},\end{aligned}\tag{VI.1}$$

так что, согласно простой смеси,

$$\mu_{A-\alpha}^0 + RT \ln x_{A-\alpha} + W(1 - x_{A-\alpha})^2 = \mu_{A-\beta}^0 + RT \ln x_{A-\beta} + W(1 - x_{A-\beta})^2,\tag{VI.2}$$

где члены μ^0 в обеих частях уравнения можно сократить. Подставляя $x_{A-\beta} = 1 - x_{A-\alpha}$, имеем

$$RT \ln x_{A-\alpha} + W(1 - x_{A-\alpha})^2 = RT \ln(1 - x_{A-\alpha}) + W(x_{A-\alpha})^2, \quad (\text{VI.3})$$

или

$$\frac{W}{RT} = \frac{\ln[(1 - x_{A-\alpha})/x_{A-\alpha}]}{1 - 2x_{A-\alpha}}. \quad (\text{VI.4})$$

Это выражение подобно полученному Томпсоном [131]. Уравнение кривой сосуществования двух фаз можно выразить также через критическую температуру распада T_c и мольные доли, подставляя $W = 2PT_c$ в соотношение (VI.4):

$$T = 2T_c \frac{1 - 2x_{A-\alpha}}{\ln[(1 - x_{A-\alpha})/x_{A-\alpha}]}. \quad (\text{VI.5})$$

Если известен состав сосуществующих фаз при различных температурах и кривая сольвуса имеет симметричную форму, то можно рассчитать величину W и соотношения активность – состав.

Б. Симметричная смесь высшего порядка. Симметричные твердые растворы могут не быть простыми смесями, и для выражения их G^{EM} необходимо уравнение с двумя или более константами:

$$G^{\text{EM}} = x_{A-\alpha}(1 - x_{A-\alpha})[A_0 + A_2(1 - 2x_{A-\alpha})^2]. \quad (\text{VI.6})$$

Для таких растворов уравнение (VI.3) принимает форму

$$RT \ln x_{A-\alpha} + [A_0 + A_2(1 - 2x_{A-\alpha})^2](1 - x_{A-\alpha})^2 = RT \ln x_{A-\beta} + [A_0 + A_2(1 - 2x_{A-\beta})^2](1 - x_{A-\beta})^2. \quad (\text{VI.7})$$

Имея в виду, что $\mu_{B-\alpha} = \mu_{B-\beta}$ аналогичное соотношение можно вывести для компонента В, решая совместно эти два уравнения, получаем A_0 , A_2 и соотношение активность – состав.

2. Асимметричные растворы

А. Субрегулярная модель. Как упоминалось выше, G^{EM} для соединения (А, В)М можно выразить, согласно Гуггенхейму, в виде полинома по мольным долям x_A и x_B :

$$G^{\text{EM}} = x_A x_B [A_0 + A_1(x_A x_B) + A_2(x_A - x_B)^2 + \dots]. \quad (\text{II.21})$$

Если в уравнение (II.21) подставить $A_2 = 0$, получим двухпараметрическое уравнение для асимметричного раствора. Как и в предыдущем разделе, получаем

$$RT \ln x_{A-\alpha} + RT \ln f_{A-\alpha} = RT \ln x_{A-\beta} + RT \ln f_{A-\beta} \quad (\text{VI.8})$$

и

$$RT \ln x_{B-\alpha} + RT \ln f_{B-\alpha} = RT \ln x_{B-\beta} + RT \ln f_{B-\beta} \quad (\text{VI.9})$$

Подставляя значение $RT \ln f$ из уравнений (II.22) и (II.23), получим

$$\begin{aligned} & RT \ln x_{A-\alpha} + (x_{B-\alpha}^2) \{A_0 + A_1(3x_{A-\alpha} - x_{B-\alpha})\} \\ & = RT \ln x_{A-\beta} + (x_{B-\beta}^2) \{A_0 + A_1(3x_{A-\beta} - x_{B-\beta})\} \end{aligned} \quad (\text{VI.10})$$

и

$$\begin{aligned} & RT \ln x_{B-\alpha} + (x_{A-\alpha}^2) \{A_0 - A_1(3x_{B-\alpha} - x_{A-\alpha})\} \\ & = RT \ln x_{B-\beta} + (x_{A-\beta})^2 \{A_0 - A_1(3x_{B-\beta} - x_{A-\beta})\}. \end{aligned} \quad (\text{VI.11})$$

Решая совместно эти два уравнения, получаем значения констант A_0 и A_1 . Подставляя выражения для A_0 и A_1 из уравнений (II.34а) и (II.34б), можно видеть, что этот метод расчета аналогичен применявшемуся Томпсоном и Вальдбаумом [131, 134, 135] (см. уравнения (II.26) – (II.33) для различных вариантов). Вычислив A_0 и A_1 по данным бинодального сольвуса для разных P и T , по уравнениям можно определить такие термодинамические свойства твердого раствора, как свободную энергию смешения (II.21), теплоту (II.25) и энтропию смешения (II.24), а также коэффициенты активности (II.22) и (II.23). Бинодаль, ограничивающая двухфазную область, может быть определена как графически, методом двойной касательной на диаграмме "свободная энергия смешения – мольная доля", так и числовым методом итерации, при помощи которого решаются уравнения (VI.10) и (VI.11), содержащие в качестве неизвестного мольную долю.

Б. Квазизимическая аппроксимация. Эта модель раствора обсуждалась в гл. II. Грин [44] применил эту модель для изучения бинодаля в системе галит – сильвин ($\text{NaCl} - \text{KCl}$). Рассмотрим твердый раствор (А, В), распадающийся на два сосуществующих раствора: α , богатый А, и β , богатый В. Условия равновесия описываются, как и прежде, уравнениями (VI.1), (VI.8) и (VI.9).

Подставляя значения f_A и f_B из уравнений (II.16) и (II.17) соответственно в (VI.8) и (VI.9), получаем

$$\ln x_{A-\alpha} + \frac{z_\alpha q_{A-\alpha}}{2} \ln \left[1 + \frac{\varphi_{B-\alpha}(\beta - 1)}{\varphi_{A-\alpha}(\beta + 1)} \right] = \ln x_{A-\beta} + \frac{z_\beta q_{B-\beta}}{2} \left[1 + \frac{\varphi_{B-\beta}(\beta' - 1)}{\varphi_{A-\beta}(\beta' + 1)} \right], \quad (\text{VI.12})$$

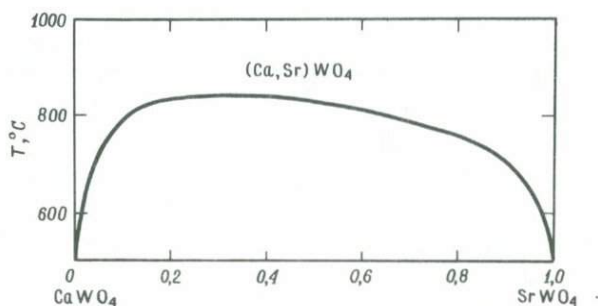
$$\ln x_{B-\alpha} + \frac{z_\alpha q_{A-\alpha}}{2} \ln \left[1 + \frac{\varphi_{A-\alpha}(\beta - 1)}{\varphi_{B-\alpha}(\beta + 1)} \right] = \ln x_{B-\beta} + \frac{z_\beta q_{B-\beta}}{2} \left[1 + \frac{\varphi_{A-\beta}(\beta' - 1)}{\varphi_{B-\beta}(\beta' + 1)} \right], \quad (\text{VI.13})$$

где β и β соответственно обозначают фазы α и β , величина ϕ определена уравнением (II.18); q_A и q_B — контактные факторы (см. выше), которые не являются независимыми величинами и должны одновременно достигать 1. Грин [44] принимал $q_A q_B = 1$. Эти два независимых соотношения (VI.12) и (VI.13) с двумя неизвестными (q_A/q_B и W) можно решить методом итерации. Отношение q_A/q_B зависит от геометрии изоморфных веществ и поэтому может рассматриваться как величина, независимая от T . Подстановка величины q_A/q_B обратно в уравнения (VI.12) и (VI.13) дает два независимых значения W для каждой температуры. Эти два значения могут оказаться различными, что связано с несоответствием данной модели экспериментальным данным.

Кривая сольвуса, ограничивающая двухфазную область, может быть определена графически методом двойной касательной на диаграмме "свободная энергия смешения — мольная доля", или методом числовой итерации. Избыточные функции смешения можно рассчитать по уравнениям (II.19) и (II.20).

3. Пример расчета функций смешения: система $\text{CaWO}_4 - \text{SrWO}_4$

Чанг [28] исследовал двухфазные области твердых растворов различных бинарных вольфраматов с общей формулой $\text{R}^{\text{II}}\text{WO}_4$. Чтобы показать метод расчета, составы сосуществующих фаз определены по фиг. 28 и сведены в табл. 4. Рассчитанные, исходя из субрегулярной



Ф и г. 28. Бинодальная кривая сольвуса в системе $\text{CaWO}_4 - \text{SrWO}_4$ [28].

модели, величины A_0/RT и A_1/RT приведены в табл. 5. Температурные зависимости A_0/RT и A_1/RT линейны и задаются соотношениями

$$\text{и} \quad A_0/RT = 14,1526 - 0,01135 T \quad (\text{VI.14})$$

$$A_1/RT = 0,9616 - 0,00145 T. \quad (\text{VI.15})$$

Таблица 4

Химический состав равновесных несмешивающихся фаз в системе $\text{CaWO}_4 - \text{SrWO}_4$

T, K	$x_{\text{SrWO}_4-\alpha}$	$x_{\text{CaWO}_4-\alpha}$	$x_{\text{SrWO}_4-\beta}$	$x_{\text{CaWO}_4-\beta}$
823	0,005	0,995	0,995	0,005
873	0,010	0,990	0,980	0,020
923	0,025	0,975	0,955	0,045
973	0,035	0,965	0,905	0,095
1073	0,120	0,880	0,630	0,370

α и β – сосуществующие фазы, богатые CaWO_4 и SrWO_4 соответственно. Составы даны по Чангу [28].

Таблица 5

Вычисленные величины A_0/RT и A_1/RT в $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{WO}_4$

T, °C	A_0/RT	A_1/RT
600	4,364	-0,327
650	3,524	-0,348
700	3,119	-0,455
750	2,537	-0,514
800	2,021	-0,607
900*	0,839	-0,739
1000*	-0,296	-0,884

*Из уравнений (IV.14) и (IV.15).

Примечание: Ошибка $\pm 5\%$ в определении мольной доли (табл. 4) дает ошибку ± 200 кал/моль в расчете A_0 и A_1 .

$$A_0/RT = 14,1526 - 0,01135T, \quad (\text{VI.14})$$

$$A_1/RT = 0,9616 - 0,00145T. \quad (\text{VI.15})$$

Отсюда можно рассчитать G^{EM} по соотношению

$$G^{\text{EM}} = x_{\text{SrWO}_4} x_{\text{CaWO}_4} [A_0 + A_1(x_{\text{SrWO}_4} - x_{\text{CaWO}_4})],$$

а коэффициенты активности – по соотношениям

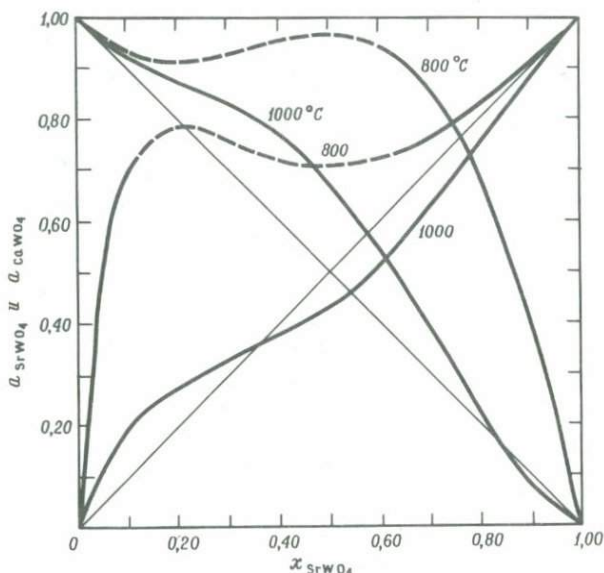
$$RT \ln f_{\text{SrWO}_4} = x_{\text{CaWO}_4}^2 [A_0 + A_1(3x_{\text{SrWO}_4} - x_{\text{CaWO}_4})]$$

и

$$RT \ln f_{\text{CaWO}_4} = x_{\text{SrWO}_4}^2 [A_0 - A_1(3x_{\text{CaWO}_4} - x_{\text{SrWO}_4})].$$

Соотношение активность – состав при 1073 и 1273 К показывает фиг. 29. Можно также построить диаграмму G^{EM} – состав, а состав сосуществующих фаз можно определить методом касательной. В данном случае разница между реально наблюдаемыми (табл. 4) составами и рассчитанными по модели оказалась небольшой.

Как уже упоминалось, соотношение активность – состав и другие термодинамические функции, рассчитанные по фазовым диаграммам, сильно зависят от характера сделанных допущений и принятой модели.



Ф и г. 29. Соотношение активность – состав в твердом растворе $\text{CaWO}_4 - \text{SrWO}_4$ при 800 и 1000°C.

Расчеты по системе $\text{CaWO}_4 - \text{SrWO}_4$ показывают, что использование квазихимической аппроксимации обеспечивает определение сольвуса с такой же точностью, что и субрегулярная модель. Применение модели квазихимической аппроксимации требует знания величин q_A , q_B и координационного числа z для Ca^{2+} или для Sr^{2+} . В структуре CaWO_4 каждый ион Ca^{2+} окружен четырьмя другими на расстоянии около 3,9 Å и еще четырьмя ионами Ca^{2+} на расстоянии 5 Å. Координационное число z можно принять равным 4, а чтобы найти q_A/q_B , нужно решить совместно два уравнения квазихимической аппроксимации (VI.12) и (VI.13).

Можно принять $q_A + q_B = 2$ или же $q_A q_B = 1$; в обоих случаях полученные значения W будут мало отличаться друг от друга [44]. Для

независимого решения этих двух уравнений можно применить машинную программу. Задавая различные значения q_A и q_B , сравнивают полученные таким образом W , пока не будет найден наилучший набор W . Величины W для $z = 4$ даны в табл. 6. Для SrWO_4 $q_A = 1,20$, а для CaWO_4 $q_B = 0,80$. Атомные радиусы Sr^{2+} и Ca^{2+} равны соответственно 1,12 и 0,99 [1]. Отношение $q_A/q_B = 1,50$, а отношение радиусов $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca} = 1,13$.

Следующее уравнение описывает соотношение между вычисленным W (средним из двух значений, приведенных в табл. 6) и температурой:

$$2W/zRT = 12,47258 - 0,00796 T. \quad (\text{VI.16})$$

Таблица 6

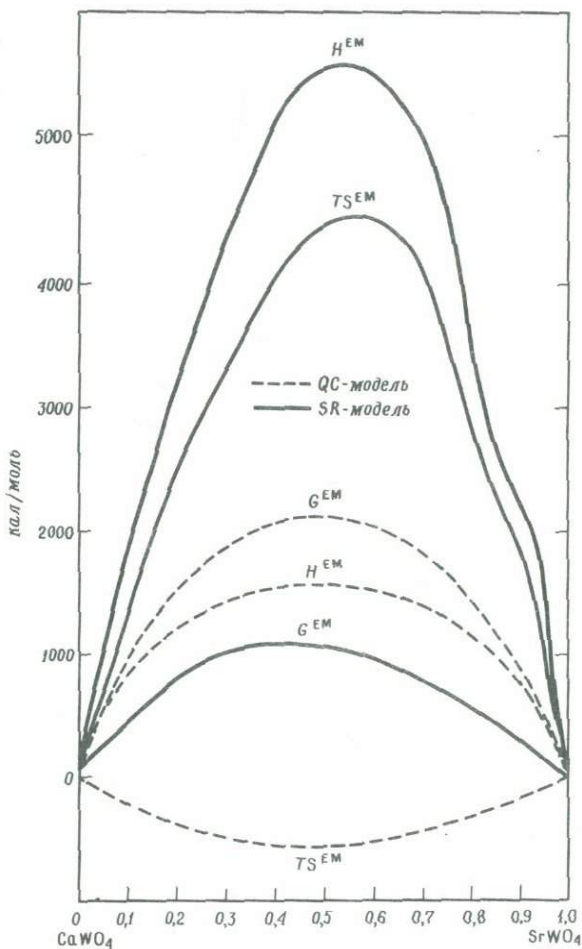
Значения $2W/zRT$ для системы $\text{CaWO}_4 - \text{SrWO}_4$		
$T, \text{ K}$	(VI.12)	(VI.13)
873	5,883	5,361
923	5,173	4,821
973	4,919	4,460
1023	4,495	4,301
1073	4,183	4,386
$z = 4; q_1 = 1,20; q_2 = 0,80$		

Сравнение функций смешения для $T = 1073 \text{ K}$, вычисленных по субрегулярной (SR) и квазихимической (QC) моделям, показано на фиг. 30. Величина G^{EM} по последней почти вдвое больше, чем по субрегулярной модели. Различия по другим расчетным функциям смешения, H^{EM} и S^{EM} , еще более заметны. К сожалению, экспериментальных определений H^{EM} и S^{EM} для системы $\text{CaWO}_4 - \text{SrWO}_4$ нет и, следовательно, невозможно установить, какая из моделей в этом случае работает лучше.

Такое сравнение значений термодинамических величин, вычисленных по субрегулярной и квазихимическим моделям, со значениями, определенными экспериментально, Грин [44] провел для системы $\text{NaCl} - \text{KCl}$. Функции, вычисленные по квазихимической модели, оказались ближе к экспериментальным данным.

Сравнение функций смешения в нескольких бинарных сплавах, вычисленных по двум моделям (модель регулярного раствора и квазихимическая [74]), показывает, что для избыточной свободной энергии

вторая модель лучше согласуется с экспериментальными данными. В то же время для избыточной энтропии расчеты по этой модели дают неудовлетворительные результаты. Частично это можно объяснить тем, что для многих бинарных сплавов пренебрегают неконфигурационной избыточной энтропией. Что касается системы галит – селвин, Грин [44] полагает, что неконфигурационные составляющие незначительны, и считает, что положительная избыточная энтропия смешения, обнаруживаемая в этой системе, может зависеть от возникновения вакансий или других дефектов в твердом растворе.



Ф и г. 30. Сравнение избыточных термодинамических функций смешения для $(Ca, Sr)WO_4$, рассчитанных по модели квазихимической аппроксимации (QC) и двухпараметрической субрегулярной модели (SR).

Подход к расчету термодинамических функций смешения путем анализа фазовых диаграмм является сравнительно новым в минералогии и заслуживает большего внимания со стороны минералогов и петрологов. Тот факт, что не существует пока единого метода анализа сольвуса (к одним и тем же данным по сольвусу можно применить две или более модели раствора), не должен быть барьером к получению и толкованию новых данных по фазовым отношениям с помощью различных моделей растворов. Экспериментальная проверка многих из этих результатов кажется невозможной в ближайшем будущем. Тем не менее такие термодинамические данные могут быть апробированы при решении петрологических проблем.

4. Сосуществующие фазы с различными кристаллическими структурами

В таких минеральных группах, как пироксены и амфиболы, часто можно обнаружить пару минералов, чьи составы лежат в бинарном ряду, но структуры существенно различны. Примером может служить пара энстатит – диопсид. Составы этой серии лежат в бинарном ряду $MgSiO_3 - CaSiO_3$. Сольвус в этом ряду принципиально отличается от сольвусов в системах $NaCl - KCl$ и $CaWO_4 - SrWO_4$. Важным отличием является то, что для энстатита и диопсида не существует общего уравнения состояния, как это было для пар $NaCl - KCl$ и $CaWO_4 - SrWO_4$. Следовательно, для оценки соотношения активность – состав по фазовым равновесиям энстатит-диопсидового сольвуса [18] нельзя пользоваться изложенными в предыдущих разделах методами.

Пусть две сосуществующие фазы α и β имеют одинаковый состав (A, B)M, но различную структуру. Тогда

$$\mu_{AM-\alpha} = \mu_{AM-\beta} \quad (VI.17)$$

и

$$\mu_{BM-\alpha} = \mu_{BM-\beta}, \quad (VI.18)$$

где

$$\mu_{AM-\alpha} = \mu_{AM-\alpha}^0 + RT \ln x_{AM-\alpha} + W_{\alpha}(1 - x_{AM-\alpha})^2, \quad (VI.19)$$

другие μ определяются так же.

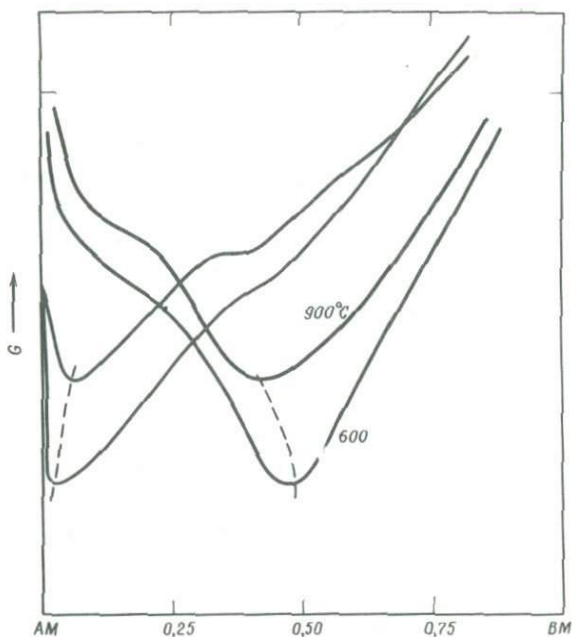
Подставляя данные из равенства (VI. 19) в уравнения (VI. 17) и (VI. 18), имеем

$$\begin{aligned} \mu_{AM-\alpha}^0 + RT \ln x_{AM-\alpha} + W_{\alpha}(1 - x_{AM-\alpha})^2 = \mu_{AM-\beta}^0 + RT \ln x_{AM-\beta} \\ + W_{\beta}(1 - x_{AM-\beta})^2 \end{aligned} \quad (VI.20)$$

и

$$\mu_{\text{BM-}\alpha}^0 + RT \ln x_{\text{BM-}\alpha} + W_{\alpha}(1 - x_{\text{BM-}\alpha})^2 = \mu_{\text{BM-}\beta}^0 + RT \ln x_{\text{BM-}\beta} + W_{\beta}(1 - x_{\text{BM-}\beta})^2. \quad (\text{VI.21})$$

Поскольку α и β имеют разные структуры и, следовательно, не подчиняются одному и тому же уравнению состояния, то в общем случае $\mu_{\text{AM-}\alpha}^0 \neq \mu_{\text{AM-}\beta}^0$ и $\mu_{\text{BM-}\beta}^0 \neq \mu_{\text{BM-}\alpha}^0$. Значит, для совместного решения уравнений (VI.20) и (VI.21) и определения W_{α} и W_{β} необходимо знать значения этих потенциалов при данных P и T . Этот случай показан на диаграмме концентрационной зависимости свободной энергии смешения (фиг. 31). В бинарной системе при данных P и T могут присутствовать



Ф и г. 31. Свободная энергия смешения двух твердых растворов, состоящих из одинаковых компонентов AM и BM, но обладающих различными кристаллическими структурами.

Эта гипотетическая система в принципе близка к реальной системе эстатит – диопсид.

вовать две сосуществующие фазы с составами, отвечающими минимуму свободной энергии.

Система эстатит – диопсид, возможно, подобна примеру, показанному на фиг. 31. Бинарный ряд имеет минералы $(\text{Mg}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$ и

(Ca, Mg) Si₂O₆. Дополнительные осложнения связаны с тем, что ни (Ca, Mg) Si₂O₆ со структурой ортопироксена, ни (Mg, Mg) Si₂O₆ со структурой диопсида не известны.

Вообще сведения по структуре не обязательны для термодинамических расчетов. Однако, когда такая информация имеется, ее можно использовать для объяснения особенностей термодинамического поведения твердого раствора. Пока мы имеем дело с непрерывным твердым раствором двух минералов, нет нужды для расчета рассматривать их структуры отдельно. Действительно, смысл термодинамических расчетов в том и состоит, чтобы выяснить, как изменяется общая свободная энергия при смешении двух веществ независимо от их структуры.

Так, формально правильно рассчитывать соотношение активности — состав в системе Co₂SiO₄ — Zn₂SiO₄, пока она представлена непрерывным раствором. Но когда наступает разрыв смесимости, возникает следующая проблема. Пусть α и β — две сосуществующие фазы: α, богатая Zn₂SiO₄, и β, богатая Co₂SiO₄ при определенной температуре. В случае равновесия

$$\mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4-\alpha} = \mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4-\beta}, \quad (\text{VI.22})$$

где $\mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}$ — химический потенциал компонента Co₂SiO₄ в растворах α и β. Структуры α (виллемита) и β (оливина) различны, так как кобальт занимает тетраэдрические позиции в α и октаэдрические в β. Поэтому

$$\mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4-\alpha} = \mu_{[\text{Co}_2\text{SiO}_4]}^0 + RT \ln a_{\text{Co}_2\text{SiO}_4-\alpha} \quad (\text{VI.23})$$

и

$$\mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4-\beta} = \mu_{(\text{Co}_2\text{SiO}_4)}^0 + RT \ln a_{\text{Co}_2\text{SiO}_4-\beta} \quad (\text{VI.24})$$

где $\mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}$ — химический потенциал Co₂SiO₄ с виллемитовой структурой, а $\mu_{(\text{Co}_2\text{SiO}_4)}^0$ — химический потенциал Co₂SiO₄ с оливиновой структурой. Тогда

$$\mu_{[\text{Co}_2\text{SiO}_4]}^0 \neq \mu_{(\text{Co}_2\text{SiO}_4)}^0, \quad (\text{VI.25})$$

и, значит, стандартные потенциалы в уравнении (VI.22) не сокращаются. Точно так же $\mu_{[\text{Zn}_2\text{SiO}_4]}^0 \neq \mu_{(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)}^0$. В такой ситуации, чтобы выяснить соотношение активности — состав на той или другой стороне сольвуса, можно ввести понятие "фиктивного" конечного члена.

VII. ПОРЯДОК – БЕСПОРЯДОК В СИЛИКАТАХ

Часто наблюдаемое явление порядок-беспорядок в силикатах существенно отличаются от такового в сплавах. Во-первых, в противоположность сплавам силикаты имеют структурные позиции различной полиэдрической геометрии, и поэтому порядок и беспорядок всегда различимы, если ион занимает две или более позиции, отличающиеся формой или размером полиэдра. Во-вторых, в явлении порядка-беспорядка принимают участие только ионы, занимающие неэквивалентные позиции, а остальной силикатный каркас остается более или менее неизменным. В-третьих, когда ионы достаточно близки по заряду и размеру, энергии позиционного предпочтения (соответствующие разнице в энергии ионной связи между неэквивалентными позициями) мало зависят от степени упорядоченности, а во многих бинарных сплавах обычно наоборот. В-четвертых, в общем случае в силикатах невозможны совершенные порядок или беспорядок, потому что колебания в составе бинарного раствора неизбежно приводят к замещению одними частицами позиций, принадлежащих другим частицам, а также потому, что при понижении температуры может возникать потенциальный барьер для дальнейшего упорядочения. С повышением температуры, прежде чем будет достигнут полный беспорядок, происходят фазовые переходы или плавление.

Порядок-беспорядок, или внутрикристаллическое распределение катионов, можно измерять рентгеновскими [39] и другими спектроскопическими методами. Энергия внутрикристаллического ионного обмена является частью гиббсовской свободной энергии кристалла и, следовательно, представляет собой очень ценную термодинамическую величину [86, 132].

Прежде чем рассматривать порядок-беспорядок в твердых растворах с двумя или более структурно неэквивалентными позициями, познакомимся с порядком – беспорядком в растворах, где все пози-

ции структурно идентичны одна другой. Для таких растворов термодинамические соотношения просты и хорошо понятны.

1. Порядок-беспорядок и модели твердых растворов

Как уже упоминалось, энтропия смешения в модели регулярного раствора с нулевой аппроксимацией равна энтропии идеального раствора. Другими словами, принимается, что в твердом растворе существует полный беспорядок. Предположим, вслед за Гуггенхеймом [48], что бинарная смесь содержит $N_A = N(1 - x)$ атомов А и $N_B = Nx$ атомов В в решетке из N позиций с координационным числом z . Существует всего $1/2 zN$ пар ближайших соседей, а именно АА, ВВ и АВ. При условии полной неупорядоченности все пары АА и ВВ фактически превращаются в АВ-пары, число которых пропорционально \bar{x} , представляющему собой

$$\bar{x} = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}. \quad (\text{VII.1})$$

Энергия взаимодействия w (см. гл. II) определяется как

$$2w = 2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}. \quad (\text{II.2})$$

Наличие энергии взаимодействия означает, что в действительности смешение А и В не может быть случайным. Согласно модели квазихимической аппроксимации, среднее значение \bar{x} выражается уравнением

$$\bar{x}^2 = (N_A - \bar{x})(N_B - \bar{x}) \exp(-2w/zKT). \quad (\text{VII.2})$$

Умножив w на N (число Авогадро) и обозначив Nw через W , а $\exp(W/zRT)$ через η , можем записать

$$(N_A - \bar{x})(N_B - \bar{x}) - \eta^2 \bar{x} = 0. \quad (\text{VII.3})$$

Если \bar{x} выразить как

$$\bar{x} = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \frac{2}{\beta + 1}, \quad (\text{VII.4})$$

то величину β можно определить из уравнений (VII.3) и (VII.4):

$$\beta = \{1 + 4x(1-x)(\eta^2 - 1)\}^{1/2}, \quad (\text{II.11})$$

где x — мольная доля $N_B / (N_A + N_B)$. Умножая обе стороны уравнения (VII.4) на общее число атомов, получаем

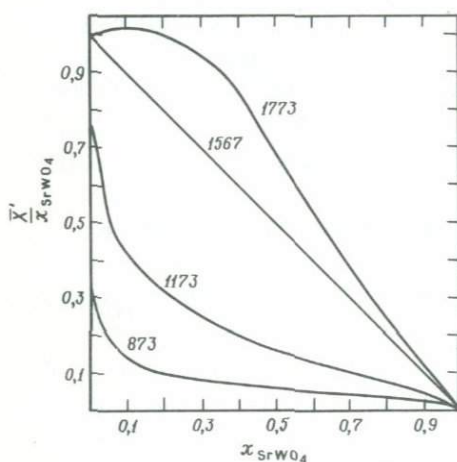
$$\bar{x}' = x(1-x)(2/(\beta + 1)), \quad (\text{VII.5})$$

где $\bar{x} = \bar{x}(N_A + N_B)$. Полному беспорядку соответствует равенство $\beta = 1$, поскольку в этом случае $\bar{x} = x(1 - x)$. Подставляя $\beta = 1$ в уравнение (II.2), получаем η или $\exp(W/zRT) = 1$. В этом случае получаем идеальную модель раствора, для которой $W = 0$, а β или $\eta = 1$.

Положительное отклонение от идеальности возникает, когда $W > 0$, что означает $\eta < 1$, $\beta > 1$ и, следовательно, $\bar{x} < x(1 - x)$. Число пар АВ меньше, чем число абсолютно случайных сочетаний; энтальпия положительная, и появляется положительная избыточная энтропия смешения. Следовательно, $W > 0$ означает тенденцию к кластеризации и возможно в дальнейшем распаду на две фазы.

Отрицательные отклонения от идеальности возникают при $W < 0$, $\eta > 1$, $\beta < 1$ и $\bar{x} > x(1 - x)$. В таких растворах проявляется тенденция к образованию соединений и свободная энергия смешения имеет большие отрицательные значения, чем у идеальных растворов. На возможность отрицательных отклонений от идеальности в некоторых силикатных растворах указывает А. Ярошевский [145].

Полезно рассмотреть взаимоотношения порядка — беспорядка с различными параметрами квазихимического раствора путем определения параметра квазихимической упорядоченности $Q(\bar{x}/x)$. Различные параметры приведены в табл. 7, а фиг. 32 показывает зависимость



Ф и г. 32. Зависимость упорядоченности от состава и температуры по квазихимической модели бинарного раствора (Ca, Sr)WO₄.

Цифрами обозначена температура в К. Значения $2W/zRT$ из уравнения (VI.16) равны 5,622; 3,135; 0 и -1,640 соответственно для 873, 1173, 1567 и 1773 К.

такого параметра упорядоченности от мольной доли x_{SrWO_4} в твердом растворе (Ca, Sr)WO₄. Значения $2W/zRT$ при различных температурах вычислены по уравнению (VI.16): $W = 0$ при 1567 К и меньше нуля при 1773 К. Избыточная энтропия смешения имеет отрицательное значение при более низких температурах и достигает нуля при

1567 К. При 1567 К и выше существует случайная смесь. По мере понижения температуры возрастает тенденция к упорядочению, и ниже критической температуры твердый раствор распадается на две фазы.

Порядок-беспорядок в твердом растворе, где все позиции эквивалентны, можно интерпретировать, как уже говорилось, в понятиях модели простого раствора. Когда в растворе больше одной структурной позиции, исследование его методами классической термодинамики затруднительно. Это будет рассмотрено ниже.

Таблица 7

Соотношение между мольной долей, упорядоченностью и квазихимическим параметром раствора

x_{SrWO_4}	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90
x_{CaWO_4}	0,90	0,70	0,50	0,30	0,10
ϕ_{SrWO_4}	0,143	0,391	0,600	0,778	0,931
ϕ_{CaWO_4}	0,857	0,609	0,400	0,222	0,069

$2W/zRT = 5,622$, $z = 4$, $T = 873$ К

β	11,54	16,23	16,29	13,83	8,46
\bar{x}'	0,014	0,024	0,029	0,028	0,019
\bar{x}'/x	0,144	0,081	0,058	0,041	0,021

$2W/zRT = 3,135$, $z = 4$, $T = 1173$ К

β	3,43	4,68	4,70	4,03	2,58
\bar{x}'	0,040	0,074	0,088	0,084	0,050
\bar{x}'/x	0,406	0,246	0,175	0,119	0,056

$2W/zRT = -1,640$, $z = 4$, $T = 1773$ К

β	0,78	0,48	0,47	0,67	1,00
\bar{x}'	0,101	0,283	0,339	0,252	0,090
\bar{x}'/x	1,012	0,945	0,678	0,360	0,100

2. Внутрикристаллический ионный обмен и активности позиций

Твердый раствор (A_x, B_{1-x})М может содержать два катиона А и В, распределенные между двумя неэквивалентными позициями α и β .

Инертный силикатный каркас обозначен буквой М. Процесс разупорядочивания можно представить следующей обменной реакцией [33, 81, 83, 86]:



В понятиях кинетической теории скорость обмена А в позиции задается равенством

$$-\frac{dx_{A-\beta}}{dt} = K_{\beta-\alpha} \varphi_{\beta-\alpha} x_{A-\beta} x_{B-\alpha} - K_{\alpha-\beta} \varphi_{\alpha-\beta} x_{B-\beta} x_{A-\alpha}, \quad (\text{VII.7})$$

где x — мольные доли, $K_{\beta-\alpha}$ и $K_{\alpha-\beta}$ — константы скорости, зависящие только от P и T , а $\varphi_{\beta-\alpha}$ и $\varphi_{\alpha-\beta}$ — величины, аналогичные произведениям коэффициентов активностей в макроскопических химических системах и зависящие от P , T и составов. При равновесии справедливо равенство

$$\frac{dx_{A-\beta}}{dt} = 0$$

и

$$K_{\text{VII.6}} = \frac{K_{\beta-\alpha}}{K_{\alpha-\beta}} = \frac{x_{A-\beta} f_{A-\beta} x_{B-\alpha} f_{B-\alpha}}{x_{B-\beta} f_{B-\beta} x_{A-\alpha} f_{A-\alpha}} = \frac{a_{A-\beta} a_{B-\alpha}}{a_{B-\beta} a_{A-\alpha}}, \quad (\text{VII.8})$$

где f — парциальный коэффициент активности и a — парциальная активность. Произведение этих f в уравнении (VII.7) обозначено через φ . Термин "парциальная" употреблен, чтобы отличить активность катиона А в позиции от его активности в кристалле.

Коэффициент распределения

$$K_D = \frac{x_{A-\beta} x_{B-\alpha}}{x_{B-\beta} x_{A-\alpha}},$$

его иногда называют также параметром упорядоченности. Коэффициент распределения, однако, не следует путать с параметром упорядоченности S , который используют для описания упорядоченности в сплавах. Наивысшему возможному порядку отвечает $S = 1$, а полному беспорядку $S = 0$. Для K_D все наоборот; эта величина дальше будет применяться для описания порядка-беспорядка в нестехиометричных силикатах, образующих непрерывные ряды твердых растворов. В таких силикатах невозможно образование полностью упорядоченных или разупорядоченных периодических структур. Даже при максимальной тенденции к упорядочению некоторые из избыточных атомов одного компонента неизбежно будут занимать места, принадлежащие другому, и это приводит к понижению порядка, или беспорядку. Коэффициент рас-

предела зависит только от T и различного соотношения A и B в кристалле.

Константа равновесия $K_{(VII.6)}$ зависит только от T и P . Однако, поскольку изменения объема, связанные с ионным обменом, ничтожно малы, зависимость $K_{(VII.6)}$ от P обычно пренебрегают и считают $K_{(VII.6)}$ зависящим только от температуры.

Определение химического потенциала катиона в структурной позиции представляет некоторую проблему [87]. Для химического потенциала катиона A в позициях α и β можно написать следующие уравнения [87, 46]:

$$\mu_{A-\alpha} = \mu_{A-\alpha}^0 + RT \ln a_{A-\alpha} \quad (VII.9)$$

и

$$\mu_{A-\beta} = \mu_{A-\beta}^0 + RT \ln a_{A-\beta}. \quad (VII.10)$$

Здесь, однако, мы имеем определения двух различных химических потенциалов для одного вещества в одной гомогенной фазе, что противоречит понятиям классической термодинамики.

Чтобы обойти эти трудности, Боргезе [15] рассматривает A в позиции α и A в позиции β как разные вещества. Это несколько напоминает представление о химических потенциалах O_2 и O_3 в гомогенной газовой фазе. Была выдвинута идея введения нового потенциала, по аналогии с химическим, названного потенциалом позиционного предпочтения [46]. Более детально этот вопрос будет затронут в гл. VIII.

Стандартная энергия позиционного предпочтения, или энергия внутрикристаллического обмена ΔG^0 для обменной реакции (VII.6) выражается как

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{VII.6}, \quad (VII.11)$$

где $K_{(VII.6)}$ — константа равновесия, зависящая только от T в отличие от K_D , который зависит как от температуры, так и от состава.

3. Термодинамические функции смешения

Одной из основных целей изучения явлений порядка — беспорядка является исследование термодинамических свойств твердого раствора в целом. Для идеальной макрофазы соотношение активность — состав выражается как

$$a_A = (x_A)^N, \quad (VII.12)$$

где N — число структурных позиций в кристалле. Когда таких позиций две, то

$$a_A = (x_A)^2,$$

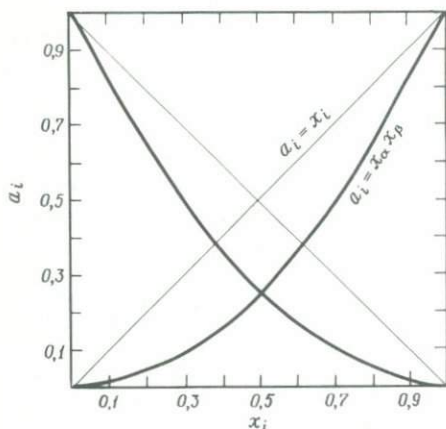
а если эти позиции различны, то

$$a_A = (x_{A-\alpha} + x_{A-\beta}) \quad (\text{VII.13})$$

или

$$a_A = (x_{A-\alpha})(x_{A-\beta}) \quad (\text{VII.14})$$

где α и β — две неэквивалентные структурные позиции. Обычно применяется последний метод [82, 132]. Разница между этими двумя моделями состоит в том, что во второй из них отдельные позиции рассматриваются как идеальные растворы. В целом твердый раствор, следовательно, не может быть идеальным и должен обнаруживать отрицательное отклонение от идеальности (фиг. 33). Можно провести сравне-



Ф и г. 33. Два способа выражения соотношения активность — состав для неупорядоченного кристалла.

При $a_i = x_i$ твердый раствор идеален в целом, а при $a_i = x_\alpha x_\beta$ идеальна смесь по позициям α и β .

ние энтропий смешения, отвечающих двум последним равенствам (VII.13) и (VII.14). Энтропия смешения твердого раствора в целом выражается

$$S^M = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

При однокатионном обмене энтропия для (VII.13) выразится как

$$S^M = -R \left(\frac{x_{A-\alpha} + x_{A-\beta}}{2} \ln \frac{x_{A-\alpha} + x_{A-\beta}}{2} + \frac{x_{B-\alpha} + x_{B-\beta}}{2} \cdot \ln \frac{x_{B-\alpha} + x_{B-\beta}}{2} \right) \quad (\text{VII.15})$$

¹⁾ Формула ошибочна, что очевидно из сравнения с (VII.12) и (VII.14). — Прим. ред.

а для (VII. 14)

$$S^M = -R \left[\frac{x_{A-\alpha} + x_{A-\beta}}{2} \ln \{(x_{A-\alpha})(x_{A-\beta})\}^{\frac{1}{2}} + \frac{x_{B-\alpha} + x_{B-\beta}}{2} \cdot \ln \{(x_{B-\alpha})(x_{B-\beta})\}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{VII.16})$$

Уравнение (VII. 16) можно преобразовать следующим образом:

$$S^M = -R/4 \{ (x_{A-\alpha} \ln x_{A-\alpha} + x_{A-\beta} \ln x_{A-\beta}) + (x_{B-\alpha} \ln x_{B-\alpha} + x_{B-\beta} \ln x_{B-\beta}) \} + \text{поправка на неидеальность} = \\ = -R/4 \{ S_{\alpha}^M + S_{\beta}^M \} + \text{поправка на неидеальность,} \quad (\text{VII.17})$$

где S_{α}^M и S_{β}^M — идеальные энтропии смешения А и В в позициях. Расчетами можно показать, что

$$S^M(\text{Eq. (VII.16)}) > S^M(\text{Eq. (VII.15)}), \quad (\text{VII.18})$$

это означает отрицательное отклонение от идеальности и повышенную стабильность раствора. Более высокое значение энтропии в уравнении (VII. 16), по-видимому, объясняется тем, что в растворах, имеющих две или более структурные позиции, возможна большая неупорядоченность. Для неидеального раствора

$$a_i = (a_{i-\alpha})(a_{i-\beta}), \quad (\text{VII.19})$$

где $a_{i-\alpha}$ и $a_{i-\beta}$ — парциальные активности, относящиеся к позициям. В ортопироксене ($\text{MgMgSi}_2\text{O}_6 - \text{FeFeSi}_2\text{O}_6$), имеющем две позиции, М1 и М2, активность Fe^{2+} в кристалле можно выразить как

$$a_{\text{Fe-орх}} = a_{\text{Fe-М1}} a_{\text{Fe-М2}}. \quad (\text{VII.20})$$

Если же активность рассматривается на однокатионной основе, т.е. для кристалла $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$, то

$$a_{\text{Fe-орх}} = (a_{\text{Fe-М1}} a_{\text{Fe-М2}})^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{VII.21})$$

Парциальная активность $a_{i-\alpha} = f_{i-\alpha} x_{i-\alpha}$, где f — парциальный коэффициент активности. При определенной температуре атомное отношение x_i в двух позициях α и β можно определить рентгеновскими или резонансными методами. Следующая проблема касается оценки парциальных коэффициентов активностей.

Можно отобрать несколько кристаллов промежуточного состава (А, В) М и, нагревая их при определенной температуре в течение времени, достаточного для установления внутрикристаллического ионо-

обменного равновесия (VII.6), получить таким образом несколько изотерм распределения. Необходимо подобрать модель, подходящую по соотношению парциальных коэффициентов активности и атомной доли. Для случаев, когда форма изотерм распределения не указывает на слишком большое отклонение от идеальности при смешении ионов А и В в позициях α и β , можно применить модели простой смеси или регулярного раствора. Тогда

$$\ln K_{VII.6} = \ln K_D - \frac{W_\alpha}{RT} (1 - 2x_{A-\alpha}) + \frac{W_\beta}{RT} (1 - 2x_{A-\beta}), \quad (VII.22)$$

где W связано с парциальным коэффициентом активности следующим соотношением:

$$RT \ln f_{A-\alpha} = W_\alpha (1 - x_{A-\alpha})^2$$

С этой точки зрения можно рассмотреть и другие парциальные функции смешения. Парциальная свободная энергия смешения в позициях определяется как

$$G^M = x_{A-\alpha} RT \ln a_{A-\alpha} + x_{B-\alpha} RT \ln a_{B-\alpha}, \quad (VII.23)$$

$$G^M = x_{A-\alpha} RT \ln f_{A-\alpha} + x_{B-\alpha} RT \ln f_{B-\alpha} + T(x_{A-\alpha} R \ln x_{A-\alpha} + x_{B-\alpha} R \ln x_{B-\alpha}). \quad (VII.24)$$

Подставляем $S_\alpha^M = -R(x_{A-\alpha} \ln x_{A-\alpha} + x_{B-\alpha} \ln x_{B-\alpha})$ в уравнение (VII.24) и из (II.5) имеем

$$G_\alpha^M = W_\alpha(x_{A-\alpha} x_{B-\alpha}) - T S_\alpha^M. \quad (VII.25)$$

Член $W(x_{A-\alpha} x_{B-\alpha})$ также представляет собой парциальную избыточную свободную энергию смешения.

В таком твердом растворе, как ААМ – ВВМ, общая свободная энергия смешения определяется равенством

$$G^M = \frac{x_{A-\alpha} + x_{A-\beta}}{2} RT \ln a_{A-\alpha} a_{A-\beta} + \frac{x_{B-\alpha} + x_{B-\beta}}{2} RT \ln a_{B-\alpha} a_{B-\beta}, \quad (VII.26)$$

которое может быть представлено в виде

$$G^M = \frac{x_{A-\alpha} - x_{A-\beta}}{2} RT \ln K_{VII.6} + G_\alpha^M + G_\beta^M, \quad (VII.27)$$

$$G^M = \frac{x_{A-\alpha} - x_{A-\beta}}{2} RT \ln K_{VII.6} - T(S_\alpha^M + S_\beta^M) + W_\alpha x_{B-\alpha} x_{A-\alpha} + W_\beta x_{A-\beta} x_{B-\beta}. \quad (VII.28)$$

Присутствие члена $RT \ln K_{(VII.6)}$ в выражениях (VII.27) и (VII.28) означает, что свободная энергия смешения кристалла в целом может быть рассчитана только для тех кристаллов, которые достигли внутрикристаллического равновесия при данной температуре. Важно также отметить, что сумма свободных энергий смешения отдельных позиций еще не есть свободная энергия смешения кристалла.

Выражение (VII.28) подобно выведенному Гровером и Орвилем [46] для идеальной смесимости в позициях. Нужно отметить, что в вышеприведенном выражении $K_{(VII.6)}$ является константой равновесия, а не коэффициентом распределения, как в случае идеального смешения.

Подставляя $\Delta G^0 = -RT \ln K_{(VII.6)}$ в уравнение (VII.28), получаем

$$G^M = \frac{x_{A-\beta} - x_{A-\alpha}}{2} \Delta G^0 - T(S_\alpha^M + S_\beta^M) + (G_\alpha^{EM} + G_\beta^{EM}). \quad (VII.29)$$

Таким образом, свободная энергия смешения в кристалле в целом фактически представляет собой энергию распределения катиона между позициями α и β , изменение энтропии связано с распределением А и В по позициям α и β и, наконец, избыточная энергия смешения — результат неидеального состояния раствора в α и β .

Парциальные избыточные свободные энергии смешения в позициях будут равны

$$G_\alpha^{EM} = H_\alpha^{EM} - TS_\alpha^{EM}, \quad (VII.30)$$

и
$$G_\beta^{EM} = H_\beta^{EM} - TS_\beta^{EM}. \quad (VII.31)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (VII.29), получаем

$$G^M = \frac{x_{A-\beta} - x_{A-\alpha}}{2} \Delta G^0 + H_\alpha^{EM} + H_\beta^{EM} - T(S_\alpha^{EM} + S_\alpha^{EM} + S_\beta^{EM} + S_\beta^{EM}). \quad (VII.32)$$

Выведенные в этом и предыдущих разделах термодинамические соотношения будут позже использованы для анализа данных по замещению позиций в ортопироксене.

4. Кинетика порядка-беспорядка

Временные характеристики порядка-беспорядка важны для понимания истории охлаждения кристаллов. С точки зрения термометрии порядок-беспорядок рассмотрен позже, пока ограничимся лишь кратким обзором теории этого вопроса. Мюллер [85, 86] полагал, что время изменения А в подрешетке α квазибинарного раствора можно выразить уравнением

$$\frac{dx_i}{dt} = C_0 \sum_{j=1}^{n-1} V_{ji} K_{ji} \varphi_{ji} x_j (1 - x_i) - C_0 \sum_{j=1}^{n-1} V_{ij} K_{ij} \varphi_{ij} x_i (1 - x_j), \quad (VII.33)$$

где C_0 – общая концентрация по всем позициям, x – занятость позиций и V – стехиометрический коэффициент, представляющий отношение концентраций по отдельным позициям к общей концентрации C_0 . Все K и φ те же, что и в уравнении (VII.7). Когда число неэквивалентных позиций одинаково, $V_{ij} = V_{ji}$. Для кристаллов с двумя позициями α и β при условии $\varphi_{\alpha-\beta} = \varphi_{\beta-\alpha} = 1$ [85] для квазибинарного кристалла (А, В) М уравнение (VII.33) можно упростить следующим образом:

$$-\frac{dx_\alpha}{dt} = \frac{1}{2}C_0 K_{\alpha-\beta} [(1 - K_{\beta-\alpha}^0)(x_\alpha)^2 + (2K_{\beta-\alpha}^0 x - 2x + K_{\beta-\alpha}^0 + 1)x - 2K_{\beta-\alpha}^0 x], \quad (\text{VII.34})$$

где

$$K_{\beta-\alpha}^0 = \frac{K_{\beta-\alpha}}{K_{\alpha-\beta}}. \quad (\text{VII.35})$$

Мольная доля x в кристалле в целом равна

$$x = \frac{1}{2}x_\alpha + \frac{1}{2}x_\beta, \quad (\text{VII.36})$$

где x_α и x_β – занятости позиций. При равновесии, поскольку $dx/dt = 0$, имеем

$$K_{\beta-\alpha}^0 = \frac{K_{\beta-\alpha}}{K_{\alpha-\beta}} = \frac{x_\alpha(1 - x_\beta)}{x_\beta(1 - x_\alpha)}. \quad (\text{VII.37})$$

Подставляя в это уравнение выражение для x из уравнения (VII.36), получаем

$$K_{\beta-\alpha}^0 = \frac{x_\alpha(1 - 2x + x_\alpha)}{(2x - x_\alpha)(1 - x_\alpha)}. \quad (\text{VII.38})$$

Уравнение (VII.34) можно прямо интегрировать для определения валового состава x и для любой температуры, при которой определены $K_{\alpha-\beta}$ и $K_{\beta-\alpha}^0$. Получается следующее выражение:

$$\mp \frac{1}{2}C_0 K_{\alpha-\beta} \Delta t = \frac{1}{2m^{\frac{1}{2}}} \ln \frac{n \mp m^{\frac{1}{2}}}{\pm n + m^{\frac{1}{2}}} \Big|_x^{x''}, \quad (\text{VII.39})$$

где верхние индексы относятся к уравнению изотермического упорядочения кристалла, а нижние – изотермического разупорядочения; Δt – промежуток времени; x_α' и x_α'' – величины x_α для верхнего и нижнего пределов интегрирования. Наконец, m и n определяются соотношениями

$$m = \frac{1}{4}(2K_{\beta-\alpha}^0 x - 2x + K_{\beta-\alpha}^0 + 1)^2 + (1 - K_{\beta-\alpha}^0)(2K_{\beta-\alpha}^0 x), \quad (\text{VII.40})$$

$$n = (1 - K_{\beta-\alpha}^0)x + \frac{1}{2}(2K_{\beta-\alpha}^0x - 2x + K_{\beta-\alpha}^0 + 1). \quad (\text{VII.41})$$

В случае упорядоченности подынтегральная функция определяется для области $n^2 > m$, в случае разупорядоченности — для области $n^2 < m$, а для значений x_α , x и $K_{\beta-\alpha}^0$ претерпевает разрыв через бесконечность.

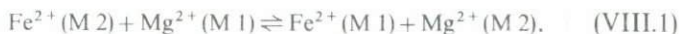
Если в эксперименте могут быть получены данные по константе равновесия $K_{\beta-\alpha}^0$ и занятости позиций x_α в зависимости от Δt , можно определить константу скорости. Такие данные получены для ортопироксена ($x_{\text{Mg}} = 0,574$) при 500, 600, 700 и 1000°C, и в работе Вирго и Хафнера [138] показана зависимость $K_{21}\Delta t$ от $x_{\text{Mg}-\text{M}2}$ в ортопироксене. Для случая разупорядоченности K_{21} соответствует $K_{\text{M}2-\text{M}1}$ в нашем обозначении. Эти данные дают приближенные константы скорости ($K_{\text{M}2-\text{M}1}$), равные $6 \cdot 10^{-5}$ /мин при 500°C и $1 \cdot 10^{-2}$ /мин при 1000°C [138], Энергия активации (определенная как изменение свободной энергии при переходе от реактивного к активированному состоянию) в направлении разупорядочивания ($-RT \ln K_{\text{M}2-\text{M}1}$) приблизительно равна 20 ккал. По сравнению с аналогичными процессами в других системах, например Al — Si, обмен Fe — Mg характеризуется высокими константами скорости и низкой энергией активации в обоих направлениях. Такие данные важны для понимания термической истории горных пород, на что указывает Мюллер [86, 86а]; эти вопросы затронуты также в гл. XI.

VIII. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПИРОКСЕНА

1. Ортопироксены

Ортопироксены являются важнейшими породообразующими минералами, которые с небольшими ограничениями можно рассматривать как квазибинарные. Обычно свыше 95% минерала является твердым раствором энстатита $MgSiO_3$ и ферросилита $FeSiO_3$. Fe^{2+} и Mg^{2+} распределены между двумя неэквивалентными позициями M1 и M2. С помощью рентгеновских или мессбауэровских спектров можно определить относительное содержание Fe^{2+} в этих двух неэквивалентных позициях [36]. Подобрав соответствующую модель раствора, по этим данным можно определить термодинамические свойства раствора [138, 119].

А. Ионный обмен между позициями. Термодинамика внутрикристаллического ионного обмена изложена в гл. VII. Позиции M1 и M2 могут рассматриваться как две взаимопроникающие подсистемы, каждая со своими собственными термодинамическими свойствами смешения. По аналогии с гетерогенными ионообменными равновесиями ионообменную реакцию можно записать как



Константа равновесия этой реакции при определенных P и T будет

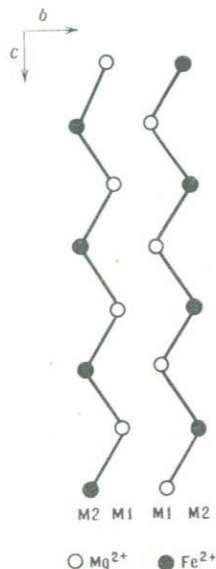
$$K_{VIII.1} = \frac{x_{Fe-M1} f_{Fe-M1} x_{Mg-M2} f_{Mg-M2}}{x_{Fe-M2} f_{Fe-M2} x_{Mg-M1} f_{Mg-M1}}. \quad (VIII.2)$$

$K_{(VIII.1)}$ в основном зависит от T и лишь в ничтожной степени от P . Стандартная свободная энергия ионного обмена при определенной T равна

$$\Delta G_{VIII.1}^0 = -RT \ln K_{VIII.1}. \quad (VIII.3)$$

Эта энергия является частью общей свободной энергии Гиббса для всего кристалла и, следовательно, важной термодинамической величиной. Для определения $\Delta G_{(VIII.1)}^0$ или $K_{(VIII.1)}$ необходимо знать атомные доли x_{Fe-M1} и x_{Fe-M2} и парциальные коэффициенты активности (f), которые зависят от температуры и состава. Если атомные доли или занятости позиций можно измерить рентгеновским или мессбауэровским методами, то парциальные коэффициенты активности нельзя определить без помощи модели раствора.

Б. Порядок – беспорядок по отдельным позициям и выбор модели раствора. Фиг. 34 [41] показывает схему упорядоченной структуры



Ф и г. 34. Схема упорядоченного расположения Mg^{2+} и Fe^{2+} в ортопироксене [41].

кристалла ортопироксена. Для гиперстена состава $Fs_{50}En_{50}$ существует возможность наибольшего порядка: катионы Mg^{2+} занимают позиции M1, а Fe^{2+} – позиции M2. Во всех других составах один или два иона неизбежно должны занимать "чужие" позиции. Действительно, как уже упоминалось, следует ожидать, что два иона будут обнаруживать некоторое равновесное распределение по этим двум позициям в зависимости от температуры и состава. Хотя гиперстен имеет состав, допускающий полное упорядочение, кинетика ионного обмена ниже определенной температуры препятствует образованию полностью упорядоченной структуры.

Чтобы исследовать ионный обмен (VIII.1), необходимо рассматривать позиции M1 и M2 как две отдельные подсистемы. Полная упоря-

доченность кристалла в целом, как показано на фиг. 34, также означает полную упорядоченность по отдельным позициям. Для всех других составов имеет значение, какими — одинаковыми или разными — катионами заняты две соседние позиции M1 и M2. Можно принять, что замещение позиций M1 и M2 ионами Mg^{2+} и Fe^{2+} является неупорядоченным и что растворы в каждой из этих позиций описываются моделью простой смеси. Ниже рассмотрено применение к этим двум позициям модели квазихимической аппроксимации и проведено сравнение между этими двумя моделями.

В. Определение занятости позиций в прокаленных ортопироксенах. С помощью мессбауэровских спектров Вирго и Хафнер [138] определили изотерму распределения при 1273 К. Саксена и Гхозе [119] подобным же образом определили изотермы между 773 и 1073 К (фиг. 35). Кристаллы ортопироксена нагревались в течение времени, достаточного для установления равновесия. Затем образцы подвергались закалке и определялась занятость позиций. Надо отметить, что занятость позиций определялась как средняя для всех позиций в кристаллах и зависит от изменений не только в соседних позициях, но и в остальном структурном каркасе Si—O.

Г. Позиции как простые смеси. Изотермы распределения можно представить как

$$\ln K_{VIII.1} = \ln K_D + \frac{W_{M1}}{RT} (1 - 2x_{Fe-M1}) - \frac{W_{M2}}{RT} (1 - 2x_{Fe-M2}),$$

где

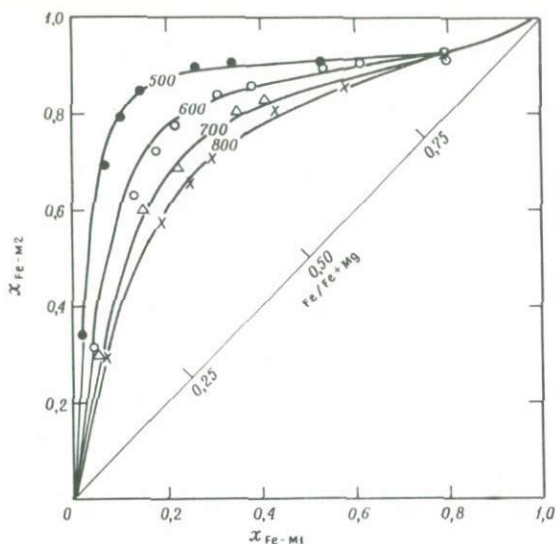
$$K_D = x_{Fe-M1}(1 - x_{Fe-M2})/x_{Fe-M2}(1 - x_{Fe-M1}),$$

а x_{Fe} — занятость позиции, а W — энергетическая константа модели простой смеси. Для вычисления $K_{(VIII.1)}$, W_{M1} и W_{M2} использовалась нелинейная программа наименьших квадратов с одновременными итерациями для всех трех неизвестных переменных. Фиг. 36 показывает зависимость $\Delta G_{(VIII.1)}^0$ (стандартной свободной энергии ионного обмена, равной $-RT \ln K_{(VIII.1)}$), W_{M1} и W_{M2} от $1/T$. Все три параметра при 873, 973 и 1073 К обнаруживают линейную зависимость от $1/T$. Уравнения этих трех прямых:

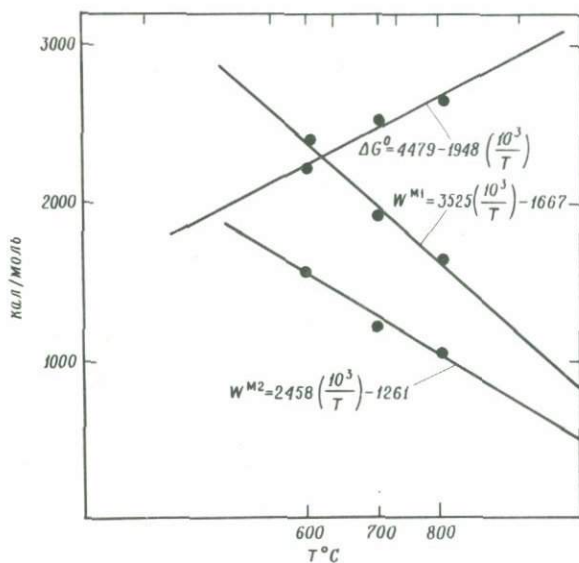
$$W_{M1} = 3525 \left(\frac{10^3}{T} \right) - 1667, \quad (VIII.4)$$

$$W_{M2} = 2458 \left(\frac{10^3}{T} \right) - 1261, \quad (VIII.5)$$

$$\Delta G_{VIII.1}^0 = 4479 - 1948 \left(\frac{10^3}{T} \right). \quad (VIII.6)$$



Ф и г. 35. Изотермы распределения Mg^{2+} и Fe^{2+} между позициями M1 M2 в отожженных природных ортопироксенах [119].
Кривые получены обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов с использованием для позиций модели простой смеси.



Ф и г. 36. Зависимость W^{M1} , W^{M2} и ΔG^0 от $1/T$.
 W^* — энергетические константы в модели простой смеси, а ΔG^0 — стандартная свободная энергия межпозиционного ионного обмена.

Однако значения при 773 К не попадают на прямые линии. Это может быть вызвано малой точностью определения занятости позиций М1 при 773 К, особенно в магниальных образцах. Для 1273 К эти константы можно получить экстраполированием, и вычисленная по ним изотерма в большей своей части согласовывается с данными Вирго и Хафнера [138].

Д. Термодинамические функции смешения для позиций как простых смесей. Парциальные функции смешения в позициях М1 и М2 можно рассчитать из соотношений

$$G_{M1}^{EM} = x_{Fe-M1} x_{Mg-M1} W_{M1} \cdot \\ - S_{M1}^{EM} = x_{Fe-M1} x_{Mg-M1} \frac{\partial W_{M1}}{\partial T}$$

и

$$H_{M1}^{EM} = x_{Fe-M1} x_{Mg-M1} \left(W_{M1} - T \frac{\partial W_{M1}}{\partial T} \right).$$

Аналогично рассчитываются и соотношения для М2.

Для кристалла в целом G^{EM} выражается

$$G_{орх}^{EM} = RT(x_{Fe-орх} \ln f_{Fe-орх} + x_{Mg-орх} \ln f_{Mg-орх}). \quad (VIII.7)$$

Значения коэффициентов активности f можно рассчитать следующим образом:

$$f_{Fe-орх} = \frac{\left[x_{Fe-M1} \exp \frac{W_{M1}}{RT} (1 - x_{Fe-M1})^2 \right]^{1/2} \left[x_{Fe-M2} \exp \frac{W_{M2}}{RT} (1 - x_{Fe-M2})^2 \right]^{1/2}}{x_{Fe-орх}}. \quad (VIII.8)$$

Так же вычисляется $f_{Mg-орх}$.

Гуггенхейм [47] предложил удобное выражение для G^{EM} в виде полинома по x :

$$G_{орх}^{EM} = x_{Fe-орх} x_{Mg-орх} [A_0 + A_1(x_{Fe-орх} - x_{Mg-орх}) + A_2(x_{Fe-орх} - x_{Mg-орх})^2 + \dots],$$

который можно также записать в виде

$$G_{орх}^{EM}/x_{Fe-орх} x_{Mg-орх} = A_0 + A_1(x_{Fe-орх} x_{Mg-орх}) + A_2(x_{Fe-орх} - x_{Mg-орх})^2 + \dots. \quad (VIII.9)$$

Это уравнение имеет форму

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 + \dots$$

и может решаться методом наименьших квадратов. Чтобы определить константы A_0 , A_1 и A_2 , сначала получают значение $G_{орх}^{EM}$ из уравнений (VIII.7) и (VIII.8). Приведенные в табл. 8 константы нужны для решения уравнения (VIII.8). Затем значения избыточной свободной энергии используются для вычисления трех констант A_0 , A_1 и A_2 , показанных в табл. 9, путем подбора наименьших квадратов к уравнению (VIII.9). Фиг. 37 показывает три кривые при 873, 973 и 1073 К,

Таблица 8

Значения константы равновесия $K_{(VIII.1)}$, $\Delta G_{(VIII.1)}^0$ и констант W_{M1} и W_{M2}

T, K	$K_{(VIII.1)}$	W_{M1} , кал/моль	W_{M2} , кал/моль	$\Delta G_{(VIII.1)}^0$ кал/моль
773	0,279	2893	1919	1959
873	0,277	2390	1577	2233
973	0,273	1916	1215	2509
1073	0,289	1641	1057	2646
1173	0,298	1338	834	2818
1273	0,311	1102	670	2949

Таблица 9

Три константы A_0 , A_1 и A_2 , полученные подбором по наименьшим квадратам к уравнению (VIII.9)

T, K	A_0 , кал/моль	A_1 , кал/моль	A_2 , кал/моль
773	1544	478	867
873	1278	287	461
973	951	199	335
1073	693	168	260
1173	529	170	163

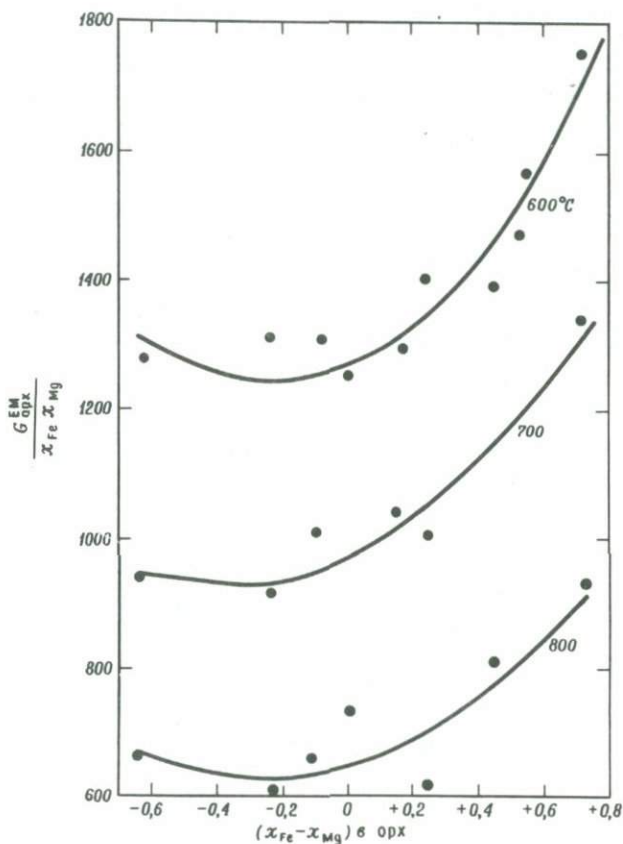
подобранные к величинам приведенной избыточной свободной энергии ($G^{EM}/x_{Fe}x_{Mg}$), в зависимости от $(x_{Fe} - x_{Mg})$. Этот способ определения A_0 , A_1 и A_2 более надежен, чем применявшийся ранее [119] метод Релиха и Кистера.

Зависимость трех констант от $1/T$ (фиг. 38) выражается соотношениями:

$$A_0 = 10802 - 33862 \left(\frac{10^3}{T} \right) + 35135 \left(\frac{10^3}{T} \right)^2 - 11202 \left(\frac{10^3}{T} \right)^3, \quad (\text{VIII.10})$$

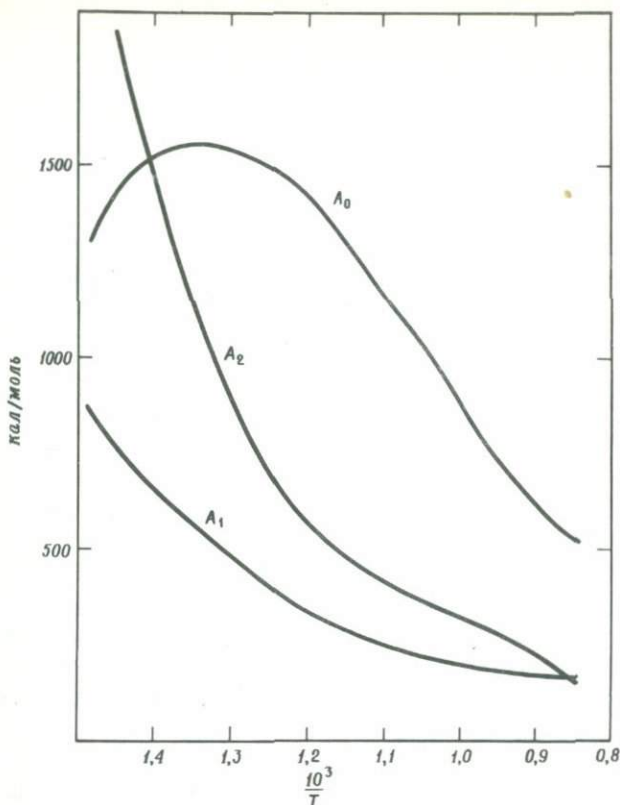
$$A_1 = 1789 - 3612 \left(\frac{10^3}{T} \right) + 2008 \left(\frac{10^3}{T} \right)^2, \quad (\text{VIII.11})$$

$$A_2 = -13863 + 41051 \left(\frac{10^3}{T} \right) - 40299 \left(\frac{10^3}{T} \right)^2 + 13426 \left(\frac{10^3}{T} \right)^3. \quad (\text{VIII.12})$$



Ф и г. 37. Зависимость приведенной избыточной свободной энергии смещения от $(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Mg}})$ в ортопироксене.

Кривые получены методом наименьших квадратов из уравнения (VIII.9); также получены константы A_0 , A_1 и A_2 .



Ф и г. 38. Кривые наименьших квадратов, показывающие зависимость A_0 , A_1 и A_2 от $1/T$ в ортопироксенах.

Кривые рассчитаны по уравнениям (VIII.10), (VIII.11) и (VIII.12).

Теперь нетрудно рассчитать теплоту смешения и энтропию смешения по следующим уравнениям:

$$-S_{\text{орх}}^{\text{EM}} = x_{\text{Fe-орх}} x_{\text{Mg-орх}} \left[\frac{\partial A_0}{\partial T} + \frac{\partial A_1}{\partial T} (x_{\text{Fe-орх}} - x_{\text{Mg-орх}}) + \frac{\partial A_2}{\partial T} (x_{\text{Fe-орх}} - x_{\text{Mg-орх}})^2 + \dots \right], \quad (\text{VIII.13})$$

$$H_{\text{орх}}^{\text{EM}} = x_{\text{Fe-орх}} x_{\text{Mg-орх}} \left\{ A_0 - T \left(\frac{\partial A_0}{\partial T} \right) + \left[A_1 - T \left(\frac{\partial A_1}{\partial T} \right) \right] (x_{\text{Fe-орх}} - x_{\text{Mg-орх}}) + \left[A_2 - T \left(\frac{\partial A_2}{\partial T} \right) \right] (x_{\text{Fe-орх}} - x_{\text{Mg-орх}})^2 + \dots \right\}. \quad (\text{VIII.14})$$

Свободная энергия смешения определяется как

$$G_{\text{орх}}^M = H_{\text{орх}}^{\text{EM}} - T S_{\text{орх}}^{\text{EM}} + RT(x_{\text{Fe-орх}} \ln x_{\text{Fe-орх}} + x_{\text{Mg-орх}} \ln x_{\text{Mg-орх}}). \quad (\text{VIII.15})$$

Соотношения активность – состав для кристалла ортопироксена в целом при 600 и 800°C показаны на фиг. 39 и 40.

Может быть, полезно записать выражение свободной энергии смешения кристалла в целом через парциальные термодинамические функции смешения, относящиеся к позициям. Для $(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, согласно уравнению (VII.23),

$$G_{\text{орх}}^M = \frac{x_{\text{Fe-M1}} - x_{\text{Fe-M2}}}{2} \Delta G_{\text{VIII.1}}^0 + H_{\text{M1}}^{\text{EM}} + H_{\text{M2}}^{\text{EM}} - T(S_{\text{M2}}^{\text{IM}} + S_{\text{M2}}^{\text{IM}} + S_{\text{M1}}^{\text{EM}} + S_{\text{M2}}^{\text{EM}}). \quad (\text{VIII.16})$$

Нужно заметить, что $H_{\text{орх}}^{\text{EM}} \neq H_{\text{M1}}^{\text{EM}} + H_{\text{M2}}^{\text{EM}}$ и точно так же $S_{\text{орх}}^{\text{EM}} \neq S_{\text{M1}}^{\text{EM}} + S_{\text{M2}}^{\text{EM}}$. Уравнение (VIII.16) подразделяет общую свободную энергию смешения на три составные части, выделенные скобками. Первый член представляет собой потенциал, возникающий при разности энергии занятия позиций. Он включает в себе энергетические вклады стандартной энтальпии и энтропии обмена. Вторым и третьим членами включают соответственно теплоту смешения и энтропию смешения по отдельным позициям.

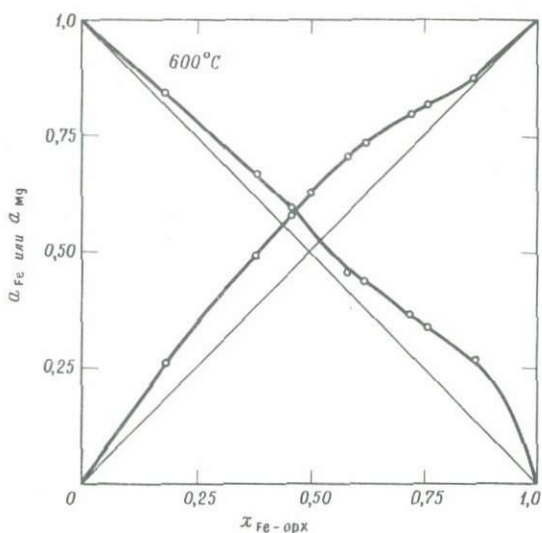
Это подразделение свободной энергии смешения искусственно, оно может быть полезным для понимания изменения свободной энергии в зависимости от температуры и порядка – беспорядка.

На фиг. 41, 42 и 43 сравниваются функции смешения при различных температурах. Значения H^{EM} и TS^{EM} для кристалла в целом получены из уравнений (VIII.13) и (VIII.14). Можно заметить, что первый энергетический член

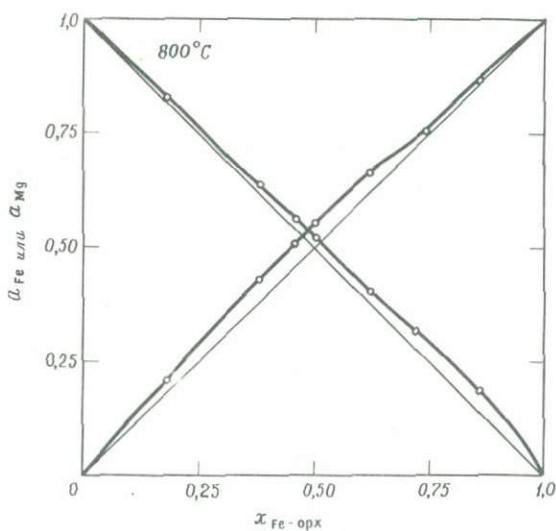
$$\frac{x_{\text{Fe-M1}} - x_{\text{Fe-M2}}}{2} \Delta G_{\text{VIII.1}}^0$$

вместе с энтропийными членами увеличивает отрицательную $G_{\text{орх}}^M$ и делает раствор стабильным. Отрицательное значение первого энергетического члена несколько уменьшается с повышением температуры, показывая, что неупорядоченность как бы работает против стабильности раствора. Этот эффект, однако, ограничивается и подавляется положительной энтропией смешения в позициях.

При 1073 К вклады позиционных парциальных энергий смешения в энергии смешения кристалла в целом становятся несколько асимметричными. Энергии смешения $H_{\text{орх}}^{\text{EM}}$ и $TS_{\text{орх}}^{\text{EM}}$ имеют более или менее симметричные значения. С понижением температуры позиционные



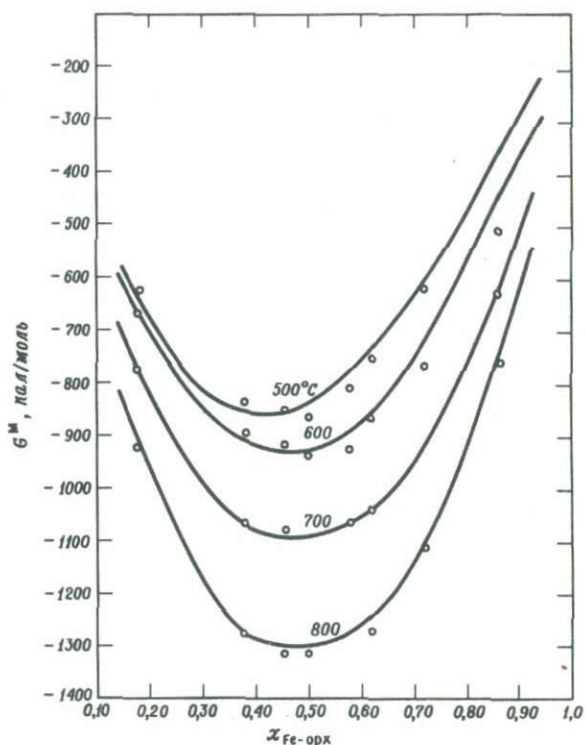
Ф и г. 39. Соотношение активность — состав в ортопироксене при 600°C. Позиции рассматриваются как простые смеси.



Ф и г. 40. Соотношение активность — состав в ортопироксене при 800°C. Позиции рассматриваются как простые смеси.

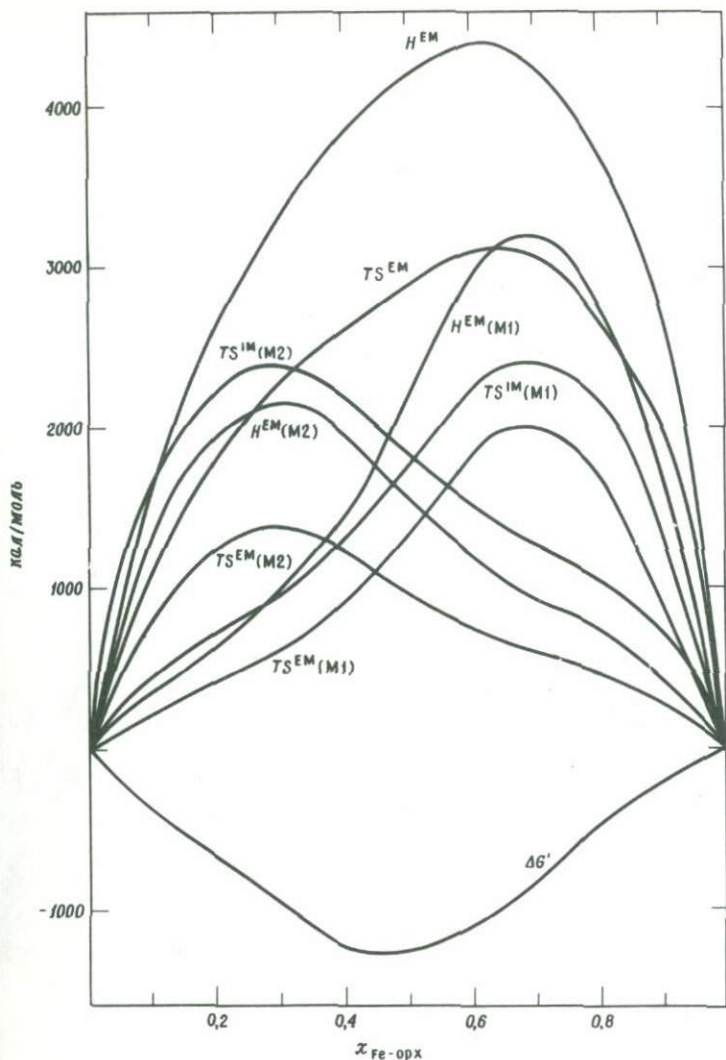
энергии смешения увеличиваются, причем для позиции М1 это увеличение относительно больше, чем для М2, так что $H_{орх}^{EM}$ и $S_{орх}^{EM}$ становятся все более асимметричными.

По предварительным наблюдениям Вирго и Хафнера [138], полиэдр М1 в энстатитовом конце изоморфного ряда слегка искажен, а с увеличением отношения Fe/Mg становится все более правильным. Это изменение в полиэдре непосредственно связано с энтропией и энтальпией смешения по позициям. По мере того как полиэдр М1 становится более правильным, энергии смешения увеличиваются. При



Ф и г. 41. Свободная энергия смешения в ортопироксене при различных температурах.

увеличении искажения в М2 энергии смешения понижаются. Поэтому мы должны вложить больше энергии в систему, чтобы увеличить правильность М1. Когда же искажение усиливается в М2, энергетические потребности снижаются. Эти соображения показывают, что, возможно, удастся предсказывать изменения в полиэдрических пространствах М1 и М2 в зависимости от температуры и состава, определяя функции смешения по позициям.

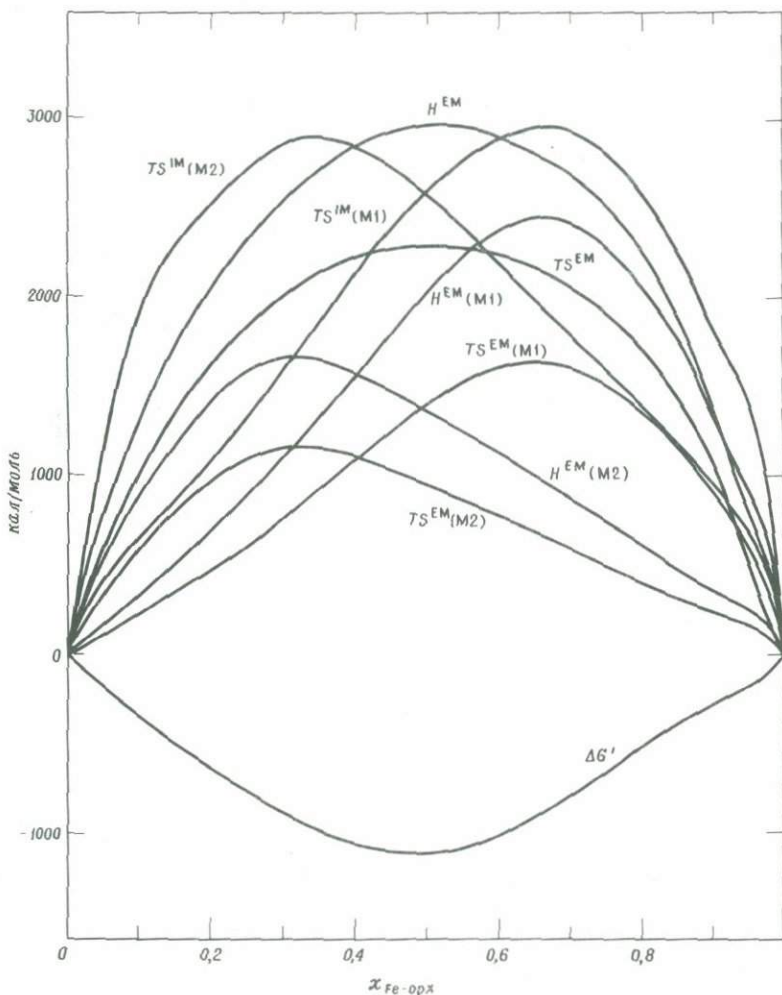


Ф и г. 42. Зависимость термодинамических функций смешения в ортопироксене при 600°C от $x_{\text{Fe-орх}}$ для позиций и для кристалла в целом. Функции смешения, относящиеся к позициям, отвечают атомным долям в позициях M1 и M2, а атомные доли соответствуют равновесному распределению при 600°C для составов, отложенных по оси абсцисс.

$$\Delta G' = \{(x_{\text{Fe-M1}} - x_{\text{Fe-M2}})/2\} \Delta G_{\text{III.1}}^0$$

Е. Позиции как растворы с квазилимитической аппроксимацией. Как показано в гл. VI, соотношения между $K_{(VIII.1)}$, W_{M1} , W_{M2} и занятостью позиций могут выражаться соотношением

$$K_D \frac{\left[1 + \frac{\varphi_{Mg-M1}(\beta-1)}{\varphi_{Fe-M1}(\beta+1)} \right]^{z_{q_{Fe-M1}}/2}}{\left[1 + \frac{\varphi_{Fe-M1}(\beta-1)}{\varphi_{Mg-M1}(\beta+1)} \right]^{z_{q_{Mg-M1}}/2}} \frac{\left[1 + \frac{\varphi_{Fe-M2}(\beta'-1)}{\varphi_{Mg-M2}(\beta'+1)} \right]^{z'_{q_{Mg-M2}}/2}}{\left[1 + \frac{\varphi_{Mg-M2}(\beta'-1)}{\varphi_{Fe-M2}(\beta'+1)} \right]^{z'_{q_{Fe-M2}}/2}} = K_{VIII.1}, \quad (VIII.17)$$



Ф и г. 43. Термодинамические функции смешения в ортопироксене при 800°C .

Построено аналогично фиг. 42.

где β и β' относятся соответственно к М 1 и М 2 и определяются равенствами

$$\beta = \left[1 + 4\varphi_{\text{Fe-M1}} \varphi_{\text{Mg-M1}} \left(e^{\frac{2W_{\text{M1}}}{zRT}} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

и

$$\beta' = \left[1 + 4\varphi_{\text{Fe-M2}} \varphi_{\text{Mg-M2}} \left(e^{\frac{2W_{\text{M2}}}{z'RT}} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

Коэффициенты φ определяются, как и раньше, в уравнении (I.37); z и z' — число катионов, окружающих М 1 и М 2 соответственно; q — контактные факторы.

Поскольку силикатный каркас существенно не изменяется в зависимости от температуры или отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, позиции М 1 и М 2 имеют определенные конфигурации, а геометрия полиэдра лишь слабо меняется при изменении отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Можно, следовательно, принять, что каждая позиция М 1 имеет две или четыре позиции М 1 по соседству, и $q_{\text{Mg-M1}} = q_{\text{Fe-M1}} = 1$. На фиг. 34 видно, что две из четырех позиций М1 находятся несколько ближе к центральной М 1. Заметим, что два внутренних ряда (позиции М 1) и два внешних ряда (позиции М 2) лежат примерно в одной плоскости. Поскольку два ряда М 2 разделены позициями М 1, реально каждая М 2 имеет по соседству только две позиции М 2. Можно также принять, что $q_{\text{Fe-M2}} = q_{\text{Mg-M2}} = 1$; тогда значения $q = 1$ для всех q и $z = z' = 2$ можно подставить в уравнение (VIII.17).

Для определения квазихимических параметров W_{M1} , W_{M2} и константы равновесия $K_{(\text{VIII.1})}$ методом наименьших квадратов по уравнению (VIII.17) использованы данные по внутрикристаллическому распределению, представленные на фиг. 35. Данные для 773 К не использованы, а число точек при 973 К недостаточно для удовлетворительной сходимости. Значения W_{M1} , W_{M2} и $K_{(\text{VIII.1})}$ при 873 и 1073 К приведены в табл. 10. Величины χ^2 для моделей простой смеси и квазихимической аппроксимации отличаются несущественно.

Таблица 10
Квазихимические параметры W_{M1}/RT , W_{M2}/RT и $K_{(\text{VIII.1})}$,
вычисленные по уравнению (VIII.17)

T, К	$K_{(\text{VIII.1})}$	W_{M1}/RT	W_{M2}/RT	χ^2	
				QC	Простая смесь
873	0,293	1,71	1,26	0,027	0,017
1073	0,273	0,733	0,469	0,007	0,004

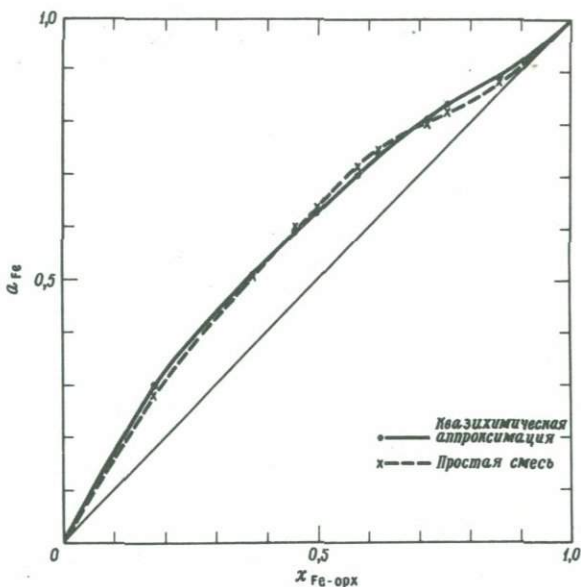
$$\chi^2 = \sum \frac{[K(\text{вычисленное}) - K(\text{по наименьшим квадратам})]^2}{K(\text{по наименьшим квадратам})}$$

Ж. Соотношение активность – состав при 873 К. Парциальные коэффициенты активности в позиции М1 можно рассчитать из соотношения

$$f_{\text{Fe-M1}} = \left[1 + \frac{\varphi_{\text{Mg-M1}}(\beta - 1)}{\varphi_{\text{Fe-M1}}(\beta + 1)} \right]^{2q_{\text{Fe-M1}}/2}$$

Так же рассчитывается и $f_{\text{Fe-M2}}$. Соотношение активность – состав в кристалле в целом можно определить как

$$a_{\text{Fe-орх}} = (x_{\text{Fe-M1}} f_{\text{Fe-M1}})^{1/2} (x_{\text{Fe-M2}} f_{\text{Fe-M2}})^{1/2}$$



Ф и г. 44. Сравнение соотношений активность – состав для FeSiO_3 в твердом растворе ортопироксена при 600°C , вычисленных по моделям простой смеси и квазихимической аппроксимации для позиций.

Результаты этих расчетов представлены на фиг. 44, из которой видно, как мала разница между активностями, вычисленными по модели простой смеси и модели квазихимической аппроксимации.

3. Несмесимость. Хотя несмесимость в ортопироксенах неизвестна, теоретически ее можно ожидать. Отсутствие реального разрыва смесимости возможно вследствие кинетических причин. Однако ортопироксены некоторых составов, нагретые до температур, близких к критической температуре распада, под электронным микроскопом обнаруживают черты доменной структуры.

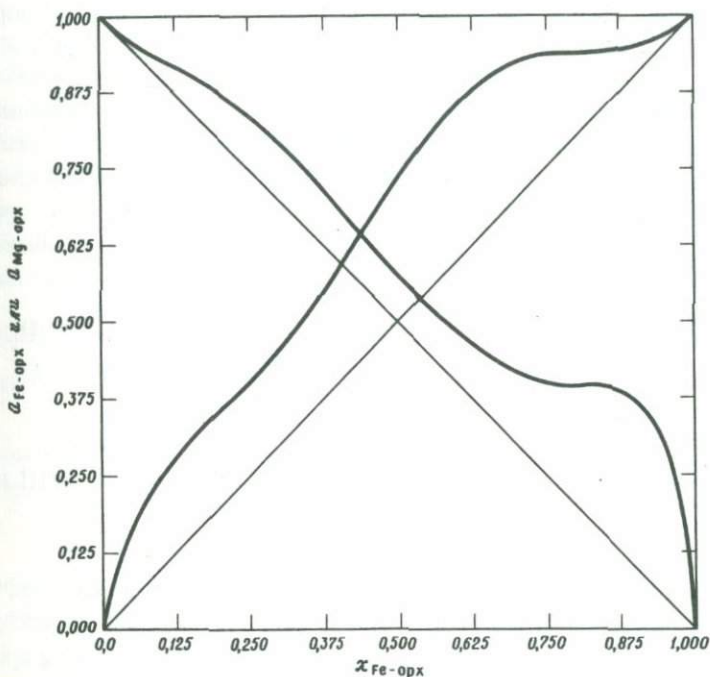
Условия критического распада:

$$\partial^2 G^{EM} / \partial x^2 = -RT/x(1-x)$$

и

$$\partial^3 G^{EM} / \partial x^3 = -RT(2x-1)/x^2(1-x)^2$$

Последовательная дифференциация уравнения (VIII.9) дает трансцендентные уравнения, не разрешимые без операции итерации. Для наших целей достаточно найти приближительную температуру, при которой диаграмма активность – состав показывает одну и ту же активность в небольшом интервале составов (фиг. 45). По фиг. 45 критиче-



Ф и г. 45. Соотношения активность – состав в ортопироксене при 450°С, (близко к температуре распада).

Установленный критический состав $x_{Fe} = 0,83$.

ская температура равна примерно 723 К, а критический состав – около $x_{Fe-орх} = 0,83$. При 723 К значения W_{M1}/RT и W_{M2}/RT равны соответственно 2,23 и 1,49, $x_{Fe-орх} = 0,83$, $x_{Fe-M1} = 0,75$ и $x_{Fe-M2} = 0,92$.

2. Кальциевые пироксены

Термодинамические функции смешения Са-пироксенов получить труднее, чем ортопироксенов, по нескольким причинам. Во-первых,

в отличие от ортопироксенов Са-пироксены являются тройными растворами в системе $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$. Во-вторых, в этой тройной системе существует область несмесимости со структурными переходами, о чем упоминалось в гл. VI. В-третьих, как показано ниже, чтобы получить соотношение активность – состав по сведениям о занятости позиций Fe^{2+} и Mg^{2+} , требуется гораздо больше данных, чем для ортопироксенов. Поэтому изложенные в этом разделе сведения не полны, рассмотрены только Са-пироксены, включая авгиты, субкальциевые авгиты и пижониты.

А. Внутрикристаллическое распределение. Как и ортопироксены, Са-пироксены имеют две неэквивалентные позиции М1 и М2. Координационное число для М1 – шесть, но для позиции М2, когда она занята Са, оно колеблется от шести до восьми. Рентгеноструктурные исследования показывают [29], что почти весь Са в пироксенах находится в позициях М2. Fe^{2+} и Mg распределяются между М1 и остающимися М2. Следовательно, позицию М1 можно считать бинарной сверхструктурой для компонентов Fe и Mg, а позицию М2 – тройной сверхструктурой для Fe, Mg и Са. Внутрикристаллический ионный обмен описывается реакцией



Константа равновесия

$$K_{\text{VIII.18}} = \left(\frac{x_{\text{Fe-M1}} x_{\text{Mg-M2}}}{x_{\text{Mg-M1}} x_{\text{Fe-M2}}} \right) \left(\frac{f_{\text{Fe-M1}} f_{\text{Mg-M2}}}{f_{\text{Mg-M1}} f_{\text{Fe-M2}}} \right), \quad (\text{VIII.19})$$

где, как и раньше, x – занятости позиций и f – парциальные коэффициенты активности, относящиеся к активности в позициях. Парциальные коэффициенты активности зависят от T и концентраций Mg и Fe, а для позиций М2 – также от содержания Са. Последнее уравнение можно записать в виде

$$\ln K_{\text{D(VIII.18)}} = \ln K_{\text{VIII.18}} - \ln \left(\frac{f_{\text{Fe-M1}}}{f_{\text{Mg-M1}}} \right) - \ln \left(\frac{f_{\text{Mg-M2}}}{f_{\text{Fe-M2}}} \right). \quad (\text{VIII.20})$$

Двухпараметрическое уравнение для позиции М1 дает

$$\ln \left(\frac{f_{\text{Fe-M1}}}{f_{\text{Mg-M1}}} \right) = \frac{A_{0\text{-M1}}}{RT} (x_{\text{Mg-M1}} - x_{\text{Fe-M1}}) + \frac{A_{1\text{-M1}}}{RT} (6x_{\text{Mg-M1}} x_{\text{Fe-M1}} - 1). \quad (\text{VIII.21})$$

Используя выражение Воля (II.40) для тройной M 2, получаем

$$\begin{aligned} \ln f_{Mg-M2} = & E_{Mg-Fe}(x_{Fe}^2 - 2x_{Mg}x_{Fe}^2 + 1/2x_{Fe}x_{Ca} - x_{Mg}x_{Fe}x_{Ca}) \\ & + E_{Fe-Mg}(2x_{Mg}x_{Fe}^2 + 1/2x_{Fe}x_{Ca} + x_{Mg}x_{Fe}x_{Ca}) + E_{Mg-Ca}(x_{Ca}^2 \\ & - 2x_{Mg}x_{Ca}^2 + 1/2x_{Fe}x_{Ca} - x_{Mg}x_{Fe}x_{Ca}) + E_{Ca-Mg}(2x_{Mg}x_{Ca}^2 \\ & + 1/2x_{Fe}x_{Ca} + x_{Mg}x_{Fe}x_{Ca}) + E_{Fe-Ca}(x_{Fe}^2x_{Ca} - x_{Ca}^2x_{Fe} \\ & - 1/2x_{Fe}x_{Ca}) + E_{Ca-Fe}(x_{Fe}x_{Ca}^2 - x_{Fe}^2x_{Ca} - 1/2x_{Fe}x_{Ca}) \\ & + C(2x_{Mg}x_{Fe}x_{Ca} - x_{Fe}x_{Ca}), \end{aligned} \quad (VIII.22)$$

где E — константы бинарного раствора, а C — тройная константа (см. гл. II). Индексы M 2 всюду опущены. Чтобы получить подобное выражение для $\ln f_{Fe-M2}$, в предыдущем уравнении нужно лишь заменить Mg на Fe, Fe на Ca и Ca на Mg. Подставляя в соотношение (VIII.20) значения коэффициентов активности, получаем уравнение следующей формы:

$$\begin{aligned} \ln K_{D(VIII.18)} = \ln K_{VIII.18} = & \frac{A_{0-M1}}{RT}(X_1) - \frac{A_{1-M1}}{RT}(X_2) - E_{Mg-Fe}(X_3) \\ & - E_{Fe-Mg}(X_4) \\ & - E_{Mg-Ca}(X_5) - E_{Ca-Mg}(X_6) - E_{Fe-Ca}(X_7) - E_{Ca-Fe}(X_8) - C(X_9), \end{aligned} \quad (VIII.23)$$

в котором x_1 , x_2 и т. д. получаются соответствующей подстановкой, например

$$\begin{aligned} X_3 = & (x_{Fe}^2 - 2x_{Mg}x_{Fe}^2 + 1/2x_{Fe}x_{Ca} - x_{Mg}x_{Fe}x_{Ca}) \\ & - (2x_{Fe}x_{Mg}^2 + 1/2x_{Ca}x_{Mg} + x_{Mg}x_{Fe}x_{Ca}), \end{aligned} \quad (VIII.24)$$

где члены в первых скобках получены из уравнения (VIII.22) для $\ln f_{Mg-M2}$, а во вторых скобках — из подобного же уравнения для $\ln f_{Fe-M2}$. В этом уравнении десять констант и столько же требуется данных по составу позиций M 1 и M 2, но лучше иметь больше данных. Оценка параметров раствора существенно зависит от количества и точности этих данных. Надо заметить, что $(E_{Mg-Fe} + E_{Fe-Mg})/2 = A_{0-M2}/RT$ и $(E_{Fe-Mg} - E_{Mg-Fe})/2 = A_{1-M2}/RT$. Поскольку уравнение (VIII.23) для асимметричной модели содержит большое число констант, целесообразно сначала опробовать модели простой смеси для обеих позиций. Это можно сделать подстановкой в уравнение (VIII.23) следующих величин: $A_{1-M1} = 0$, $E_{Mg-Fe} = E_{Fe-Mg}$, $E_{Mg-Ca} = E_{Ca-Mg}$, $E_{Fe-Ca} = E_{Ca-Fe}$ и $C = 0$. Таким путем можно снизить число констант до пяти.

Для оценки параметров раствора необходимо знать относительные количества Mg, Fe и Ca в позициях M1 и M2, а состав Ca-пироксенов может варьировать в отношении всех трех компонентов. Такого рода данные пока отсутствуют. Качественно природу смесимости в позиции M2 можно определить по зависимости коэффициента распределения $K_D(VIII.18)$ от изменения концентрации Ca в этой позиции. Результаты исследования Хафнером и др. [50] явлений порядка-беспорядка ($Fe^{2+} - Mg$) в клинопироксенах Луны показывают, что увеличение концентрации Ca в M2 вызывает предпочтительное вхождение Fe^{2+} в эту позицию. Некоторые предварительные неопубликованные данные Саксены, Тернока и Гхозе по взаимозависимости $\ln K_D(VIII.28)$ и содержания волластонитового минала в синтетических Ca-пироксенах представлены на фиг. 46. Состав позиций M1 и M2 в отношении Fe^{2+} и Mg для прокаленных Ca-пироксенов определен по мессбауэровским спектрам. Методика экспериментов та же, что и в работе Саксены и Гхозе [119]. На фиг. 46 видно, что $-\ln K_D$ линейно уменьшается с увеличением содержания Ca в позиции M2, т.е. Fe^{2+} предпочтительнее, чем магний, входит в эту позицию.

Б. Термодинамическая природа смещения в позиции M2 по данным бинодали ортоэнстатит – диопсид. Методы расчета термодинамических функций смещения по двухфазовым равновесиям были описаны в гл. VI. Эти методы неприменимы к сольвусу ортоэнстатит – диопсид, потому что при переходе от ортоэнстатита к диопсиду наблюдается изменение структуры. Их нельзя так же сделать применимыми путем различного определения компонентов раствора. Однако в твердом растворе мы можем выделять компоненты, не обязательно имея их в виде реальных дискретных единиц. Например, $MgSiO_3$ или MgO могут рассматриваться как компоненты для пироксенов. Отсюда

$$\mu_{MgO-орх} = \mu_{MgO-En}^0 + RT \ln x_{MgO-орх}. \quad (VIII.25)$$

Следует обратить внимание на то, что μ_{MgO-En}^0 – это химический потенциал MgO в чистом энстатите. Свободная энергия энстатита выражается следующим образом:

$$G_{En} = \mu_{MgO-En}^0 + \mu_{SiO_2-En}^0. \quad (VIII.26)$$

В этом уравнении два химических потенциала могут варьировать в зависимости от химического состава и свойств сосуществующих фаз¹⁾

¹⁾ Это утверждение не представляется бесспорным. – *Прим. ред.*

[103], особенно в клинопироксенах, где $\mu_{\text{MgO-Di}}^0$ зависит от P , T и состава. Для клинопироксена химический потенциал MgO равен

$$\mu_{\text{MgO-срх}} = \mu_{\text{MgO-Di}}^0 + RT \ln a_{\text{MgO-срх}}, \quad (\text{VIII.27})$$

где

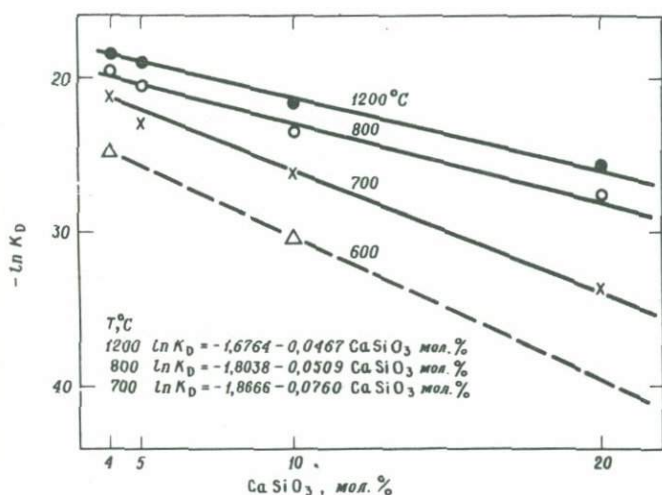
$$\mu_{\text{MgO-Di}}^0 = G_{\text{Di}} - \mu_{\text{CaO-Di}}^0 - 2\mu_{\text{SiO}_2\text{-Di}}^0. \quad (\text{VIII.28})$$

Надо отметить, что

$$\mu_{\text{MgO-En}}^0 \neq \mu_{\text{MgO-Di}}^0. \quad (\text{VIII.29})$$

Точно так же можно рассуждать, если в качестве компонента вместо MgO взять MgSiO_3 .

Очевидно, однако, что, выделяя молекулярные компоненты в су-



Ф и г. 46. Распределение $\text{Mg}-\text{Fe}$ между позициями M1 и M2 в кальциевом пироксене в зависимости от концентрации Ca в позиции M2 . По неопубликованным данным Саксенки, Тернока и Гхозе. Одинаковыми значками отмечены образцы, изучавшиеся при одной и той же температуре.

щественно ионном твердом растворе (здесь не имеется в виду чисто ионный характер связей), мы отходим от реальности. Как отмечалось выше, за компоненты можно принимать и атомы или ионы. Химические потенциалы компонентов равны

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

где n — число атомов или ионов. Положим, что в случае равновесия при данных P и T мы имеем

$$\mu_{\text{Mg-орх}} = \mu_{\text{Mg-срх}}, \quad (\text{VIII.30})$$

или

$$(\mu_{\text{Mg-M1}} + \mu_{\text{Mg-M2}})_{\text{орх}} = (\mu_{\text{Mg-M1}} + \mu_{\text{Mg-M2}})_{\text{срх}}, \quad (\text{VIII.31})$$

где $\mu_{\text{Mg-M1}}$ и $\mu_{\text{Mg-M2}}$ — химические потенциалы неэквивалентных позиций, выведенные в гл. VII. Необходимо рассмотреть эти потенциалы более подробно.

В работе Мюллера, Гхозе и Саксены [87], а также в гл. VII этой книги было обращено внимание на то, что для классической термодинамики невозможно признание двух различных химических потенциалов для одного и того же вещества в двух неэквивалентных позициях одной гомогенной фазы. Можно, однако, вслед за Боргезе полагать, что в твердом растворе ортоэнстатит — диопсид Mg в позициях M1 и Mg в позициях M2 представляют собой различные вещества, поскольку в ортоэнстатите M1 геометрически отлична от M2 и обе целиком заняты магнием. Далее, Mg в позиции M1 диопсида также должен считаться отличным от Mg и M1 ортоэнстатита, поскольку присутствие Ca в M2 оказывает влияние на энергетические свойства магния, т.е. они, следовательно, должны отличаться от свойств Mg в M1 ортоэнстатита.

Боргезе [15] предложил ввести понятие химического потенциала позиции относительно Mg, например: позиции M2 относительно Mg в твердом растворе; позиции M1 в ортоэнстатите и M1 в диопсиде относительно Mg.

В ряду ортоэнстатит — диопсид позицию M1 целиком занимает Mg, и, следовательно, смещение Mg и Ca возможно лишь в позиции M2. Геометрические искажения полиэдра M2 в связи с изменением отношения Mg/Ca неизбежно меняют геометрию полиэдра M1. Кроме того, при равновесии сосуществующих фаз на бинадали сольвуса имеем

$$(\mu_{\text{Mg-M2}})_{\text{орх}} = (\mu_{\text{Mg-M2}})_{\text{срх}} \quad (\text{VIII.32})$$

и

$$(\mu_{\text{Mg-M1}})_{\text{орх}} = (\mu_{\text{Mg-M1}})_{\text{срх}}, \quad (\text{VIII.33})$$

где $\mu_{\text{Mg-M2}}$ и $\mu_{\text{Mg-M1}}$ — химические потенциалы позиций M2 и M1 относительно Mg. Их можно определить как

$$(\mu_{\text{Mg-M2}})_{\text{орх}} = (\mu_{\text{Mg-M2}}^0)_{\text{En}} + RT \ln (a_{\text{Mg-M2}})_{\text{орх}}, \quad (\text{VIII.34})$$

$$(\mu_{\text{Mg-M2}})_{\text{срх}} = (\mu_{\text{Mg-M2}}^0)_{\text{Di}} + RT \ln (a_{\text{Mg-M2}})_{\text{срх}}, \quad (\text{VIII.35})$$

$$(\mu_{\text{Mg-M1}})_{\text{орх}} = (\mu_{\text{Mg-M1}}^0)_{\text{En}} + RT \ln (a_{\text{Mg-M1}})_{\text{орх}}, \quad (\text{VIII.36})$$

$$(\mu_{\text{Mg-M1}})_{\text{срх}} = (\mu_{\text{Mg-M1}}^0)_{\text{Di}} + RT \ln (a_{\text{Mg-M1}})_{\text{срх}}. \quad (\text{VIII.37})$$

Величина $(\mu_{\text{Mg-M1}}^0)_{\text{En}}$ может быть определена как парциальная внутренняя энергия позиции М1 по отношению к Mg^{2+} в чистом энстатите [15, 136]. Ее можно рассматривать как энергию, приходящуюся на ион Mg^{2+} в позиции М1, когда эта позиция целиком занята Mg^{2+} при тех же P и T , что и в реальном твердом растворе ортопироксена. Остальные потенциалы определяются так же. Следует отметить, что для частиц Mg в позиции М2 мы можем принять одно стандартное состояние для всей серии растворов, потому что свойства позиции М2 прямо зависят от того, каким катионом она занята, Mg или Ca. Таким образом, мы имеем

$$(\mu_{\text{Mg-M2}}^0)_{\text{En}} = (\mu_{\text{Mg-M2}}^0)_{\text{Di}}. \quad (\text{VIII.38})$$

Однако для позиции М1

$$(\mu_{\text{Mg-M1}}^0)_{\text{En}} \neq (\mu_{\text{Mg-M1}}^0)_{\text{Di}}, \quad (\text{VIII.39})$$

поскольку энергетическое поведение нужно рассматривать как функцию отношения Mg/Ca в позиции М2. Так как позицию М1 полностью занимает Mg, "парциальные" активности $a_{\text{Mg-M1}}$ неопределенны.

Комбинируя уравнения (VIII.38) и (VIII.39), получаем неравенства

$$(\mu_{\text{Mg-M2}}^0 + \mu_{\text{Mg-M1}}^0)_{\text{En}} \neq (\mu_{\text{Mg-M2}}^0 + \mu_{\text{Mg-M1}}^0)_{\text{Di}}, \quad (\text{VIII.40})$$

или

$$\mu_{\text{Mg-En}}^0 \neq \mu_{\text{Mg-Di}}^0,$$

которые согласуются с термодинамическими данными.

Можно добавить, что, хотя вещества Mg-M2 и Mg-M1, условно определенные как Mg в позициях М2 и М1, как таковые могут существовать самостоятельно и порознь, парциальная внутренняя энергия $\mu_{\text{Mg-M1}}^0$ или $\mu_{\text{Mg-M2}}^0$ имеет определенный смысл. Эту энергию катиона в структурной позиции слагают различные параметры: а) электростатический потенциал Маделунга, б) энергия отталкивания Борна, в) поле стабилизации лигандов, г) поляризация аниона, д) ковалентность связей, е) колебательная энергия, ж) энергия Ван-дер-Ваальса.

С учетом сказанного можно рассмотреть смесимость Ca и Mg в позиции М2 и расчет "парциальных" термодинамических функций смешения. Нужно подчеркнуть, однако, что эти "парциальные" величины, как, например, активность иона в структурной позиции, никак не отражают активности иона в кристалле целиком. Если в ортопирок-

сене еще было возможно определить "парциальные" активности Fe и Mg одновременно в двух позициях и затем, комбинируя их, получить активность Fe или Mg в кристалле целиком, то в энстатит-диопсидовой серии этого сделать нельзя, так как содержание Mg в M1 фиксировано стехиометрически. "Парциальные" функции смещения Mg и Ca в позиции M2 могут быть полезны для понимания природы смесимости в кристалле в целом, в особенности потому, что в настоящей работе мы рассматриваем изменения от энстатита к диопсиду в полиэдре M1 как функцию отношения Ca/Mg в позиции M2.

Из уравнений (VIII.32), (VIII.34), (VIII.35) и (VIII.38) следует, что

$$RT \ln (a_{\text{Mg-M2}})_{\text{орк}} = RT \ln (a_{\text{Mg-M2}})_{\text{срх}}. \quad (\text{VIII.41})$$

Уорнер [142] повторно исследовал зависимость энстатит-диопсидового сольвуса от температуры при 2,5 и 10 кбар. Используя эти данные и уравнение (VIII.41), применяя метод расчета, описанный в гл. VI (уравнения VI.8 – VI.11), можно рассчитать параметры A_0 и A_1 для смесимости Mg-Ca в позиции M2. Уорнер (устное сообщение) вычислил параметры W_{G_1} и W_{G_2} в зависимости от температуры и давления. По этим данным можно вычислить параметры A_0 и A_1 :

$$A_0/RT = 31,710 \pm 1,847 - (11,024 \pm 1,349) T/1000 - (0,042 \pm 0,034) P, \quad (\text{VIII.42})$$

$$A_1/RT = 12,988 \pm 1,275 - (9,932 \pm 0,931) T/1000 - (0,150 \pm 0,050) P, \quad (\text{VIII.43})$$

где T выражено в К и P – килобарах. Компонент 1 – это Mg, компонент 2 – Ca в позиции M2.

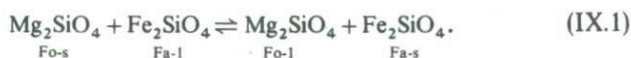
Со временем, когда исследования внутрикристаллического распределения дадут дополнительные сведения о парциальных активностях, станет возможным получение исчерпывающей информации о термодинамической природе кальциевых пироксенов.

IX. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ОЛИВИНА

Оливины $(\text{Fe, Mg, Ca})_2\text{SiO}_4$ — важная составная часть многих изверженных и метаморфических пород. Термодинамические свойства оливинов в последнее время стали предметом нескольких исследований [59, 88, 90, 142]. Боуэн и Шерер [16] рассчитали молярные теплоты плавления для форстерита (Mg_2SiO_4) и фаялита (Fe_2SiO_4). Сахама и Торгесон [112] определили теплоту растворения в HF для ряда твердых растворов. По Боуэну и Шереру, а также по данным катионного распределения [90, 80] термодинамические свойства твердых растворов Mg — Fe-оливинов оказались очень близкими к идеальным при высоких температурах. Однако некоторые исследователи [88, 59] все же обнаружили в оливинах определенные отклонения от идеальности при 1200°C. В этой главе дан обзор различных работ и некоторые новые расчеты соотношений активность — состав.

1. Данные Боуэна и Шерера

Кривые ликвидуса и солидуса, построенные по данным этих авторов, показаны на фиг. 47. Ионнообменную реакцию между твердым (*s*) и жидким (*l*) растворами оливина при данной температуре можно записать следующим образом:



При равновесии имеем

$$\mu_{\text{Fo-s}} = \mu_{\text{Fo-l}}, \quad (\text{IX.2})$$

или

$$\mu_{\text{Fo-s}}^0 + 2RT \ln a_{\text{Fo-s}} = \mu_{\text{Fo-l}}^0 + 2RT \ln a_{\text{Fo-l}}, \quad (\text{IX.3})$$

или

$$2RT \ln \frac{a_{\text{Fo}-1}}{a_{\text{Fo}-s}} = (\mu_{\text{Fo}-s}^0 - \mu_{\text{Fo}-1}^0) = \Delta \mu_{\text{Fo},s-1}^0. \quad (\text{IX.4})$$

Аналогичным образом для фаялита

$$2RT \ln \frac{a_{\text{Fa}-1}}{a_{\text{Fa}-s}} = \Delta \mu_{\text{Fa},s-1}^0. \quad (\text{IX.5})$$

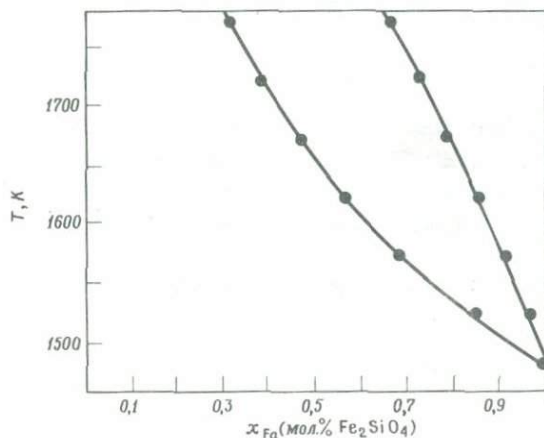
Разница между стандартными потенциалами форстерита в твердом и жидком состояниях по Брэдли [19] выражается как

$$\Delta \mu_{\text{Fo},s-1}^0 = (\Delta H_{\text{Fo}} - T_1 \Delta C_{\text{P-Fo}})(1/T_1 - 1/T) + \Delta C_{\text{P-Fo}} \ln T/T_1, \quad (\text{IX.6})$$

где ΔH_{Fo} – молярная теплота плавления форстерита в точке плавления T_1/K , а $\Delta C_{\text{P-Fo}}$ – приращение удельной теплоемкости на 1 моль при постоянном давлении в процессе плавления форстерита. То же самое для фаялита:

$$\Delta \mu_{\text{Fa},s-1}^0 = (\Delta H_{\text{Fa}} - T_2 \Delta C_{\text{P-Fa}})(1/T_2 - 1/T) + \Delta C_{\text{P-Fa}} \ln T/T_2. \quad (\text{IX.7})$$

Если раствор оливина принять идеальным, как это сделали Боуэн, Шерер [16] и Брэдли [19], то активности в уравнениях (IX.4) и (IX.5) можно заменить на мольные доли. Новые определения теплот плавления Брэдли дают 25 200 кал/моль для фаялита и 29 300 кал/моль для

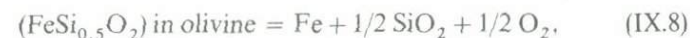


Ф и г. 47. Фазовые соотношения в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$. Данные Боуэна и Шерера [16]. Кривые рассчитаны при допущении идеальности оливинового раствора [19]. Нижняя кривая – солидус; верхняя – ликвидус.

форстерита. Эти цифры отличаются от данных Боуэна и Шерера почти на 14000 кал/моль для каждого конечного члена; очевидно, Брэдли прав, приняв ионную модель и правильно используя удельные теплоемкости в своих расчетах. Необходимо, однако, отметить, что в обоих случаях авторы рассчитывали скрытую теплоту плавления, исходя из предположения об идеальности растворов. Мы не можем на основании имеющихся данных сделать вывод об идеальности растворов, как поступили многие авторы, включая Брэдли. Как отметили Боуэн и Шерер, форма кривых ликвидуса и солидуса оказалась близкой к форме соответствующих кривых для идеальных растворов.

2. Fe – Mg-оливины при 1200°C

Соотношение активность – состав при 1200°C в Fe – Mg-оливинах было определено Нафцигером и Муаном [88], а также Китаемой и Кацурой [59]. Как отмечалось в гл. V, Нафцигер и Муан использовали реакцию

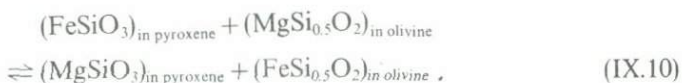


для которой

$$\log a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2} = \frac{\Delta G_{\text{IX.8}}^0}{2,303 RT} + 1/2 \log P_{\text{O}_2}, \quad (\text{IX.9})$$

где P_{O_2} – давление кислорода в газовой фазе, равновесной с твердыми фазами: твердым раствором оливина, кремнеземом и металлическим железом. Если P_{O_2} определена экспериментально и $\Delta G_{\text{IX.8}}^0$ – изменение стандартной свободной энергии в реакции (IX.8) – известно, то активность фаялита в оливиновом твердом растворе может быть вычислена.

Другой способ установить соотношения активность – состав: определить сначала эти соотношения для пироксена, используя реакцию, подобную (IX.8), и затем рассмотреть реакции



Константа равновесия для этой реакции

$$K_{\text{IX.10}} = \frac{a_{\text{MgSiO}_3\text{-px}} a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2\text{-ol}}}{a_{\text{FeSiO}_3\text{-px}} a_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2\text{-ol}}}. \quad (\text{IX.11})$$

Если соотношение активность состав для пироксена известно, то коэффициенты активности для оливина можно определить, используя следующее уравнение, обсуждавшееся ранее в гл. I и V:

$$\ln f_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2} = -x_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2} \ln K_{10} + \int_0^{x_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2}} \ln K'_{\text{IX.10}} x_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2}, \quad (\text{IX.12})$$

где

$$K'_{10} = \frac{a_{\text{MgSiO}_3\text{-px}} a_{\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2\text{-ol}}}{a_{\text{FeSiO}_3\text{-px}} a_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2\text{-ol}}}$$

То же самое справедливо и для второго оливинового компонента. Установлено, что твердый раствор оливина обнаруживает некоторую неидеальность при 1200°C [88, 68]. Исследование распределения не

Таблица 11

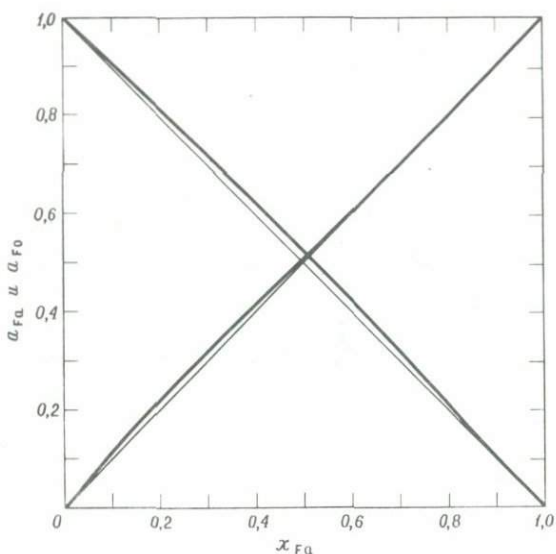
Распределение Fe и Mg в сосуществующих оливинах и пироксенах при 1200°C¹⁾

Образец	$x_{\text{Mg-px}}$	$x_{\text{Mg-ol}}$	$K_{D(\text{IX.10})}$
1	0,95	0,95	1,0
2	0,89	0,89	1,0
3	0,86	0,85	1,08
4	0,78	0,74	1,24
5	0,76	0,70	1,35
6	0,71	0,64	1,37
7	0,60	0,57	1,13
8	0,60	0,55	1,22
9	0,55	0,51	1,17
10	0,48	0,44	1,17
11	0,44	0,38	1,28
12	0,983	0,982	1,06
13	0,955	0,950	1,12
14	0,944	0,940	1,07
15	0,927	0,917	1,15
16	0,856	0,837	1,16
17	0,694	0,652	1,21

¹⁾ Для образцов с 1 по 11 – данные Нафцигера и Муана [88], а для образцов с 12 по 17 – Ларимера [68].

Примечание: $K_{D(\text{IX.10})}$ – коэффициент идеального распределения. Пироксены близки к идеальности (W/RT или $\alpha = 0,07 \pm 0,12$ [88]). На основе настоящих данных при 1200°C оливин также можно рассматривать как близкий к идеальному.

показывает систематической зависимости коэффициента распределения $K_D[(x_{\text{Mg-px}} \cdot x_{\text{Fe-ol}})/(x_{\text{Fe-px}} \cdot x_{\text{Mg-ol}})]$ от состава оливина и пироксена. При попытках расчета активностей по этим данным с помощью одного из уравнений (IV.11), (V.6) или (V.14) были получены нереальные результаты. Например, обсчет данных Нафцигера и Муана [88] по уравнению (V.6) дает для пироксена $A_0 = 1,74$ и $A_1 = -0,65$, а для оливина $A_0 = 1,89$ и $A_1 = -0,54$. Этим величинам соответствует невероятно большая неидеальность оливинового раствора. Табл. 11 показывает, что зависимость K_D (IX.10) от x_{Mg} как в оливине, так и в пироксене является систематической только для первых шести образцов Нафцигера и Муана. Если же активности рассчитывать по данным Ларимера [68], используя двухпараметрическое уравнение (V.6) и принимая пироксены идеальными, то для оливинового раствора получают-



Ф и г. 48. Соотношения активность — состав в оливине при 1200°C , вычисленные по данным Ларимера [68] при допущении идеальности ортопироксенов.

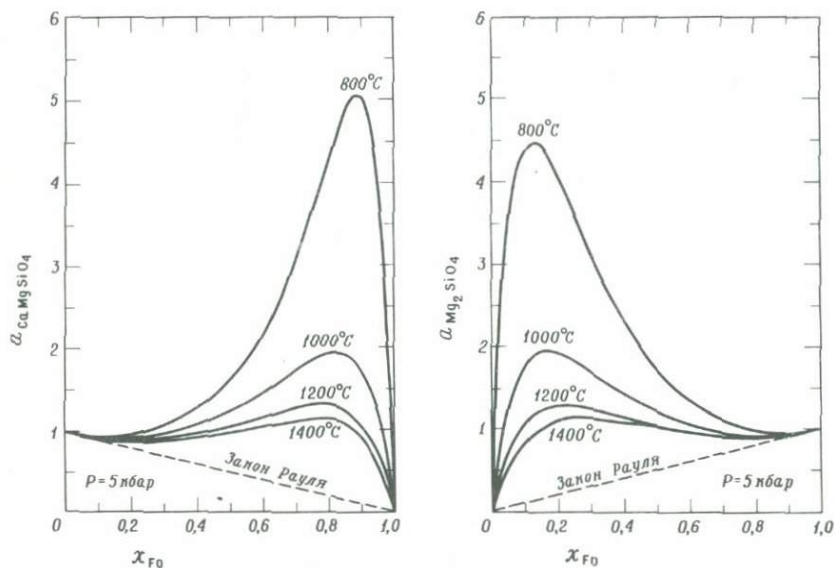
Отклонения от идеальности невелики, и оливин при 1200°C можно рассматривать как идеальный.

ся параметры $A_0/RT = 0,124$ и $A_1/RT = -0,072$ кал/моль при $\ln K = 0,254$. При вычислении этих параметров за компонент 1 принят $\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2$, а за компонент 2 — $\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2$, следовательно, отрицательная величина A_1 означает, что богатые фаялитом растворы обладают более высокой избыточной свободной энергией смешения. Соотноше-

ния активность – состав, представленные на фиг. 48, показывают, что отклонение от идеальности в оливине при 1200°C невелико.

3. Система монтичеллит CaMgSiO_4 – форстерит Mg_2SiO_4

Уорнер (1972 г., личное сообщение) определил положение бинарного сольвуса в ряду CaMgSiO_4 – Mg_2SiO_4 и рассчитал термодинамические функции смешения в твердом растворе, используя однопарамет-



Ф и г. 49. Соотношения активность – состав в оливине CaMgSiO_4 – Mg_2SiO_4 . По Уорнеру [142].

рическое уравнение Маргулеса для симметричной модели. Он нашел, что константа W_G зависит от P и T , и вычислил эту зависимость методом наименьших квадратов. Вот эти данные:

$$\text{при } P=5 \text{ кбар } W_G = 35000 - 37247(T 1000^{-1}) + 13094(T 1000^{-1})^2, \quad (\text{IX.13})$$

$$\pm 4402 \quad \pm 6752 \quad \pm 2557$$

$$\text{при } P=10 \text{ кбар } W_G = 46391 - 55466(T 1000^{-1}) + 20396(T 1000^{-1})^2, \quad (\text{IX.14})$$

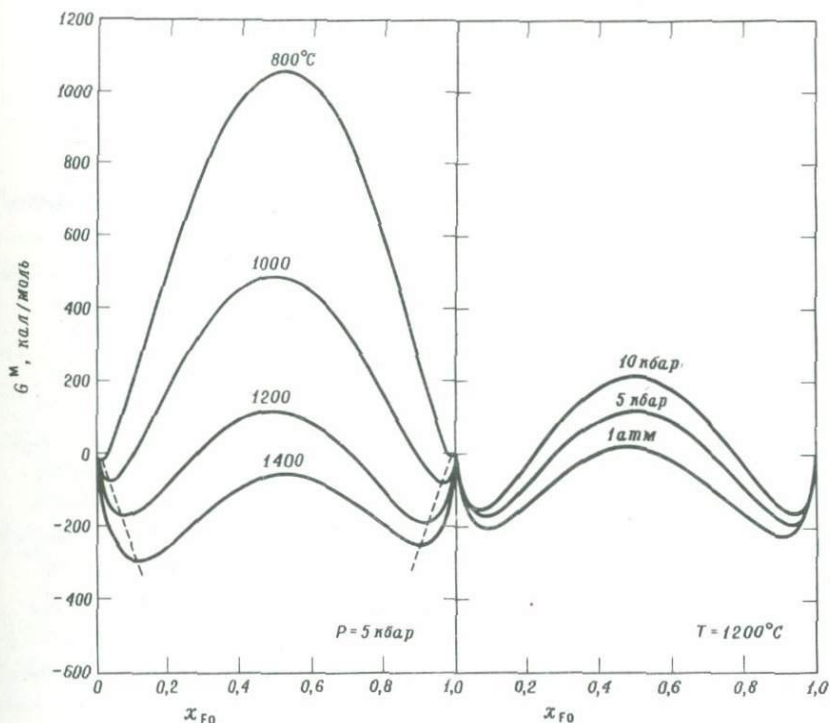
$$\pm 6931 \quad \pm 10672 \quad \pm 4050$$

где T – температура в К, W_G выражается в кал/моль. Установленная стандартная ошибка для W_G составляет 195,2 при 5 кбар и 341,7 при 10 кбар.

Дальнейший обсчет этих данных при разных P и T по методу наименьших квадратов приводит к следующему общему уравнению:

$$\begin{aligned}
 W_G = & 24786 - 19605(T 1000^{-1}) + 5588(T 1000^{-1})^2 & (IX.15) \\
 & \pm 2531 \quad \pm 3672 \quad \quad \quad \pm 1324 \\
 & - 380,9 P + 327,8 P(T 1000^{-1}), \\
 & \pm 93,3 \quad \quad \pm 69,7
 \end{aligned}$$

где давление P выражается в килобарах, а T и W_G — как в двух предыдущих уравнениях. Установленная стандартная ошибка для W_G составляет 316,9 кал/моль.



Ф и г. 50. Свободная энергия смешения G^M в оливине при различных T и P . По Уорнеру [142].

Для уравнений (IX.13) — (IX.15) компонентом 1 является CaMgSiO_4 , а компонентом 2 — Mg_2SiO_4 . Этих уравнений достаточно, чтобы рассчитать A_D и, следовательно, любую термодинамическую функцию смешения при любых P и T . В качестве примера на фиг. 49 показаны соотношения активность — состав в интервале температур 800–1400°C при 5 кбар, а на фиг. 50 — свободная энергия смешения G^M при различных температурах и давлениях.

Х. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Несмотря на то что исследование кристаллической структуры и экспериментальное изучение фазовых соотношений полевых шпатов продолжается уже несколько десятилетий, лишь недавно были предприняты попытки использовать богатый накопленный материал для осмысления термодинамических свойств конечных членов и промежуточных твердых растворов полевых шпатов. Олмен и Хелнер [4], Перчук [94], Перчук и Рябчиков [95], Томпсон и Вальдбаум [133, 134, 135], Томпсон [132] исследовали и рассчитали энергетические функции полевошпатовых растворов. Вальдбаум [140] вычислил термодинамические свойства щелочных полевых шпатов, а Холм, Клеппа и Браун [см. 22] рассчитали идеальные конфигурационные энтропии для плагиоклазов. Большинство энергетических расчетов для полевошпатовых твердых растворов основано на фазовых соотношениях, исследованных экспериментально [92, 17, 75]. Недавно опубликованы новые экспериментальные данные по бинарным и тройным полевым шпатам [93, 7, 123].

В этой главе рассмотрены три полевых шпата, точнее миналы: альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, обозначаемый Ab, анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, обозначаемый An, и калиевый полевой шпат KAlSi_3O_8 , обозначаемый Or.

1. Порядок-беспорядок

Порядок-беспорядок в полевых шпатах существенно отличается от такового в пироксенах. Явления порядка-беспорядка в пироксенах проявляются только в неэквивалентных позициях, занимаемых катионами Fe^{2+} и Mg^{2+} , и не затрагивают кремнекислородный каркас. Наоборот, в полевых шпатах ионы металлов K^+ и Na^+ занимают эквивалентные позиции, а явления порядка-беспорядка зависят от положения Si и Al в позициях алюмосиликатного каркаса. Если в пироксенах Mg^{2+} и Fe^{2+} могут полностью замещать друг друга, то в полевых шпатах соотношение Si/Al стехиометрически зафиксировано и равно

3:1. В ряду плагиоклазов отношение Si/Al изменяется от 3:1 в альбите до 2:2 в анортите. Кроме того, в отличие от пироксенов в твердом растворе плагиоклаза порядок-беспорядок при данной температуре зависит от концентрации альбита и анортита.

А. Калиевые полевые шпаты. В санидине существуют две одинаковые по размеру тетраэдрические группы T_1 и T_2 . Можно принять, следовательно, что средний состав каждой позиции $Al_{1/4}Si_{3/4}$ при совершенно случайном распределении Al и Si. Это распределение непрерывно изменяется в зависимости от температуры. Частично упорядоченные моноклинные калиевые полевые шпаты можно относить к ортоклазу. Табл. 12 демонстрирует распределение Al и Si между T_1 и T_2 в нескольких различных калиевых полевых шпатах.

Таблица 12

Распределение Al между позициями T_1 и T_2 в пяти калиевых полевых шпатах [97]

	Образец, прокаленный	Образец 7002	Образец С	Образец 7007	Образец В
Al(T_1)	0,260	0,291	0,332	0,396	0,385
Al(T_2)	0,229	0,211	0,153	0,107	0,112
Al _{общ}	0,489	0,502	0,485	0,503	0,497

Образцы С и В – образцы Спенсера под теми же буквами (см.[97]), образцы 7002 и 7007 – низкий санидин и адуляр из Лаахер-Зее [52].

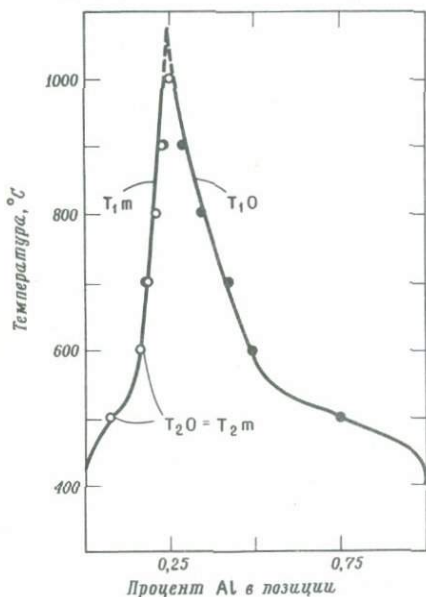
В микроклине, имеющем триклинную симметрию, вместо позиций T_1 присутствует пара позиций $T_1(O) + T_1(m)$, а вместо T_2 – пара $T_2(O) + T_2(m)$. Типичное распределение Al в промежуточном микроклине: $T_1(O) - 0,65$, $T_1(m) - 0,25$, $T_2(O) - 0,03$, $T_2(m) - 0,01$, тогда как в максимальном микроклине возможно $T_1(O) - 0,93$, $T_1(m) - 0,03$, $T_2(O) - 0,01$ и $T_2(m) - 0,01$ (по Тэйлору, 1962 г.).

В. Натровые полевые шпаты. Распределение Al и Si между позициями $T_1(O)$, $T_1(m)$, $T_2(O)$ и $T_2(m)$ в триклинном альбите в зависимости от температуры непрерывно меняется от присущего низкому альбиту до распределения в высоком альбите. Ниже приводится распределение атомов Al в альбите по Стюарту и Риббе [129]:

	Позиция				Всего
	$T_1(O)$	$T_1(m)$	$T_2(O)$	$T_2(m)$	
Низкий альбит	0,88	0,02	0,06	0,05	1,02
Высокий альбит	0,28	0,25	0,22	0,25	1,00

В. *Кальциевые полевые шпаты.* Для низкотемпературного анортита характерна примитивная анортитовая структура. Она, по-видимому, сохраняется и при более высоких температурах [107]. Элементарная ячейка содержит 16 кристаллографически различных тетраэдров — восемь маленьких и восемь больших. Средние расстояния Т—О соответствуют почти полной упорядоченности.

Г. *Процесс упорядочения.* Несмотря на все достижения в структурных и кристаллохимических исследованиях полевых шпатов, детали процесса упорядочения не вполне ясны. Вообще говоря, распределение Al и Si есть непрерывная функция температуры. При комнатной температуре натровый полевой шпат обладает триклинной симметрией, а истинно моноклинная фаза, по-видимому, существует при температурах, близких к точке плавления. По мере охлаждения кристалла Al стремится сконцентрироваться в позиции $T_1(O)$ путем непрерывной миграции Al из позиций T_2 и $T_1(m)$ и позицию $T_1(O)$. Фиг. 51 показывает рас-



Фиг. 51. Распределение Al между четырьмя тетраэдрическими позициями в альбите.

По данным Стюарта и Риббе [129].

пределение Al по четырем тетраэдрическим позициям альбита в зависимости от температуры [129]. По мере развития процесса упорядочения в остывающем неупорядоченном кристалле концентрация Al в $T_1(O)$ и $T_1(m)$ начинает отклоняться от первоначальной величины. Сначала это отклонение увеличивается линейно и с небольшой скоростью.

Около 550°C скорость отклонения концентрации Al в этих двух позициях заметно возрастает. Если выше 550°C содержание Al в позициях $T_1(m)$, $T_2(O)$ и $T_2(m)$ приблизительно одинаковое, то ниже этой температуры содержание его в позициях $T_1(m)$ может быть несколько ниже, чем в T_2 . Осторожным нагреванием мы можем вызвать миграцию Al из позиции $T_1(O)$ в три другие позиции. Если это перераспределение Al в остальные три позиции при температуре выше 550°C происходит более или менее поровну, это означает, что для перехода альбита в моноклинную симметрию необходима полная разупорядоченность, т.е. равное распределение по всем четырем позициям, что может иметь место при температуре ликвидуса или около нее.

Если подобный процесс упорядочения происходит в калиевых полевых шпатах, мы можем ожидать "истинно" моноклинную симметрию только в полностью неупорядоченном санидине. Весьма вероятно, что Стюарт и Риббе [129] правы, предполагая существование в структуре санидина триклинных областей, вызванных случайной миграцией Al в эквивалентные позиции $T_1(O)$ и $T_1(m)$. Хотя калиевый полевой шпат начинает упорядочиваться в рамках моноклинности, в масштабе элементарной ячейки по мере зарождения и роста сдвойникованных триклинных областей эти ограничения быстро исчезают, уступая место топологически обособленным макроскопическим блокам. Таким образом, казалось бы, процесс упорядочения в натровых и калиевых полевых шпатах одинаков. Однако кинетика упорядочения в них различна, так как в калиевых полевых шпатах образованные ранее сдвойникованные области должны рекристаллизоваться в макроскопические участки. Следовательно, при одних и тех же физических условиях скорость упорядочения в калиевом полевом шпате ниже, чем в альбите, где макроскопические участки образуются непосредственно, а не путем рекристаллизации микроскопических доменов.

2. Параметры упорядочения дальней связи и расчет занятости позиций алюминием по кристаллоструктурным данным

Триклинный щелочной полевой шпат имеет четыре различные тетраэдрические позиции, и для полного описания порядка-беспорядка необходимо знать занятость по крайней мере трех из них. Томпсон [132] предложил ввести параметр упорядоченности Z:

$$Z = x_{(T_1,O)Al} + x_{(T_1,m)Al} - x_{(T_2,O)Al} - x_{(T_2,m)Al} \quad (X.1)$$

где x_{Al} — содержание Al в соответствующей тетраэдрической позиции. В моноклинных полевых шпатах позиция T_1O структурно равнозначна позиции T_1m , а позиция T_2O равнозначна позиции T_2m ; существует соотношение

$$Z = 2(x_{(T_1)Al} - x_{(T_2)Al}). \quad (X.2)$$

Если Z равно нулю, это означает полный беспорядок, а Z , равное единице, соответствует полной упорядоченности. Это приводит нас к задаче определения занятости алюминием тетраэдрических позиций.

Основываясь на данных, приведенных в табл. 12, Филлипс и Риббе [97] предложили для установления распределения Al—Si в моноклинных полевых шпатах использовать следующие уравнения:

$$Al(T_1) = 2,360(c - 0,4b) - 4,369, \quad (X.3)$$

$$Al(T_2) = 2,256(c - 0,4b) + 4,658, \quad (X.4)$$

где b и c — одноименные параметры элементарной ячейки. Ранее Стюарт и Риббе обнаружили линейную корреляцию между Δbc и занятостью позиций алюминием. Они предложили устанавливать занятость позиций Al в щелочном полевом шпате любого структурного состояния определением Al в T_1 по Δbc , Al в T_2 получать по разности, а распределение Al между позициями T_1 — по $\Delta(\alpha^*\gamma^*)$, где

$$Al_{T_1(O)} = \frac{\Delta(bc) + \Delta(\alpha^*\gamma^*)}{2} \quad \text{and} \quad Al_{T_1(m)} = Al_{T_1(O)} - \Delta(\alpha^*\gamma^*). \quad (X.5)$$

В позициях T_2 Al может быть поделен поровну между $T_2(O)$ и $T_2(m)$.

Величины $(c - 0,4b)$ и Δbc часто называют структурными параметрами упорядоченности. К сожалению, величины занятости позиций Al, используемые для установления соотношений между занятостью позиций Al и параметрами Δbc и $(c - 0,4b)$, сами определяются исходя из допущения о линейной зависимости между занятостью позиций и значением межпозиционного расстояния T—O [108, 128]. Таким образом, следует подчеркнуть, что пока не существует надежного способа количественно установить распределение Al—Si, и любые количественные термодинамические расчеты, основанные на этих данных, не выходят за рамки попыток.

Для получения параметра Z по параметрам ячейки b и c можно воспользоваться предложенным Филлипсом и Риббе соотношением:

$$Z = -18,054 + 9,232(c - 0,4b).$$

3. Идеальная конфигурационная энтропия

Когда содержание Al в любой из позиций T_1 и T_2 приближается к нулю или единице, распределение его в этой позиции может рассматриваться как случайное. Если же содержание Al в позиции значительно отличается от нуля или единицы, то распределение равновероятно может быть или не быть случайным. Идеальную конфигурационную энтропию моноклинного полевого шпата можно рассчитать по следующему уравнению:

$$S^{IM} = -2R [x_{AlT_1} \ln x_{AlT_1} + x_{SiT_1} \ln x_{SiT_1} + x_{AlT_2} \ln x_{AlT_2} + x_{SiT_2} \ln x_{SiT_2}]. \quad (X.6)$$

Энтропии различно разупорядоченных калиевых и натровых полевых шпатов были рассчитаны в 1968 г. несколькими исследователями: Холмом и Клеппой, а позднее Брауном [22] и Ховисом [52]. Как уже упоминалось, определение занятости позиций с помощью методов, изложенных в предыдущем разделе, недостаточно точно для корректного термодинамического анализа. Примеры таких расчетов и влияние на их результаты неопределенности, связанной с занятостью позиций алюминием, были даны Ховисом [52].

Для твердых растворов плагиоклазов можно рассчитать идеальную конфигурационную энтропию смешения, которая может быть близкой к истинной энтропии смешения при высоких температурах ($\sim 800^\circ\text{C}$). В плагиоклазах, однако, смешение означает обмен CaAl и NaSi и необходимо учитывать вклад в энтропию смешения одновременно по двум парам: по Na—Ca и по Si—Al. Поэтому для конфигурационной энтропии плагиоклазов имеем

$$S^{IM} = -R \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} - 4 \cdot R \left\{ \frac{(2-x)}{4} \ln \frac{(2-x)}{4} + \frac{(2+x)}{4} \ln \frac{(2+x)}{4} \right\}, \quad (X.7)$$

где x — мольная доля Na/(Na + Ca). Можно отметить, что $(1-x)$ — это Ca/(Na + Ca), а величины $(2-x)/4$ и $(2+x)/4$ означают занятость позиции соответственно алюминием и кремнием. Члены в первых скобках относятся к смешению Al и Si, а во вторых скобках — к смешению Na и Ca. Важно подчеркнуть, что мы определяем мольную долю x как Na/(Na + Ca), а не Ab/(Ab + An). Последнее означало бы, что мы рассматриваем смешение молекул альбита и аноргита, а энтропия смешения в молекулярной модели отличается от таковой в ионной модели.

В первом случае не существует отдельного энтропийного вклада от смещения Al-Si, потому что такое смешение уже входит в молекулярный обмен.

Для разупорядоченных плагиоклазов с равным количеством ионов Na и Ca ($x = 0,5$) имеем

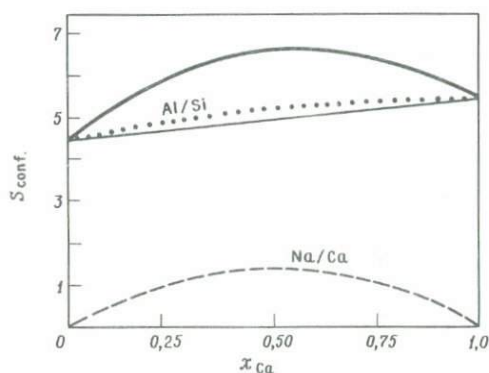
$$S^{IM} = -R(1/2 \ln 1/2 + 1/2 \ln 1/2) - 4R(3/8 \ln 3/8 + 5/8 \ln 5/8) \\ = 6,64 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}),$$

что близко к расчетам Брауна [22] с той лишь разницей, что здесь мольная доля x определяется по ионам, а не по молекулам Ab и An. Идеальная конфигурационная энтропия неупорядоченных чистых конечных членов Ab и An выразится следующим образом:

$$S^{IM}(\text{Ab}) = -4R(1/4 \ln 1/4 + 3/4 \ln 3/4) = 4,47 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}),$$

$$S^{IM}(\text{An}) = -4R(1/2 \ln 1/2 + 1/2 \ln 1/2) = 5,52 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

Изменение общей энтропии в разупорядоченном растворе плагиоклаза показано на фиг. 52. Показаны также вклады в общую энтропию от



Фиг. 52. Идеальная конфигурационная энтропия в плагиоклазе. Сплошной линией показана общая энтропия, а пунктирная и точечная линии показывают вклады переменных отношений Al/Si и Na/Ca соответственно. По Брауну [22], с изменениями.

смешения пар Na-Ca и Al-Si. Эта диаграмма заимствована у Брауна [22], но в отличие от последнего мольные доли здесь выражены в ионной форме.

4. Термодинамические функции смешения в бинарных полевых шпатах

А. Моноклинные щелочные полевые шпаты. Крупный вклад в изучение термодинамических свойств щелочных полевых шпатов сделан Томпсоном и Вальдбаумом [133, 134, 135, 141]. Их расчеты термодинамических функций смешения основаны на экспериментальных данных Орвилла [92], Лута и Татла [75]. Теория и методы таких расчетов были изложены в гл. VI. Для таких расчетов следует использовать только экспериментальные данные, полученные по таким сосуществующим фазам, которые с уверенностью можно отнести к почти равновесным. Томпсон и Вальдбаум тщательно отбирали свои данные. Однако существуют некоторые трудности: полиморфизм и порядок-беспорядок Al-Si. Причины возникновения этих трудностей изложены ниже.

Рассмотрим два сосуществующих полевых шпата на бинальном сольвусе при данной температуре. Если эти два полевых шпата с компонентами Ab и Or приблизились к равновесию, мы имеем

$$\mu_{Ab-\alpha} = \mu_{Ab-\beta}, \quad (X.8)$$

$$\mu_{Or-\alpha} = \mu_{Or-\beta}, \quad (X.9)$$

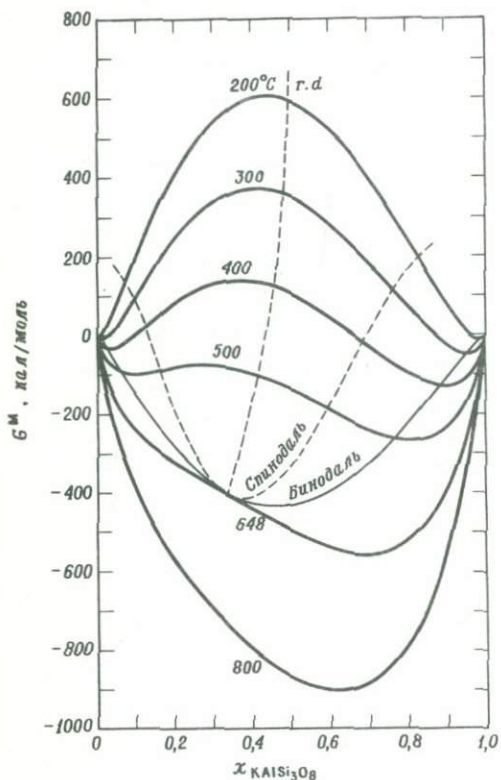
где α — фаза, богатая альбитом, а β — фаза, богатая калишпатом. Далее,

$$\mu_{Ab-\alpha} = \mu_{Ab}^0 + RT \ln a_{Ab-\alpha}, \quad (X.10)$$

$$\mu_{Ab-\beta} = \mu_{Ab}^0 + RT \ln a_{Ab-\beta}, \quad (X.11)$$

где μ_{Ab}^0 — химический потенциал чистого альбита. Предположим теперь, что чистый альбит и чистый калишпат имеют различные структуры при данной температуре. В таком случае структуры α и β , по-видимому, также будут отличаться. Разумеется, было бы ошибочным считать, что триклинный чистый альбит может являться компонентом моноклиновой фазы, богатой калишпатом, поскольку триклинный компонент реально не может присутствовать в такой структуре. Очевидно, что если мы хотим избавиться от таких констант, как μ_{Ab}^0 из выражения (X.8), мы должны выбирать такие α и β , которые подчиняются одному и тому же уравнению состояния. Это было четко сформулировано и обсуждено Томпсоном и Вальдбаумом [134]. Рассуждая аналогичным образом, мы приходим к выводу, что не только структуры, но и характер упорядоченности Al-Si в обеих фазах при данной температуре должен быть также одинаковыми.

К сожалению, наши современные возможности измерения упорядоченности Al-Si в полевых шпатах вынуждают нас считать, что различия в упорядоченности Al-Si моноклинных альбита и калишпата не превышают ошибки измерения занятости позиций алюминием. В экспериментах при высоких температурах (-620°C при $P = 2$ кбар) и твердые



Фиг. 53. Изобарно-политермическая проекция поверхности гиббсовской энергии смешения санидинового раствора при $P = 1$ бар. Кривая пересечения этой поверхности с бинадалью показана тонкой сплошной линией. Спинодальная кривая (пунктирная линия) проходит через точки перегиба на изотермических сечениях этой поверхности. Все составы между бинадалью и спинодалью метастабильны в отношении диффузии. Эталонное состояние — механическая смесь чистых крайних фаз при установленной температуре и $P = 1$ бар. По Вальдбауму и Томпсону [141].

растворы, и чистые конечные члены моноклинны. Томпсон и Вальдбаум предлагают следующее уравнение для молярной избыточной энергии Гиббса:

$$G^{\text{EM}}(P, T) = (6326,7 + 0,0925 P - 4,6321 T) x_{\text{Ab}} x_{\text{Or}}^2 + (7671,8 + 0,1121 P - 3,8565 T) x_{\text{Or}} x_{\text{Ab}}^2, \quad (\text{X.12})$$

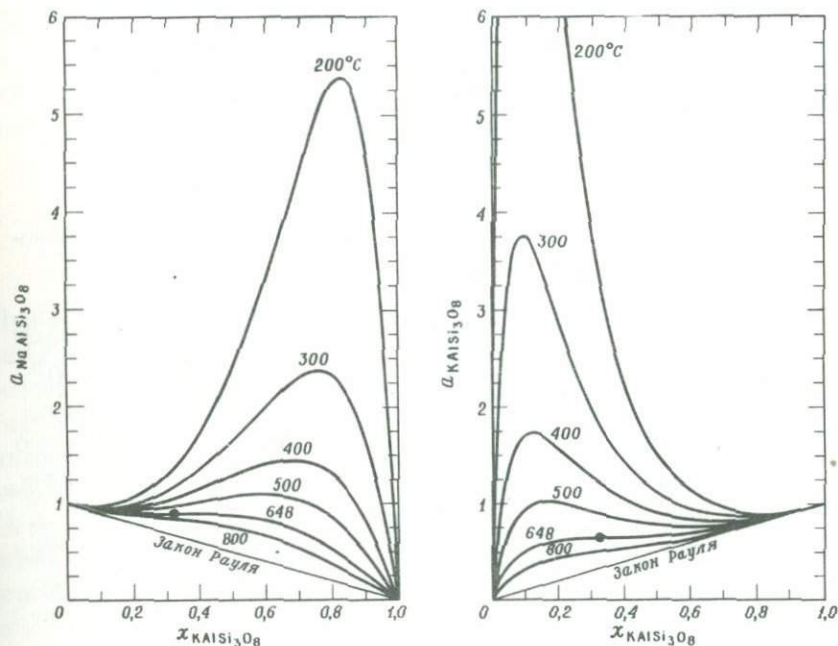
где T — температура в К, а P — давление в барах. Числовые коэффициенты (параметры Маргулеса) подобраны для температурного интервала $500-700^{\circ}\text{C}$ и давлений $2-10$ кбар. Расчеты термодинамических функций смешения на основе этих параметров должны рассматриваться как правильные качественно и близкие к истинным количественно.

Чтобы сохранить единство изложения в этой книге, вместо параметров Маргулеса мы будем продолжать пользоваться параметрами A_0 и A_1 :

$$A_0 = 6999,25 + 0,1023 P - 4,2443 T, \quad (\text{X.13})$$

$$A_1 = 672,55 + 0,0098 P - 0,3878 T. \quad (\text{X.14})$$

Избыточные теплота и энтропия смешения определяется уравнениями (II.25) и (II.24) соответственно. Объем смешения также можно рассчитать по выражению, подобному (II.24), дифференцируя A_0 и A_1 по P , а не по T .



Фиг. 54. Активности $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 в твердых растворах санидина при $P = 1$ бар.

Эталонное состояние — чистые крайние фазы при установленной температуре и $P = 1$ бар. Черными кружками помечены критические точки. По Вальдбауму и Томпсону [141].

Свободная энергия смешения и активность компонентов Ab и Or показаны на фиг. 53 и 54 [141]. Спинодальная кривая проходит через точки перегиба, и все составы между бинодалью и спинодалью мета-

стабильны в отношении диффузии. Критические константы несмесимости для неупорядоченных моноклинных полевых шпатов выражаются соотношением

$$T_c(K) = 921,23 + 13,4607 P_c(Kbar), \quad (X.15)$$

$$x_{or} = 1/3. \quad (X.16)$$

Эти результаты справедливы только для сильно разупорядоченных моноклинных полевых шпатов, а для упорядоченных триклинных бинодальная кривая сольвуса заметно отличается [7]. Критические константы несмесимости для таких полевых шпатов при атмосферном давлении будут

$$T_c = 885 \sim 887^\circ C,$$

$$X_{or} = 0,24 \sim 0,27.$$

Упорядоченные полевые шпаты с составами, лежащими на такой бинодали сольвуса, при высоких температурах метастабильны, поэтому приведенные величины представляют лишь теоретический интерес.

Б. Плаггиоклазы. Недавно Секом [123] были опубликованы данные по сосуществующим тройным полевым шпатам в системе $Ab-An-Or$ в интервале $650-900^\circ C$. Кроме того, Орвилем [93] были изучены составы сосуществующих плаггиоклаза и натрий-кальциевого хлоридного раствора при $700^\circ C$ и $P = 2$ кбар. Нижеследующие построения основаны на их данных.

Рассмотрим следующую реакцию между сосуществующими санидином (s) и плаггиоклазом (pl), полагая, что санидин является бинарным раствором альбита (Ab) и ортоклаза (Or), а плаггиоклаз — бинарным раствором альбита и анортита (An):



где $x_{Ab} = Ab/(Ab + Or)$. Надо отметить, что в отличие от других ионообменных равновесий, например от равновесия между магниезальными и железистыми силикатами, в реакции (a) происходит изменение относительных количеств присутствующих фаз.

При данных P и T

$$\mu_{Ab-s} = \mu_{Ab-pl} \quad (X.17)$$

или

$$\mu_{Ab}^0 + RT \ln a_{Ab-s} = \mu_{Ab}^0 + RT \ln a_{Ab-pl}, \quad (X.18)$$

где μ_{Ab}^0 — химический потенциал чистого альбита. Отсюда получаем уравнение

$$RT \ln \frac{a_{Ab-pl}}{a_{Ab-s}} = RT \ln \frac{x_{Ab-pl} f_{Ab-pl}}{x_{Ab-s} f_{Ab-s}} = 0, \quad (X.19)$$

которое можно переписать в следующей форме (см. гл. V):

$$RT \ln \frac{x_{Ab-pl}}{x_{Ab-s}} = A_{0-s} x_{Or-s}^2 + A_{1-s} (3x_{Ab-s} - x_{Or-s}) x_{Or-s}^2 - A_{0-pl} x_{An-pl}^2 - A_{1-pl} (3x_{Ab-pl} - x_{An-pl}) x_{An-pl}^2. \quad (X.20)$$

Следует подчеркнуть, что оба твердых раствора — и щелочной полевой шпат, и плагиоклаз — приняты бинарными. Если же концентрация An в щелочном полевом шпате и концентрация Or в плагиоклазе значительны, то условия равновесия будут следующими:

$$\begin{aligned} \mu_{Ab-s} &= \mu_{Ab-pl}, \\ \mu_{Or-s} &= \mu_{Or-pl}, \\ \mu_{An-s} &= \mu_{An-pl}. \end{aligned} \quad (X.21)$$

При вычислении коэффициентов активности или избыточной свободной энергии смешения для тройных растворов через мольные доли могут возникать степенные ряды, содержащие до семи или даже девяти констант (см. гл. V). Сек [123] приводит составы сосуществующих тройных щелочных полевых шпатов и плагиоклазов. Однако растворимость анортита в щелочном полевом шпате при 650°C невелика (1,5–2,0%) и ею можно пренебречь. В плагиоклазе же, особенно богатом альбитом, возможна значительная концентрация ортоклазового минала (2,0–9,5%), поэтому для него больше подходит модель тройного раствора. Имеются данные всего лишь по 13 парам сосуществующих полевых шпатов, что требует решения уравнения с 9 неизвестными, следовательно, хорошего решения получить нельзя. Мы можем только рассчитать энергетические константы, относящиеся к бинарным краевым системам альбит — анортит и альбит — ортоклаз.

Данные Сека для температуры 650°C представлены в табл. 13. Мольные доли x_{Ab-pl} и x_{Ab-s} для каждой фазы пересчитываем на бинарный состав. Поскольку концентрация Or в натровом плагиоклазе довольно значительна, мольные доли x_{Pl-Ab} содержат систематическую ошибку. Влияние этой ошибки на расчет активности невозможно оценить без применения тройной модели. Можно, правда, сравнить наши результаты по системе Ab—Or с данными Томпсона и Вальдбаума

Составы сосуществующих полевых шпатов при $P = 1$ кбар и $T = 650^\circ\text{C}$ [123]

Щелочные полевые шпаты			Плагиоклазы		
X_{Ab}	X_{Or}	X_{An}	X_{Ab}	X_{Or}	X_{An}
0,475	0,511	0,015	0,838	0,095	0,067
0,435	0,546	0,020	0,819	0,076	0,105
0,445	0,536	0,020	0,833	0,081	0,086
0,374	0,607	0,020	0,800	0,072	0,129
0,323	0,658	0,020	0,761	0,067	0,172
0,343	0,637	0,020	0,790	0,067	0,143
0,297	0,688	0,015	0,742	0,062	0,196
0,256	0,729	0,015	0,703	0,058	0,240
0,215	0,770	0,015	0,624	0,053	0,323
0,189	0,796	0,015	0,560	0,039	0,402
0,168	0,817	0,015	0,490	0,034	0,476
0,153	0,833	0,015	0,440	0,029	0,531
0,126	0,864	0,015	0,374	0,020	0,607

[134], что даст нам представление о величине ошибки при расчетах по паре плагиоклаз – полевой шпат.

Используя уравнение (X.20), располагаем исходные данные в матричной форме и применяем стандартную программу ЭВМ для матричного решения. Вычисленные таким образом константы A_{0-s} , A_{0-pl} , A_{1-s} и A_{1-pl} для двух полевых шпатов при 650°C приведены в табл. 14. Стандартные статистические ошибки в этих константах незначительны. Можно видеть, что константы A_{0-s} и A_{1-s} хорошо согласуются с определенными Томпсоном и Вальдбаумом [134].

Значения A_0 и A_1 для твердого раствора плагиоклаза можно рассчитать еще одним способом. Орвилем [93] опубликовал данные по составу равновесных продуктов реакции:



Теперь рассмотрим смесимость Ab и An в твердом растворе, а $[\text{CaCl}_2]$ и $[2\text{NaCl}]$ в газовой фазе. Орвилем [93] была показана идеальность газовой фазы хлоридного раствора, следовательно, константой равновесия для реакции (b) будет

$$K_b = \frac{a_{An} x_{\text{NaCl}}^2 a_{\text{SiO}_2}^4}{x_{\text{Ab}}^2 x_{\text{CaCl}_2}} \frac{f_{An}}{f_{\text{Ab}}^2}, \quad (X.22)$$

Параметры раствора A_0 и A_1 для щелочных полевых шпатов и плагиоклазов

	Ab-Or, кал/моль	Ab-An, кал/моль	
A_0	3920	1320	$T = 650^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар;
A_1	657	373	бинарная модель [123]
A_0	3508		Ионный обмен при $T = 650^\circ\text{C}$ и
A_1	675		$P = 1$ кбар [134]
A_0		967	Ионный обмен при
A_1		715	$T = 700^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар [93]

Примечание. Действительная внутренняя ошибка при расчетах A_0 и A_1 неизвестна. Статистические ошибки при определении констант по данным Сека [123] незначительны. Для констант по данным Орвила [93] имеем $A_0 = 967 \pm 87$ и $A_1 = 715 \pm 100$.

где x_{Ab} и x_{An} — мольные доли альбита и анортита в плагиоклазе, а X_{NaCl} и X_{CaCl_2} — атомные отношения $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Cl})$ и $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na})$ в газовой фазе.

В продуктах равновесия всегда присутствует кварц. Полагая $a_{\text{SiO}_2} = 1$ и логарифмируя обе стороны уравнения (X.22), получаем

$$\ln K_b = \ln K_D + \ln \left(\frac{f_{\text{An}}}{f_{\text{Ab}}} \right) - \ln f_{\text{Ab}}, \quad (\text{X.23})$$

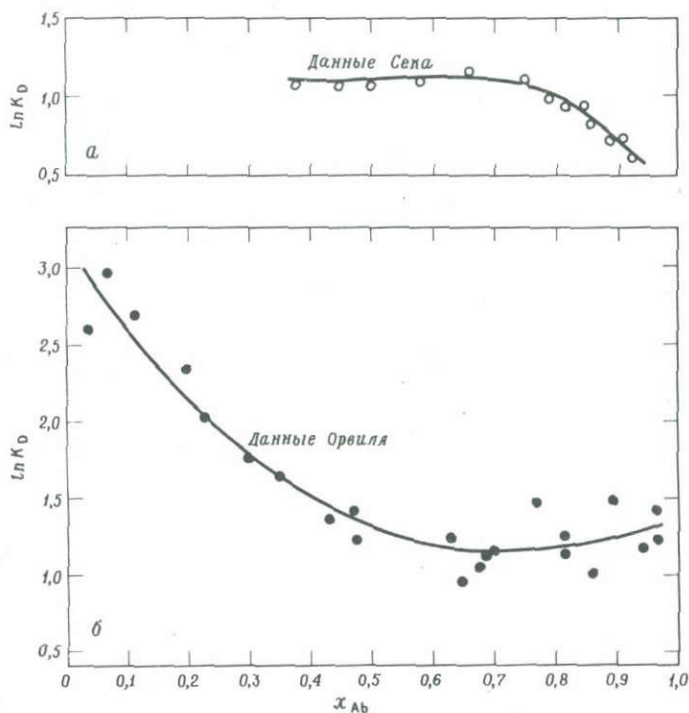
где

$$K_D = \frac{x_{\text{An}} x_{\text{NaCl}}^2}{x_{\text{Ab}}^2 x_{\text{CaCl}_2}}. \quad (\text{X.24})$$

С помощью уравнений (V.3) и (V.4) можно выразить коэффициенты активности через мольные доли, и в результате имеем

$$\begin{aligned} \ln K_b = \ln K_D + \frac{A_0}{RT} (x_{\text{Ab}} - x_{\text{An}} - x_{\text{An}}^2) \\ + \frac{A_1}{RT} (6 x_{\text{Ab}} x_{\text{An}} - 1 + 3 x_{\text{An}}^2 x_{\text{Ab}} - x_{\text{An}}^3). \end{aligned} \quad (\text{X.25})$$

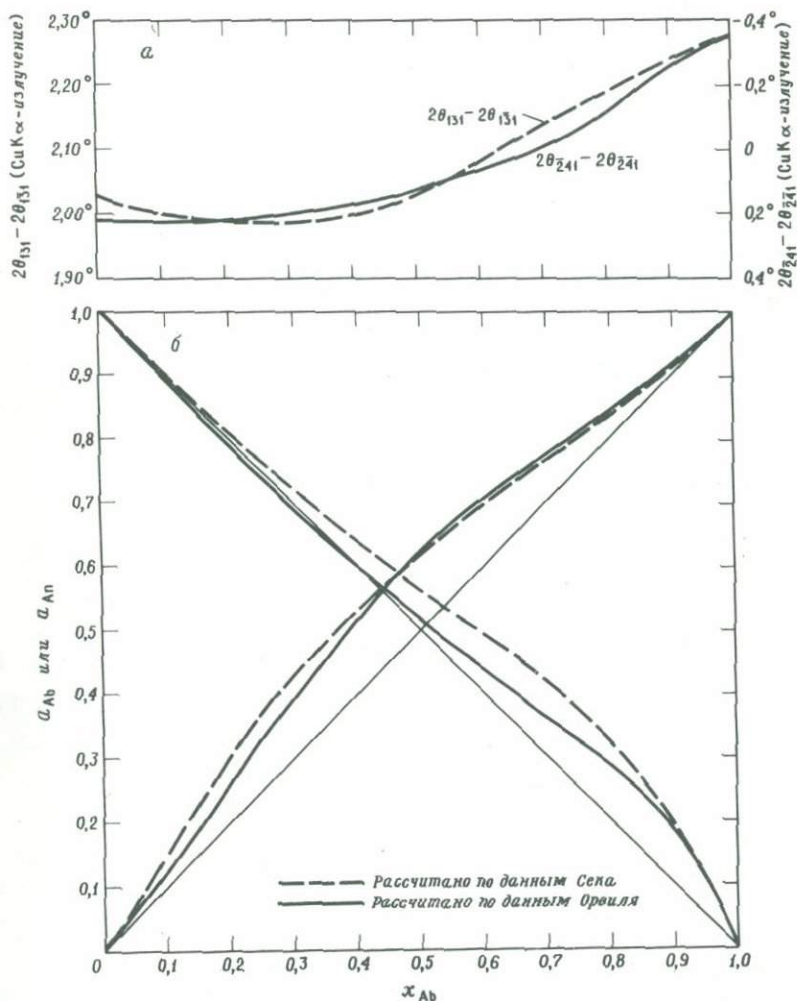
Разложение многовариантной линейной регрессии по способу Диксона [34] на основании данных, подобранных в форме, требуемой уравнением (X.25), дает три члена, один из которых $\ln K_{(b)}$, а остальные два — коэффициенты регрессии — A_0/RT и A_1/RT (табл. 14). Как и в предыдущем случае [34], стандартные ошибки коэффициентов регрессии не перекрывают систематической ошибки. Зависимость между величиной расчетного $\ln K_D$ и мольной долей x_{Ab} показана на фиг. 55.



Фиг. 55. Соотношение между $\ln K_D$ и мольной долей x_{Al} в плагиоклазе. K_D для данных Сека представляет собой $x_{Ab=pl}/x_{Ab-s}$, а для данных Орвиля $x_{An}x_{NaCl}^2/x_{Ab}^2x_{CaCl_2}$. Кривые получены методом наименьших квадратов по уравнению (X.20) для данных Сека и по уравнению (X.25) для данных Орвиля.

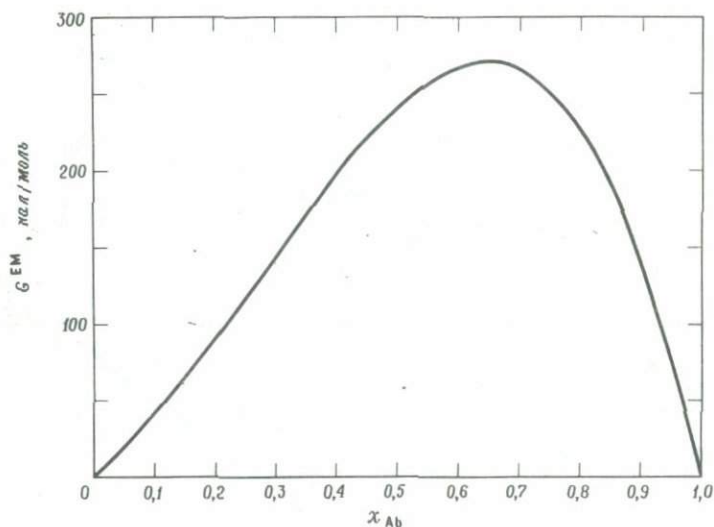
Величины констант A_0 и A_1 для плагиоклазов, полученные по данным Сека, отличаются от таковых, рассчитанных по данным Орвиля, хотя давление и температура при этих исследованиях различались незначительно: 650°C при $P=1$ кбар и 700°C при $P=2$ кбар. Результаты Сека [124] показыва-

ют, что составы при 700°C и 2 кбар и при 685°C и 1 кбар почти эквивалентны. Фиг. 56 показывает соотношения активность – состав в твердом растворе плагиоклаза, рассчитанные по двум наборам исходных данных, приведенным в табл. 14. Причиной различия двух полученных наборов величин A_0 и A_1 может служить то обстоятельство, что полевые шпаты Сека являются тройными растворами.



Ф и г. 56. Соотношения активность – состав в твердом растворе плагиоклаза. Пунктирные линии рассчитаны по данным Сека (650°C , 1 кбар); сплошные линии – по данным Орвилля (700°C , 2 кбар). Параметры ячейки даны для высокого плагиоклаза. Обратите внимание на непрерывное изменение этих параметров в зависимости от состава.

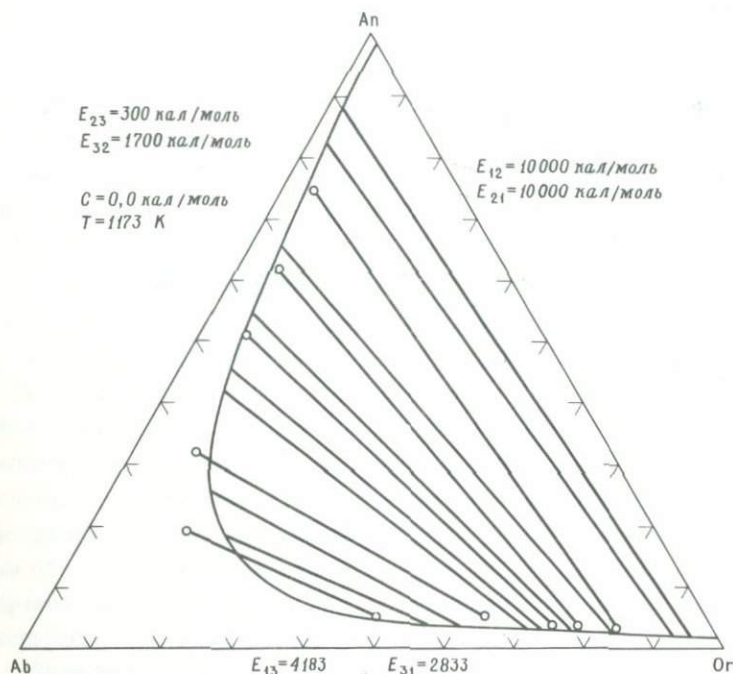
Соотношения активность – состав в обоих случаях показывают, что твердые растворы несколько асимметричны. Другими словами, как показано на фиг. 57, более высокие значения избыточной свободной энергии смешения связаны с основными плагиоклазами. Структурное объяснение этого поведения энергетической функции предложено Саксеной и Риббе [120]. Параметр решетки высокого плагиоклаза по-



Фиг. 57. Избыточная свободная энергия смешения в плагиоклазе при $T = 700^{\circ}\text{C}$ и $P = 2$ кбар.

казывает, что, начиная от чистого альбита с его разупорядоченной ячейкой (7 \AA , $\underline{C}\bar{1}$), происходит совершенно случайное замещение Al на Si вплоть до состава по крайней мере An_{50} [109]. Очевидно, в этом интервале избыточная свободная энергия смешения связана в основном со смешением Na и Ca. В чистом же анортите с его упорядоченной структурой (14 \AA , $\underline{I}\bar{1}$ или $\underline{P}\bar{1}$) замещение Si на Al, весьма вероятно, регулируется правилом "избегания алюминия" [73, 69], происходит в четырех (или восьми) Al-позициях и, возможно, вплоть до состава An_{85} . В интервале от An_{50} до An_{85} замещение носит более сложный характер, поскольку здесь происходит перестройка алюмосиликатного каркаса с размером ячейки 7 \AA в структуру с ячейкой 14 \AA . Всякий высокий плагиоклаз в этом интервале будет обнаруживать разупорядоченность по Al-Si в дальней связи, если брать среднее по четырем T-позициям ячейки 7 \AA $\underline{C}\bar{1}$; однако эта область составов характеризуется увеличением степени упорядоченности в ближней связи вплоть до полного по-

рядка в чистом анортите, где упорядоченности в ближней и дальней связи становятся эквивалентными [127, 110]. Следовательно, в этой области составов мы можем ожидать, что избыточная свободная энергия смешения будет максимальной, как и показывает фиг. 57.



Ф и г. 58. Бинодальная кривая в тройных полевых шпатах.

Кружками помечены составы сосуществующих полевых шпатов при 900°С [123]. Сплошная линия – теоретическая кривая, рассчитанная по показанным на фигуре константам методом проб и ошибок.

В. Тройные полевые шпаты. Как показывают данные Сека [123], при 900°С полевые шпаты представляют собой уже в значительной степени тройной раствор. Эти данные не позволяют, однако, получить параметры тройного раствора методами разложения регрессии, описанными в гл. V. Некоторые полуколичественные сведения о параметрах бинарного раствора анортит – ортоклаз и, следовательно, о природе тройного раствора можно получить согласованием по методу проб и ошибок бинодальной кривой с составом сосуществующих полевых шпатов при 900°С. Примем, что параметры бинарного раствора A_0 и A_1 (и, следовательно, E_{ij}) для бинарных систем альбит – анортит ($E_{23} = 300$,

$E_{32} = 1700$ ккал/моль) и альбит – ортоклаз ($E_{13} = 4183$, $E_{31} = 2833$ ккал/моль) незначительно меняются с температурой, как это было установлено ранее для 650°C (см. табл. 14, следует иметь в виду, что $A_0 = (E_{ij} + E_{ji})/2$ и $A_1 = (E_{ji} - E_{ij})/2$). Используя для 900°C те же константы, что были получены для 650°C , и подбирая методом проб и ошибок константы для бинарной системы анортит – ортоклаз, получаем для 900°C бинодаль, показанную на фиг. 58. Заметно, что вблизи высокого альбита подбор особенно неточен. Попытки подбора констант только для бинарной системы анортит – ортоклаз не дают результатов, лучших, чем показанные на фиг. 58. Из данных Сека также следует, что бинарный раствор анортит – ортоклаз слегка асимметричен. Можно все же предполагать, что этот бинарный раствор тесно приближается к регулярному ($A_0 = W = 10\,000$ ккал/моль).

XI. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ И ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ

Концепция метаморфических фаций родилась из стремления петрологов различить природные минеральные ассоциации, образованные при разных температурах и давлениях. В отдельных случаях в лаборатории удавалось воссоздать физические и химические условия образования горных пород. Однако недостаток соответствующих термодинамических данных по породообразующим минералам затрудняет реалистичную интерпретацию и оценку корректности большинства экспериментов. На современном уровне знаний возможны лишь качественные, иногда полуколичественные оценки температуры и давления, при которых образовалась минеральная ассоциация. Эти оценки основаны на изучении химических реакций, протекающих в твердых растворах и между ними при изменении P и T .

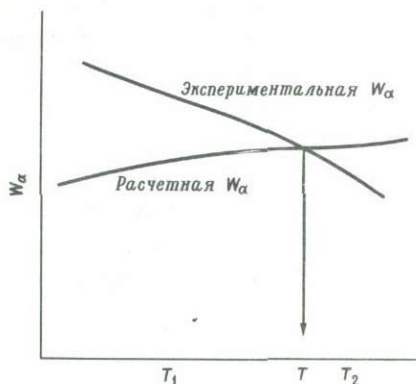
Этот раздел не является обзором методов геотермометрии. Превосходные обзоры этих методов сделаны Ингерсоном [54] и Смитом [126]. Основной предмет этой главы — сосуществующие твердые растворы и их термодинамические функции смешения в зависимости от P и T .

1. Межкристаллические равновесия

А. Распределение компонента между сосуществующими простыми смесями. Допустим, что нам известно распределение компонента A между двумя бинарными фазами $(A,B)M$ и $(A,B)N$ в широком диапазоне составов обеих фаз. Допустим также, что для простой смеси $(A,B)M$ известны соотношения активность — состав при нескольких различных температурах, а для $(A,B)N$ эти соотношения неизвестны. Если форма изотерм распределения (при неизвестной температуре) показывает не очень большую неидеальность $(A,B)N$, то можно принять, что распределение имеет форму

$$\ln K = \ln K_D + \frac{W_\alpha}{RT} (1 - 2x_{Fe^{2+}}) - \frac{W_\beta}{RT} (1 - 2x_{Fe^{2+}}), \quad (XI.1)$$

где K – константа равновесия, K_D – коэффициент распределения, а α и β обозначают соответственно фазы (А,В)М и (А,В)N. Чтобы найти температуру изотермы распределения (полагая, что влияние давления на константу равновесия $K_{(x_{1,1})}$ незначительно), можно обозначить искомую температуру T_1 и решать уравнение (XI.1) методом наименьших квадратов. Затем берутся температуры T_2 , T_3 и т.д., и операции повторяются. На практике пределы температурного интервала $T_1 - T_2$, внутри которого могла лежать реальная температура данного ионообменного равновесия, устанавливаются по геологическим соображениям. Эти расчеты дают набор значений W_α и W_β для температур T_1 и T_2 . Величины W_α при T_1 и T_2 будут отличаться от экспериментальных значений W_α , потому что реальная температура изотермы отличается от принятых T_1 и T_2 . Можно построить графики зависимости расчетных значений W_α и вычисленных по экспериментальным данным от температуры (фиг. 59). Пересечение этих двух линий даст температуру изотермы распределения.

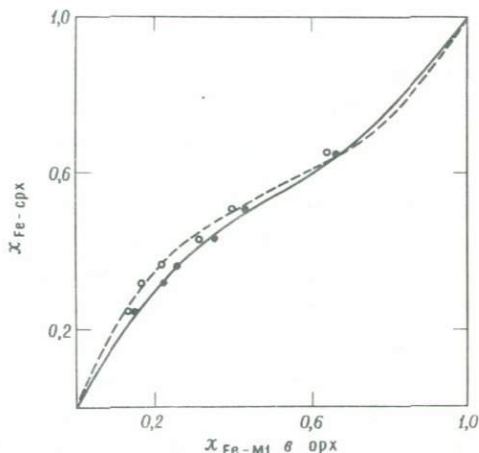


Фиг. 59. Определение температуры кристаллизации.
Объяснение в тексте.

К сожалению, большинство минералов небинарные, а многие из квазибинарных могут быть не строго симметричными простыми смесями. Тем не менее этот метод в некоторых случаях полезен. Рассмотрим для примера распределение Fe^{2+} и Mg между позициями М1 в ортопироксене и клинопироксене, принимая, что в последнем позиции М2 полностью заняты Са. Данные такого распределения для некоторых метаморфических пород гранулитовой фации были представлены в табл. 1 [118]. Данные о занятости позиции М1, соответствующие каждой мольной доле Fe в ортопироксене $X_{Fe^{2+}орх}$ при различных тем-

пературах, можно получить из работы Саксены и Гхозе [119] (гл. VIII). Такие составы приведены в табл. 1 и нанесены на диаграмму против мольной доли $X_{\text{Fe-срх}}$ в клинопироксене на фиг. 60. На этой фигуре светлыми кружками показаны точки распределения, вычисленные при допущении, что температура межкристаллического ионообменного равновесия между позицией М1 в ортопироксене и позицией М1 в клинопироксене была 600°C . Подобным же образом, черные кружки отвечают температуре 700°C . Позиция М1 в ортопироксене является про-

Ф и г. 60. Распределение Fe и Mg между позициями М1 в орто- и клинопироксене. Кривые вычислены методом наименьших квадратов по уравнению (XI.3).



стой смесью Fe и Mg. Принимая, что однопозиционный квазибинарный клинопироксен (вторую позицию М2 занимает Ca) также представляет собой простую смесь, логарифм константы равновесия ионного обмена



можно выразить соотношением

$$\ln K_{\text{XI.2}} = \ln K_{\text{D(XI.2)}} + \frac{W_{\text{M1}}}{RT} (1 - 2x_{\text{Fe-M1}}) - \frac{W_{\text{срх}}}{RT} (1 - 2x_{\text{Fe-срх}}), \quad (\text{XI.3})$$

где K_{D} , как и прежде, $(x_{\text{Fe-M1}} x_{\text{Mg-срх}}) / (x_{\text{Mg-M1}} x_{\text{Fe-срх}})$. На фиг. 60 показаны кривые распределения, полученные подбором наименьших квадратов к данным распределения по уравнению (XI.3):

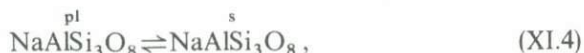
	$K_{\text{XI.2}}$	$W_{\text{срх}}/RT$	W_{M1}/RT
600°C	0,81	0,35	1,01
700°C	0,88	0,58	1,07

Согласно Саксене и Гхозе [119], правильные величины W_{M1}/RT в ортопироксенах при 600 и 700°C равны соответственно 1,38 и 0,99 кал/моль. Разница между этими величинами и расчетными значениями W_{M1}/RT объясняется тем, что в действительности температура кристаллизации отличалась как от 600, так и от 700°C. Графическое определение этой температуры по двум пересекающимся прямым дает цифру 680°C (см. фиг. 59). Одна из этих линий отвечает расчетным, а другая — экспериментальным значениям W_{M1}/RT . Точность этого метода зависит от точности данных о составе, потому что величины W очень чувствительны к любым значительным колебаниям мольных долей. В настоящем случае температуры, вычисленные для метаморфических пироксенов, вполне реальны.

Б. Сосуществующие плагиоклаз и щелочной полевоы шпат. Барт [9,10] обнаружил, что отношение мольной доли альбита в щелочном полево м шпате к мольной доле альбита в плагиоклазе связано линейной зависимостью с обратной абсолютной температурой. Это справедливо в том случае, если смешение миналов альбита с ортоклазом и с анортитом идеально или почти идеально во всей серии составов.

Свойства твердых растворов санидина были изучены Томпсоном и Вальдбаумом [132, 135]. Даже при высоких температурах (973 — 1273 К) эти растворы значительно отклоняются от идеальных смесей. По аналогии ожидается, что и плагиоклазы будут значительно отклоняться от идеальных.

Плагиоклаз и санидин при определенных P и T могут рассматриваться как два тройных раствора с ионообменными реакциями:



Соответствующие константы равновесия:

$$\begin{aligned} K_{\text{XI.4}} &= \frac{a_{\text{Ab-s}}}{a_{\text{Ab-pl}}} \\ &= \frac{x_{\text{Ab-s}} f_{\text{Ab-s}}}{x_{\text{Ab-pl}} f_{\text{Ab-pl}}}, \end{aligned} \quad (\text{XI.7})$$

$$\begin{aligned} K_{\text{XI.5}} &= \frac{a_{\text{Or-s}}}{a_{\text{Or-pl}}} \\ &= \frac{x_{\text{Or-s}} f_{\text{Or-s}}}{x_{\text{Or-pl}} f_{\text{Or-pl}}}, \end{aligned} \quad (\text{XI.8})$$

$$K_{\text{XI.6}} = \frac{a_{\text{An-s}}}{a_{\text{An-pl}}} \quad (\text{XI.9})$$

$$= \frac{x_{\text{An-s}} f_{\text{An-s}}}{x_{\text{An-pl}} f_{\text{An-pl}}},$$

где $x = \text{Ab}/(\text{Ab} + \text{An} + \text{Or})$. Коэффициенты активности f зависят от P и T и соотношения двух других мольных долей. Практически ситуацию можно несколько упростить, приняв санидин и плагиоклаз бинарными растворами. Тогда

$$K_{\text{XI.4}} = \frac{x_{\text{Ab-s}} f_{\text{Ab-s}}}{x_{\text{Ab-pl}} f_{\text{Ab-pl}}},$$

где $x_{\text{Ab-s}} = \text{Ab}/(\text{Ab} + \text{Or})$ в санидине и $x_{\text{Ab-pl}} = \text{Ab}/(\text{Ab} + \text{An})$ в плагиоклазе. Теперь $f_{\text{Ab-s}}$ зависит от P , T и x ; то же для $f_{\text{Ab-pl}}$. Даже при этом упрощении необходимо еще знать соотношения активности – состав для санидинового и плагиоклазового твердых растворов. Для санидиновых растворов такие данные имеются [135], но для твердых растворов плагиоклаза они отрывочны. Выше были рассмотрены только санидин и высокотемпературный плагиоклаз. Термометрия более низкотемпературных областей еще более осложняется структурными изменениями в полевых шпатах в зависимости от T и состава.

Данные Сека [123] по тройным сосуществующим полевым шпатам в интервале условий 500 бар – 1 кбар и 650 – 900°C можно использовать для построения полевошпатового геотермометра путем простого представления данных Сека в виде более удобной диаграммы, как показано ниже. Рассмотрим следующий ионный обмен между сосуществующими полевыми шпатами:



для которого коэффициент распределения равен

$$K_{\text{D(XI.10)}} = \frac{x_{\text{Ab-s}} x_{\text{Or-pl}}}{x_{\text{Ab-pl}} x_{\text{Or-s}}}. \quad (\text{XI.11})$$

Этот коэффициент распределения изменяется в зависимости от температуры, давления и мольных долей компонентов; функциональная зависимость K_{D} от температуры и состава известна из данных Сека. Значит, эти данные можно представить, как показано на фиг. 61, в виде диаграммы в координатах $\ln K_{\text{D(XI.10)}} - x_{\text{An-pl}}$. По оси абсцисс можно также откладывать x_{Ab} или x_{Or} в плагиоклазе или санидине.

Изотермы задаются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}
 -\ln K_D \text{ при } 650^\circ \text{ C} &= -1,40393 - 15,2168 x_{\text{An-pl}} \\
 &\quad + 33,3632 x_{\text{An-pl}}^2 - 29,0077 x_{\text{An-pl}}^3, \\
 -\ln K_D \text{ при } 750^\circ \text{ C} &= 0,201974 - 18,8000 x_{\text{An-pl}} \\
 &\quad + 29,3212 x_{\text{An-pl}}^2 - 15,8911 x_{\text{An-pl}}^3, \\
 -\ln K_D \text{ при } 825^\circ \text{ C} &= 0,721593 - 20,6703 x_{\text{An-pl}} \\
 &\quad + 36,0606 x_{\text{An-pl}}^2 - 22,5520 x_{\text{An-pl}}^3, \\
 -\ln K_D \text{ при } 900^\circ \text{ C} &= 1,39942 - 21,7623 x_{\text{An-pl}} \\
 &\quad + 35,7960 x_{\text{An-pl}}^2 - 20,2737 x_{\text{An-pl}}^3.
 \end{aligned} \tag{XI.12}$$

Поправки на разницу в давлении (500 бар при 900°C и 1 кбар при других температурах) не вводились. Две первые константы уравнения (XI.12) систематически изменяются с температурой по следующим соотношениям:

$$\left. \begin{aligned}
 \text{первая константа} &= -22,794596 + 0,048880 T - 0,0000245 T^2, \\
 \text{вторая константа} &= 39,937800 - 0,1271953 T - 10,0000651 T^2
 \end{aligned} \right\} \tag{XI.13}$$

К сожалению, третья и четвертая константы не меняются систематически с температурой. Линейные соотношения между температурой и двумя последними константами, определенные методом наименьших квадратов, выражаются следующим образом:

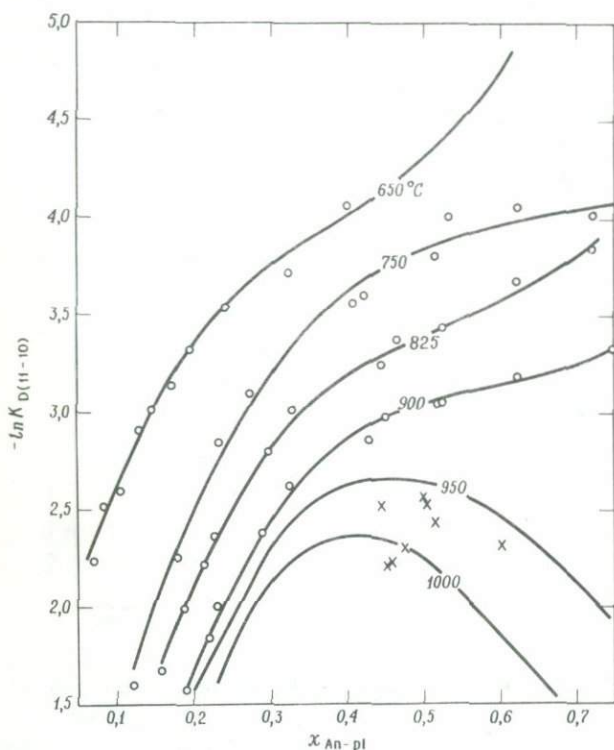
$$\left. \begin{aligned}
 \text{третья константа} &= 21,4761 + 0,0155618 T, \\
 \text{четвертая константа} &= -42,7006 + 0,026585 T
 \end{aligned} \right\} \tag{XI.14}$$

Экстраполяцией можно получить изотермы и других температур, как показано на фиг. 61. Эту диаграмму можно использовать для нахождения температуры кристаллизации сосуществующих полевых шпатов ($P \sim 0,5 - 1$ кбар). По-видимому, возможно построить подобные диаграммы температура – состав и для других давлений, используя данные Сека [124] о влиянии давления на тройной полевошпатовый сольвус. Фиг. 61 показывает определение температуры сосуществующих полевых шпатов острова Искья [99]. Эти температуры, 950 – 1000°C, возможно, несколько завышены.

В. Распределение Fe и Mg в сосуществующих минералах. Применение коэффициентов распределения компонентов между двумя многокомпонентными минералами для решения проблем петрогенезиса

очень ограничено. Рассмотрим, например, распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} между сосуществующими гранатом и биотитом. Это распределение зависит от P , T и концентраций Mn , Ca в гранате и Al^{3+} , Fe^{3+} и Ti в биотите [3, 62, 115, 125].

К счастью, пара гранат – биотит привлекала внимание многих исследователей, и в литературе имеется несколько химических анализов. Поэтому можно повысить точность определений по K_D , исследуя



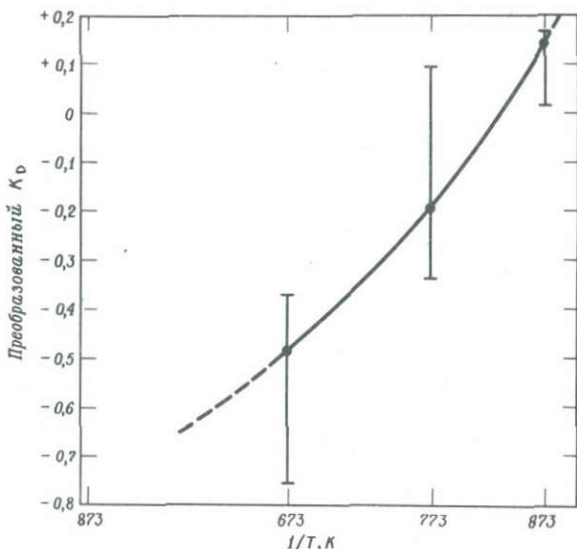
Ф и г. 61. Геотермометр, основанный на данных Сека [123] о составе сосуществующих полевых шпатов при 650–900°C.

Кривые вычислены методом наименьших квадратов по уравнениям (XI.12) – (XI.14). Крестиками помечены составы лав острова Искья [99].

его концентрационную зависимость методом многовариантного статистического анализа. Принимая в расчет лишь главные компоненты, Саксена [117] получил следующие преобразованные коэффициенты распределения:

$$\begin{aligned}
 \text{преобразованный } K_D = & 0,5013 K_D - 0,4420 x_{\text{Fe-gar}} \\
 & + 0,1506 x_{\text{Fe-bi}} - 0,3474 x_{\text{Mn-gar}} \\
 & + 0,0865 x_{\text{Ca-gar}} - 0,0333 x_{\text{Al(IV)-bi}} - 0,3165 x_{\text{Al(VI)-bi}} \\
 & + 0,5488 x_{\text{Ti-bi}}
 \end{aligned} \tag{XI.15}$$

где $x_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$, $K_D = x_{\text{Fe-bi}} x_{\text{Mg-gar}} / x_{\text{Fe-gar}} x_{\text{Mg-bi}}$, а другие x представляют ионы, рассчитанные на 12 кислорода для граната и на 22 кислорода для биотита. Систематическое изменение преобразованного K_D с температурой можно показать на геологическом материале. Фиг. 62 показывает использование такого преобразованного K_D



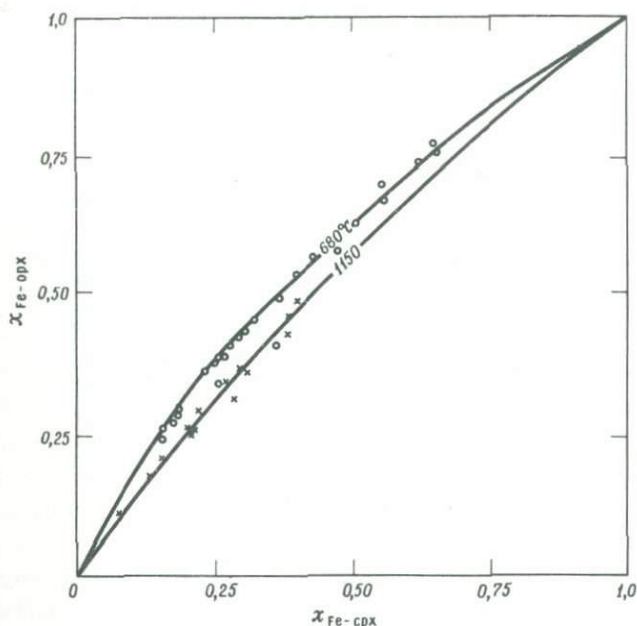
Ф и г. 62. Приблизительное определение температуры кристаллизации по распределению Mg и Fe^{2+} между гранатом и биотитом.

Вертикальными отрезками показан разброс значений "преобразованного K_D " из пород одной ступени метаморфизма.

для определения температуры кристаллизации пород, содержащих гранат и биотит; Деннен, Блэкбёрн и Кесада [32] получили для некоторых гнейсов серии Гренвилл среднюю температуру 923 К, что хорошо согласуется с их же независимым определением, основанным на измерении концентрации Al^{3+} в кварце. Некоторые гранаты, особенно из метаморфических пород низких ступеней, могут представлять собой зональные образцы. Следовательно, имеется возможность повысить точность преобразованного K_D как индикатора температуры. При этом

принимается, что колебания давления в пределах от 4 до 8 кбар не вызывают значительных изменений K_D и других обменных соотношений.

Распределение Fe и Mg между сосуществующими ортопироксеном и клинопироксеном было изучено несколькими исследователями; затем Крец [63, 64] показал, что распределение в сосуществующих парах из изверженных пород существенно отличается от такового для



Ф и г. 63. Распределение Fe и Mg между орто- и клинопироксеном. Светлые кружки относятся к метаморфическим породам; крестики — к изверженным. Данные для расчета изотермы 680°C для клинопироксенов получены из соотношения активность — состав (см. текст), а для ортопироксенов рассчитаны по аналитическим выражениям из гл. VIII; $K = 0,61$; изотерма 1150°C рассчитана по модели идеального раствора с $K = 0,73$. По данным Креца [64].

аналогичных пар из метаморфических пород. Фиг. 63 показывает распределение по Крецу [64] и две изотермы, соответствующие метаморфическим (680°C) и изверженным ($\sim 1150^{\circ}\text{C}$) породам. Изотерма для метаморфических пород проведена с использованием соотношений активность — состав [119] при допущении, что Са-пироксены являются простой смесью ($W_{\text{српх}}/RT = 0,54$, [118]). Изотерма для изверженных пироксенов принята идеальной. Расхождение этих изотерм,

хотя и отчетливое, но все же незначительное, указывает на слабую температурную зависимость константы равновесия обмена Fe — Mg. Более того, по мере роста температуры концентрация Ca в пироксенах обоих типов изменяется, что должно влиять на энергетические свойства кристаллов. Следовательно, пока не определены термодинамические свойства тройных растворов пироксена, из этого распределения нельзя получить количественные данные.

Распределение Fe и Mg между сосуществующими гранатом и Ca-пироксеном было изучено Банно [8] и Саксеней [114, 117]. На фиг. 64 представлены некоторые данные Саксеней о распределении в ионном обмене:

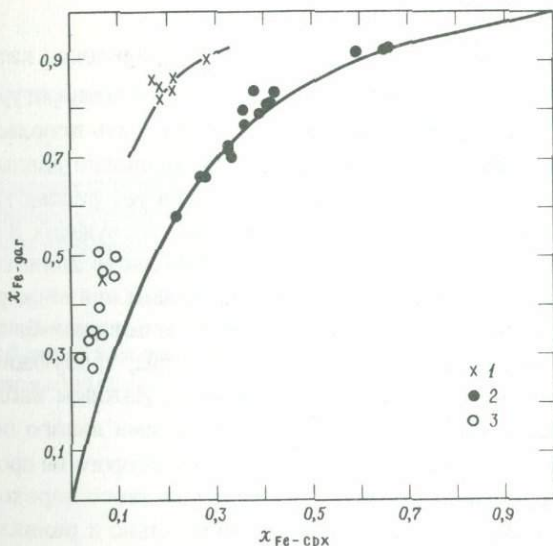


Существует несколько проблем, связанных с использованием коэффициента распределения $K_{D(\text{XI.16})} = (x_{\text{Mg-gar}} \cdot x_{\text{Fe-cpx}}) / (x_{\text{Fe-gar}} \cdot x_{\text{Mg-cpx}})$ в качестве индикатора P и T . Во-первых, гранаты содержат по крайней мере четыре главных компонента Fe, Mg, Ca и Mn. Изменения в содержании Ca и Mn существенно влияют на энергетические свойства раствора, которые, возможно, несколько зависят и от отношения Fe/Mg. Во-вторых, клинопироксены многих метаморфических пород, таких, как некоторые эклогиты и глаукофановые сланцы, содержат значительную примесь жадеитовой молекулы. В-третьих, невозможно точно установить зависимость коэффициентов распределения от давления, поскольку неизвестны объемы смешения граната и клинопироксена. По этим причинам количественное использование коэффициентов распределения невозможно, лишь в некоторых случаях удастся приблизительно определить условия P и T . Например, Банно [8] использовал $K_{D(\text{XI.16})}$ для классификации различных эклогитов и обнаружил, что эти коэффициенты для низкотемпературных эклогитов Калифорнии, эклогитов амфиболитовой фации Норвегии и эклогитов из кимберлитов Роберт-Виктор-Майн соответственно равны 0,044, 0,11 и 0,28. Эмпирически установлены следующие закономерности в соотношении между K_D , P , T и составом [8, 117]:

- (1) $K_{D(\text{XI.16})}$ понижается с увеличением давления;
- (2) $K_{D(\text{XI.16})}$ повышается с увеличением температуры;
- (3) $K_{D(\text{XI.16})}$ сильно зависит от содержания Mn и Ca в гранате.

Влияние изменений отношения Fe/Mg в обоих минералах неизвестно, но, видимо, невелико.

Влияние примеси жадеитового компонента на коэффициент распределения также неизвестно. Нужно, однако, отметить, что все эти неопределенности, существенные для количественных расчетов, не препятствуют качественным оценкам P и T для пород, образовавшихся в существенно различных физических условиях, как, например, глаукофановые сланцы и породы гранулитовой фации.



Ф и г. 64. Распределение Fe и Mg между гранатом и клинопироксеном. При расчете кривых Mg-Fe-гранат и клинопироксен приняты за идеальные растворы. 1 - глаукофановые сланцы; 2 - гранулитовая фация; 3 - гросспидиты.

Г. Распределение других элементов. Экспериментальные данные Баддингтона и Линдслея по составу сосуществующих железо-титановых окислов можно использовать для расчета температур и фугитивностей кислорода в оксидном равновесии.

Можно ожидать, что распределение некоторых примесей и микропримесей между сосуществующими фазами может быть особенно полезно в качестве индикатора P и T . Определение концентраций таких компонентов сопряжено с большими ошибками. Необходимы точные данные по распределению таких элементов, как Ni, V, Co и Ba, между сосуществующими минеральными фазами горных пород или экспериментальных ассоциаций. Интересная работа по использованию распределения Fe, Mg и Co между сосуществующими оливином

и ортопироксеном для определения P и T образования кимберлитов Южной Африки и лерцолитов Ишиномегата была выполнена Мацумото [77].

Стормером и Кармишелем [130], а затем и Экстрёмом [35] была рассмотрена возможность использования распределения фтора между сосуществующими фазами в качестве индикатора P и T .

2. Порядок-беспорядок

А. Железо-магнезиальные силикаты. Распределение катионов по неэквивалентным структурным позициям зависит от температуры образования и состава пород и в некоторых случаях может быть использовано для воссоздания их термической истории. Использование данных внутрикристаллического распределения, однако, требует рассмотрения некоторых дополнительных обстоятельств, отсутствующих в межкристаллических процессах. Одним из таких обстоятельств является скорость ионного обмена, которая значительно выше, чем при межкристаллическом ионном обмене. Кроме того, процессы порядка-беспорядка могут иметь некоторые потенциальные барьеры, требующие иногда для их преодоления очень высокой активации. Важным наблюдением Вирго и Хафнера [138] является обнаружение ими явного порога или области перехода на температурной шкале, ниже которого не происходит упорядочения или разупорядочения. Температура этого перехода для ортопироксенов была установлена приблизительно и равнялась 750 К. Выше этой температуры, для того чтобы началась диффузия в направлении разупорядочения, требуется энергия активации порядка 20 ккал [138]. Ниже этой температуры энергия активации должна быть очень высокой. Это согласуется с измерениями порядка-беспорядка в метаморфических пироксенах, которые остывали медленно в масштабе геологического времени. Величины K_D для распределения Fe^{2+} и Mg^{2+} между позициями M_1 и M_2 в метаморфических ортопироксенах показаны на фиг. 65. Можно видеть, что нет ортопироксенов, показывающих степень упорядоченности, отвечающую температуре ниже 723 К. Способность кристаллов достигать и сохранять равновесное распределение катионов при различных температурах схематически показана на фиг. 66. Ионнообменное равновесие между двумя кристаллами может устанавливаться и сохраняться при любой температуре в процессах кристаллизации и рекристаллизации. Такие температуры отражают последние стадии магматического или метаморфического процессов, при которых были образованы новые кристаллы. Межкристаллическое равновесие между двумя пироксенами, установившееся в

интрузивных норитах при температурах солидуса, не изменяется при медленном охлаждении и остается зафиксированным, если не происходит полная рекристаллизация в условия гранулитовой фации, когда нориты могут быть метаморфизованы в чарнокиты. Сплошная линия (а) на фиг. 66 показывает, что межкристаллическое равновесие может быть достигнуто и сохранено при всех температурах. Наоборот, вну-

ф и г. 65. Определение температуры ионообменного равновесия между позициями в природных ортопироксенах.

Температура 450°C является, по-видимому, точкой перехода, ниже которой вследствие потенциального барьера упорядочение не происходит.



трикристаллический обмен является быстрым процессом, и, следовательно, внутрикристаллическое равновесие в фазе, кристаллизующейся в интрузивной породе при температуре солидуса, при медленном охлаждении непрерывно изменяет занятость позиций, пока температура не упадет ниже пороговой, или температуры перехода [$T_{\text{Tг}}$, линия (b)]. Подобным же образом в метаморфических породах, линия (c), при охлаждении будет непрерывно происходить ионный обмен вплоть до температуры перехода. Если порода формируется путем рекристаллизации ниже температуры $T_{\text{Tг}}$, внутрикристаллическое равновесие при дальнейшем охлаждении будет сохраняться неизменным из-за высокой энергии активации, необходимой для процессов упорядочения ниже $T_{\text{Tг}}$. В вулканических породах вследствие быстро-

го охлаждения внутрикристаллическое равновесие может фиксироваться несколько ниже действительной температуры кристаллизации фаз.



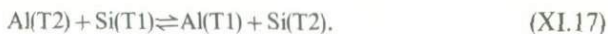
Ф и г. 66. Возможность достижения и сохранения равновесного распределения в кристаллах [86а].

Сплошными линиями показаны температурные пределы, в которых такое равновесие легко достигается и сохраняется в различных материалах. Пунктирные линии показывают температурные интервалы, в которых такая возможность сильно затруднена.

Б. Порядок-беспорядок Fe — Mg в ортопироксене. Изотермы, изображенные на фиг. 35 (гл. VIII), можно использовать для определения температуры внутрикристаллического ионообменного равновесия в ортопироксене. Фиг. 67 может служить геотермометром, она составлена по тем же исходным данным, что и фиг. 35, с экстраполяцией до других температур. Из предыдущего раздела ясно, что при температурах, определенных по этому графику, прекращается ионообменная реакция. Для метаморфогенных пироксенов она будет лежать близ температуры перехода, но для вулканических пород и некоторых закаленных метеоритов определенные таким способом температуры будут близки к температурам кристаллизации.

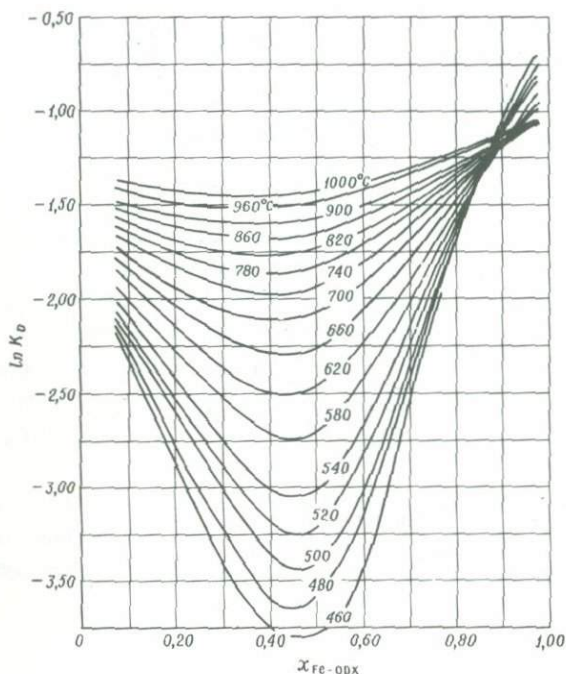
В. Порядок-беспорядок в полевых шпатах. Ионный обмен алюминием и кремнием между позициями T1 и T2 в моноклинном поле-

в том шпате можно записать так:



Коэффициент распределения для этой реакции

$$K_{D(\text{XI.17})} = \frac{x_{\text{Al-T1}} x_{\text{Si-T2}}}{x_{\text{Al-T2}} x_{\text{Si-T1}}}. \quad (\text{XI.18})$$



Ф и г. 67. Определение температуры межпозиционного ионообменного равновесия в ортопироксене.

$K_D = (x_{\text{Fe-M1}} \cdot x_{\text{Mg-M2}}) / (x_{\text{Mg-M1}} \cdot x_{\text{Fe-M2}})$. Для некоторых быстро закаленных пород, например для метеоритов и вулканитов, температуры, установленные этим методом, близки к реальным температурам образования.

Следуя Томпсону [132], параметр упорядоченности дальней связи в прошлой главе был определен как

$$Z = 2(x_{\text{Al-T1}} - x_{\text{Al-T2}}).$$

Поскольку этот параметр можно рассчитать непосредственно из параметров решетки, можно выразить K_D (XI.17) через Z следующим

образом:

$$K_{D(XI.17)} = \frac{(1+Z)(3+Z)}{(1-Z)(3-Z)}. \quad (XI.19)$$

Для идеального ортоклаза ($KAlSi_3O_8$) можно записать

$$-RT \ln K_{D(XI.17)} = \Delta G^0, \quad (XI.20)$$

где ΔG^0 — разница в энергиях смешения двух стандартных состояний, в одном из которых $x_{Al-T1} = 0,75$, а в другом $x_{Al-T2} = 0,75$. Эти величины занятости позиций отвечают $Z = 1$ и $Z = -1$ соответственно. Уравнения, выражающие ΔG^0 через энергии смешения полевого шпата в двух состояниях, выведены Томпсоном [132], а ΔH^0 и ΔS^0 вычислены Ховисом [52]. К сожалению, эти величины зависят от параметра упорядоченности Z , который нельзя определить точно. Ховис определил пределы для ΔS^0 от $-3,80$ до $-2,76$ кал/град·моль и для ΔH^0 от -6071 до -3736 кал/моль в зависимости от того, каким образом Z вычислялся из параметров решетки; при этом принималось, что наиболее разупорядоченный санидин отвечает температуре равновесия 1052°C . Со всеми этими допущениями расчет температуры равновесия для адуляра (Спенсер В, $Z = 0,56$) с помощью уравнения (XI.20) дает температуры между 512 (при $\Delta S^0 = -3,80$) и 165°C (при $\Delta S^0 = -2,76$) [52].

Хотя приведенные результаты очень приблизительные, этот метод определенно перспективен. Надо отметить, что значительная часть неопределенности в установлении температуры связана с неопределенностью величины Z .

3. Другие геотермометры

Многие твердые растворы обнаруживают несмесимость ниже некоторой критической температуры. Это обстоятельство можно иногда использовать в качестве индикатора P и T . Ниже определенной критической температуры плагиоклазы состава $An_2 - An_{18}$ распадаются на две фазы с составами An_{0-1} и An_{25-28} . Эта критическая температура не определена, но, по-видимому, лежит ниже 873 K , что может быть температурой упорядочения $Al - Si$ в плагиоклазе [20, 21, 105, 106]. Экспериментальное определение сольвуса перистерита может оказаться очень полезным для установления температуры кристаллизации. Кроуфорд [30] выполнил интересное исследование состава плагиоклазов в породах различной степени метаморфиз-

ма. Такие исследования могут использоваться при попытках экспериментального определения сольвуса перистерита.

Субсолидусные концентрационные соотношения между такими сосуществующими фазами, как кальцит – доломит [42], энстатит – диопсид и форстерит – монтичеллит [142], также могут быть использованы для определения температур. Было бы интересно также рассмотреть несмесимость в некоторых других твердых растворах, как, например, в магнетите [111], с целью возможного их использования в качестве индикаторов P и T в природных ассоциациях.

Приложение

МАШИННЫЕ ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Большинство важнейших породообразующих минералов представляет собой твердые растворы двух или более компонентов. Минералоги и петрологи должны хорошо знать термодинамические свойства таких соединений. Вследствие скудности экспериментальных данных о силикатных растворах количественные расчеты для многих важных минералов в настоящее время невозможны. Однако полуколичественные данные, получаемые из фазовых диаграмм и при исследовании природных минеральных ассоциаций, часто помогают лучше осмыслить экспериментальные результаты и природные образования. Описанные здесь программы пригодны для различных расчетов термодинамических функций смешения и соотношений активность — состав в минералах. Эти программы могут быть особенно полезны для студентов-выпускников, желающих самостоятельно лучше познакомиться с термодинамическим поведением растворов, решая на ЭВМ различные реальные или гипотетические задачи. Используемые здесь термодинамические уравнения заимствованы из работ Гуттенхейма [48, 49], Пригожина и Дефая [98] и Кинга [57].

Символы и обозначения, использованные здесь, несколько отличаются от применявшихся в остальной части книги и объяснены в соответствующих местах. Номера уравнений, совпадающих с приведенными в книге, даны в квадратных скобках.

1. Программа БЕТА

А. Назначение

Эту программу можно использовать для решения уравнения

$$\begin{aligned} \ln x_{1A} + \frac{zq_1}{2} \ln \left[1 + \frac{\varphi_{2A}(\beta - 1)}{\varphi_{1A}(\beta + 1)} \right] \\ = \ln x_{1B} + \frac{zq_1}{2} \ln \left[1 + \frac{\varphi_{2B}(\beta' - 1)}{\varphi_{1B}(\beta' + 1)} \right], \end{aligned} \quad (1) \text{ [VI,12]}$$

где x_{1A} и x_{1B} — мольные доли компонента 1 в сосуществующих фазах А и В; φ_1 и φ_2 — контактные доли, определяемые из соотношений

$$\varphi_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad \varphi_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}. \quad (2) \text{ [II.18]}$$

Величины β и β' , относящиеся соответственно к фазам А и В, определяются уравнением

$$\beta = \{1 + 4\varphi_1 \varphi_2 [\exp(2W/zRT) - 1]\}^{1/2} \quad (3) \text{ [II.11]}$$

Контактные факторы q_1 и q_2 для таких близких по свойствам компонентов, как Fe^{2+} и Mg^{2+} , могут быть приняты за единицу. Гуггенхейм [48] рассматривал zq_1 как число позиций, окружающих одну молекулу компонента 1.

Обозначения x_{1A} и x_{1B} относятся к $x_{A-\alpha}$ и $x_{B-\alpha}$, а x_{2A} и x_{2B} — соответственно к $x_{A-\beta}$ и $x_{B-\beta}$ в уравнении [VI.12].

Б. Числовой метод

Пусть $y = 2WzRT$, тогда

$$f(y) = \frac{zq_1}{2} \ln \left[\frac{(\beta'(y) + 1)(\beta(y) + 1 - 2\varphi_{2A})}{(\beta(y) + 1)(\beta'(y) + 1 - 2\varphi_{2B})} \right] + \ln \left(\frac{x_{1A}}{x_{1B}} \right) + \frac{zq_1}{2} \ln \left(\frac{\varphi_{1B}}{\varphi_{1A}} \right). \quad (4)$$

Задача нахождения y^* , удовлетворяющего уравнению (1), сводится к задаче нахождения такого y^* , чтобы в уравнении (4) $f(y^*) = 0$.

Метод решения состоит в приближении функции к нулю, задаются значения y^* выше и ниже y_1 и y_2 , так что после i -го повторения

$$|y_1^{(i)} - y_2^{(i)}| = (y_1^{(0)} - y_2^{(0)})/2^i,$$

где $y_1^{(0)}$ и $y_2^{(0)}$ — первоначальные значения, введенные в программу. Допускаем, что

$$y_1^{(i)} \leq y^* \leq y_2^{(i)}$$

эквивалентно допущению

$$f(y_1^{(i)}) f(y_2^{(i)}) \leq 0;$$

$y^{*(0)}$ имеет первоначальное значение

$$(y_1^{(0)} + y_2^{(0)})/2.$$

При каждом повторении вычисляется $f(y^{*(i)})$. Если $|f(y^{*(i)})| < \epsilon$ (в этой программе $\epsilon = 10^{-4}$), то ноль считается найденным при $y^* = y^{*(i)}$; кроме того, если

$$f(y_k^{(i)}) f(y^{*(i)}) \geq 0,$$

тогда

$$y_k^{(i+1)} = y_k^{(i)}, y_{\text{mod}(k, 2)+1}^{(i+1)} = y^{*(i)} \quad \text{и} \quad y^{*(i+1)} = \frac{y_1^{(i+1)} + y_2^{(i+1)}}{2}$$

для $k = 1$ или 2 . Если только i не превышает заранее определенного максимума, то в этом случае нахождение нуля считается невозможным.

Для каждого набора данных $(z, q_1, q_2, \varphi_{1A}, \varphi_{1B})$ программа печатает следующую информацию: $z, q_1, q_2, \varphi_{1A}, \varphi_{1B}, y^{*(i)}, f(y^{*(i)}), i$, где $y^* = y^{*(i)}$, если найден ноль, или же $y^{*(i)}$ — окончательная оценка значения y^* , если ноль не найден.

Имеются два случая, когда может произойти неудача:

- (1) $f(y_1^{(0)})f(y_2^{(0)}) > 0$, т.е. y_1 и y_2 не ограничивают y^* ;
- (2) разность $y_2^{(0)} - y_1^{(0)}$ была слишком велика. В обоих этих случаях печатается добавочная информация:

(1) $y^{*(i)}, f(y^{*(i)}), \beta(y^{*(i)}), \beta'(y^{*(i)}), e^{y^{*(i)}}$ для каждого принятого значения i .

В. Система обозначений, принятая в программе БЕТА

X1A:	x_{1A}	X2A:	x_{2A}	
X1B:	x_{1B}	X2B:	x_{2B}	
Z:	z			
Q1:	q_1	Q2:	q_2	
P1A:	φ_{1A}	P2A:	φ_{2A}	
P1B:	φ_{1B}	P2B:	φ_{2B}	
Y1:	$y_1^{(0)}$	Y2:	$y_2^{(0)}$	Y3 = $y^{*(0)}$
Y(1):	$y_1^{(i)}$	Y(2):	$y_2^{(i)}$	Y(3) = $y^{*(i)}$
ВЕТА:	$\beta(y)$	ВЕТАР:	$\beta'(y)$	
F:	$f(y)$			
EY:	e^y			
X:	Текущее значение $\beta(y)$			
XP:	Текущее значение $\beta'(y)$			
FY:	Текущее значение $f(y)$			
ITER:	i			

Г. Ввод и вывод по программе БЕТА

Карточка 1: колонки 1 – 5 (правоориентированные) NX : число пар (x_{1A}, x_{1B}) , которое необходимо вычислить по данным z, q_1, q_2 .

Карточка 2: колонки 1 – 5, 6 – 10, ..., 76 – 80 (фиксированная точка формата) (X_{1A}, X_{1B}) до восьми пар на карточку. Формат карточки 2 повторяется до тех пор, пока на них не разместится NX пар значений (X_{1A}, X_{1B}) по восемь на каждой карточке, за исключением, возможно, последней, на которой может быть меньше восьми пар.

Последняя карточка: колонки 1 – 5, 6 – 10, ..., 21 – 25 (фиксированная точка формата) Z, Y_1, Y_2, Q_1, Q_2 соответственно.

Этот комплект карточек составляет колоду. Допускаются составные колоды, в которых одна колода следует за другой.

На фиг. 1 показан образец набора карт для ввода по программе БЕТА, а на фиг. 2 – образец вывода этой программы.

6
 .005 .995 .010 .990 .025 .975 .035 .965 .067 .933 .120 .880
 4.0 0.0 6.0 .95 1.05

Ф и г. 1. Образец ввода программы БЕТА.

Z	X1A	X1B	Y	F(Y)	#	Q1	Q2
4.	0.005	0.995	0.55673E 01	0.38147E-05	15	0.950	1.050
4.	0.010	0.990	0.49726E 01	0.42915E-04	15	0.950	1.050
4.	0.025	0.975	0.42382E 01	-0.44823E-04	14	0.950	1.050
4.	0.035	0.965	0.39869E 01	-0.97275E-04	14	0.950	1.050
4.	0.067	0.933	0.35372E 01	0.87738E-04	14	0.950	1.050
4.	0.120	0.880	0.31802E 01	0.21935E-04	12	0.950	1.050

Ф и г. 2. Образец вывода программы БЕТА.

Д. Текст программы БЕТА

```

C      PROGRAM BETA
C      P.A.COMELLA
C      CDDE 641.1
C      GODDARD SPACE FLIGHT CENTER
C      GREENBELT, MARYLAND 20771
      BETA( EY)=SORT(1.+.4.*X1A*X2A*(EY-1.))
      BETAP( EY)=SORT(1.+.4.*X1B*X2B*(EY-1.))
      F(X,XP)=ALDGL(XP+1.)*(X+1.-2.*P2A)/((X+1.)*(XP+1.-2.*P2B))*Z2
1      +      ALOG(X1A/X1B)+ALOG(P1B/P1A) *Z2
      COMMON STACK(6,21),Y,FY,X,XP,EY,IT,ITER
      INTEGER*4 OUT/6/,IN/5/
      REAL*4 A1(50),B1(50),Y(3),EY(3),X(3),XP(3),FY(3),FYP(3)
100     READ(IN,1,END=1500)NX,(A1(I),B1(I),I=1,NX)
1      FORMAT(I5 / (16F5.0))
      READ(IN,5)Z,Y1,Y2,Q1,Q2
5      FORMAT(16F5.0)
      Y3=.5*(Y1+Y2)
      WRITE(OUT,3)
3      FORMAT('1',T4,'Z',T13,'X1A',T22,'X1B',T40,'Y',T53,'F(Y)',T63,'#',
1      T73,'Q1',T83,'Q2')

```

300	Z2=.5*Z *Q1	00000950
	DO 1200 I=1,NX	00001000
	X1A=A1/J)	00001100
	X1B=B1/I)	00001200
	X2A=1.-X1A	00001300
	X2B=1.-X1B	00001400
	P1A=X1A*Q1/(X1A*Q1+X2A*Q2)	00001410
	P2A=1.-P1A	00001420
	P1B=X1B*Q1/(X1B*Q1+X2B*Q2)	00001430
	P2B=1.-P1B	00001440
	ITER=1	00001500
	IT=0	00001505
	Y(1)=Y1	00001525
	Y(2)=Y2	00001550
	Y(3)=Y3	00001575
	DO 500 J=1,2	00001600
	EY(J)=EXP(Y(J)/Z2)	00001700
	X(J)=BETA(EY(J))	00001800
	XP(J)=BETAP(EY(J))	00001900
	FY(J)=F(X(J),XP(J))	00002000
	IT=IT+1	00002050
	CALL SAVE(J)	00002100
	IF(ABS(FY(J)).LE..0001) GO TO 1000	00002200
500	CONTINUE	00002300
600	IF(ITER.LE.20) GO TO 625	00002350
	WRITE(OUT,4) Z,X1A,X1B,STACK	00002351
4	FORMAT(F4.0,5X,F6.3,5X,F6.3,T94,'NON-CONVERGENCE'/T94,'BETA',	00002352
	1 T105,'BETA-P',T114,'EXP(ZY/(Z*Q1))',T130,'ITER'/	00002353
	2 (31X,2E13.5,30X,3E13.5,15))	00002354
	GO TO 1000	00002355
	1 'X=A-INVERSE*B (LEAST SQUARES COEFFICIENTS'/3D20.8)	00029250
6	FORMAT(T30,'K',T70,'H',T90,'N',T50,'LN(K)'/T20,D20.8,20X,	00032500
	1 2D20.8/T4,'J',T114,'XAB',T35,'XAA',T55,'Y',T75,	00032700
	2 'Y-CALC',T95,'R'/(15,5D20.8))	00032800
625	EY(3)=EXP(Y(3)/Z2)	00002360
	X(3)=BETA(EY(3))	00002365
	XP(3)=BETAP(EY(3))	00002370
	FY(3)=F(X(3),XP(3))	00002380
	IT=IT+1	00002385
	CALL SAVE(J)	00002385
	J=3	00002390
	IF(ABS(FY(J)).LE..0001) GO TO 1000	00002395
	J2=2	00002400
	DO 700 J1=1,2	00002500
	SIGN=FY(J)*FY(J1)	00002600
	IF(SIGN.GT.0.) GO TO 700	00002700
	Y(J2)=Y(J)	00002710
	FY(J2)=FY(J)	00002720
	Y(J)=.5*(Y(J)+Y(J1))	00002730
	ITER=ITER+1	00002740
	GO TO 600	00002750
700	J2=1	00002760
1000	WRITE(OUT,2)Z,X1A,X1B,Y(J),FY(J),ITER,Q1,Q2	00002770
	2 FORMAT(F4.0,5X,F6.3,5X,F6.3,5X,2E13.5,5X,15,2F10.3)	00003300
1200	CONTINUE	00003400
	GO TO 100	00003700
1500	RETURN	00003800
	END	00003900
	SUBROUTINE SAVE(J)	00003905
	COMMON STACK(5,21),ISTACK(21),YSTACK(3,5),IT,ITER	00003910
	DO 100 I=1,5	00003915
	STACK(I,IT)=YSTACK(J,I)	00003920
100	CONTINUE	00003925
	ISTACK(IT)=ITER	00003930
	RETURN	00003935
	END	00003940

0086 CARDS

2. Программа РЕГСОЛ 1

А. Назначение

Эту программу можно использовать для анализа распределения компонентов между двумя бинарными твердыми растворами, для которых принята модель "простой смеси" [49].

Б. Числовой метод

Соотношение между $x_{A-\alpha}$, $x_{A-\beta}$, W_α , W_β и K задается уравнением

$$\ln \frac{x_{A-\beta}(1-x_{A-\alpha})}{(1-x_{A-\beta})x_{A-\alpha}} = \ln K + \frac{W_\alpha}{RT} (1-2x_{A-\alpha}) - \frac{W_\beta}{RT} (1-2x_{A-\beta}), \quad (5) \text{ [IV.11]}$$

где x — мольные доли А и В в α и β , W — энергия обмена, а K — константа равновесия.

Пусть дано уравнение (5) и последовательность из NX наблюдений $x_{A-\alpha i}$, $x_{A-\beta i}$, $i = 1, 2, \dots, NX$, тогда задача состоит в отыскании лучших оценок для

$$K, \frac{W_\alpha}{RT} \quad \text{и} \quad \frac{W_\beta}{RT}$$

по методу наименьших квадратов. Пусть

$$M = \frac{W_\alpha}{RT}, \quad N = W_\beta/RT, \quad X_1 = 1,$$

$$X_2 = 1 - 2x_{A-\alpha}, \quad X_3 = 1 - 2x_{A-\beta},$$

$$Y = \ln \frac{(1-x_{A-\alpha})}{x_{A-\alpha}} \cdot \frac{x_{A-\beta}}{(1-x_{A-\beta})},$$

$$k' = \ln K.$$

Уравнение (5) может быть переписано как

$$y = k' X_1 + N X_2 - M X_3. \quad (6)$$

Последовательность первоначальных наблюдений ($x_{A-\alpha i}$, $x_{A-\beta i}$) теперь трансформируется в последовательность наблюдений (X_{1i} , X_{2i} , X_{3i} , Y_i), $i = 1, 2, \dots, NX$, которая может быть подставлена в уравнение (6), чтобы получить коэффициенты k' , N , M таким же образом, как и в программе матричной инверсии.

В. Система обозначений, использованных в программе РЕГСОН 1

XAA:	$x_{A-\alpha}$
XAB:	$x_{A-\beta}$
XAA2:	X_2
XAB2:	X_3
K0:	k'
M0:	M
N0:	N

SAY: k
 Y: y
 YEST: y , вычисленный с использованием коэффициентов наименьших квадратов, k', M, N
 R: y оценка y
 KCALC: k — вычисленный из уравнения (6), содержащий константы M, N
 RK: R вычисленный — k
 CHISQ: $\sum_{1}^{NX} R^2/Y$
 KCHI: $\sum_{1}^{NX} RK^2/k$

Г. Ввод и вывод по программе РЕГСОЛ 1

Карта 1: колонки 1 — 5 (правоориентированные) NX : число пар $(x_{A-\alpha}, x_{A-\beta})$.

Карта 2: колонки 1 — 10, 11 — 20, ..., 71 — 80 $(x_{A-\alpha}, x_{A-\beta})$ до четырех пар на карту. Карты формата 2 повторяются до тех пор, пока не войдет NX пар $(x_{A-\alpha}, x_{A-\beta})$ по четыре на карту, за исключением, возможно, последней.

Эти карты образуют колоду. Допускаются составные колоды, в которых одна колода следует за другой.

Для каждой колоды печатается следующая информация:

- (1) Матрица наименьших квадратов, A , колонкой.
- (2) B -вектор (решение $X = A^{-1}B$).
- (3) A^{-1} , X , содержащие коэффициенты наименьших квадратов.
- (4) SAY, KO, MO, NO, (J, XAB(J), XAA (J), y (J), YEST(J), R(J), J = 1, NX).
- (5) CHISQ.
- (6) (J, SAY, KCALC(J), PK(J), J = 1, NX).
- (7) KCHI.

На фиг. 3 приведен образец ввода программы РЕГСОЛ 1, а фиг. 4 показывает образец вывода.

9							
0.021	0.341	0.070	0.692	0.094	0.815	0.136	0.864
0.258	0.902	0.341	0.894	0.533	0.907	0.033	0.475
0.029	0.534						

Ф и г. 3. Образец ввода программы РЕГСОЛ 1.

```

A=MATRIX (BY COLUMN):LEAST SQUARES MATRIX
  0.90000000D 01      0.59700000D 01      -0.386RC000D 01
-0.59700000D 01      -0.49461480D 01      0.16830920D 01
-0.38680000D 01      -0.16830920D 01      0.31298640D 01
B=VECTOR
-0.29237103D 02      -0.20570702D 02      0.12118246D 02

A-INVERSE (BY COLUMN)
  0.21041566D 01      0.20254862D 01      0.15111833D 01
-0.20254862D 01      -0.21472169D 01      -0.13216109D 01
  0.15111833D 01      0.13216109D 01      0.14763786D 01
*A-INVERSE*B :LEAST SQUARES COEFFICIENTS
-0.15408793D 01      0.19945518D 01      0.89496261D 00

```

```

Y=LN(XAB*(1-XAA)/(XAA*(1-XAB)))
Y-CALC=LN(K)-M*(1-2*XAB)+N*(1-2*XAA)
R=YEST-Y

```

J	K		LN(K)	M	N
	0.21419268D 00	0.31410000D 00	-0.15408793D 01	0.19945518D 01	0.89496261D 00
	XAH	XAA	Y	Y-CALC	R
1	0.21000000D-01	0.31000000D 00	-0.31831681D 01	-0.31670618D 01	0.16106388D-01
2	0.70000000D-01	0.69200000D 00	-0.33961755D 01	-0.35998594D 01	-0.20368392D 00
3	0.94000000D-01	0.81500000D 00	-0.37485768D 01	-0.37242818D 01	0.24295052D-01
4	0.13600000D 00	0.86400000D 00	-0.36978358D 01	-0.36444457D 01	0.53390018D-01
5	0.25800000D 00	0.90200000D 00	-0.32760367D 01	-0.32257923D 01	0.50244423D-01
6	0.34100000D 00	0.89900000D 00	-0.28450036D 01	-0.28893269D 01	-0.44323330D-01
7	0.53300000D 00	0.90700000D 00	-0.21453508D 01	-0.21377384D 01	0.76123585D-02
8	0.33000000D-01	0.47500000D 00	-0.32776075D 01	-0.33590425D 01	-0.81435022D-01
9	0.29000000D-01	0.53900000D 00	-0.36673482D 01	-0.34895541D 01	0.17779404D 00

CHISQ=SUMMATION(R**2/Y)= -0.25356616D-01

```

K-CALC=(EXP(M0*XAB2)/EXP(N0*XAA2))*YEXP
RK=K-CALC - KO

```

J	KO	K-CALC	RK
1	0.21419268D 00	0.21077045D 00	-0.34222366D-02
2	0.21419268D 00	0.26258108D 00	0.48388400D-01
3	0.21419268D 00	0.20905157D 00	-0.51411176D-02
4	0.21419268D 00	0.20305685D 00	-0.11135835D-01
5	0.21419268D 00	0.20369659D 00	-0.10496095D-01
6	0.21419268D 00	0.22389996D 00	0.97072738D-02
7	0.21419268D 00	0.21256836D 00	-0.16243212D-02
8	0.21419268D 00	0.23236537D 00	0.18172691D-01
9	0.21419268D 00	0.17930387D 00	-0.34888814D-01

CHISQ=SUMMATION(RK**2/K0)= 0.19879766D-01

Ф и г. 4. Образец вывода программы РЕГСОЛ 1.

Д. Текст программы РЕГСОЛ 1

```

C      PROGRAM:REGSOL1
C      P. A. COMELLA
C      CODE 641.1
C      GODDARD SPACE FLIGHT CENTER
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      REAL*8 K(10),M(10),N(10),XAA(100),XAB(100),XAA2(100),
1      XAAQ(100),XAB2(100),XABQ(100),XABA(100),Y(100),
2      YEST(100),KO,MO,NO,R(100),A(3,3),B(3),YEXP(100)
4      ,KCALC(100),RK(100),KCHI
      COMMON KO,MO,NO,XAB,XAA,XAB2,XAA2,NX
      IOUT=6
      JN=5
C
C      INPUT
200     READ(IN,2,END=1600) NX,(XAB(I),XAA(I),I=1,NX)
2      FORMAT(15/(MF10.3))
      DO 300 I=1,NX
      XAA2(I)=1.0D-2.0D*XAA(I)
      XAAQ(I)=XAA2(I)*XAA2(I)
      XAB2(I)=1.0D-2.0D*XAB(I)
      XABQ(I)=XAB2(I)*XAB2(I)
      XABA(I)=XAB2(I)*XAA2(I)
      YEXP(I)= ((XAB(I)*(1.0D-XAA(I)))/(XAA(I)*(1.0D-XAB(I))))
      Y(I)=DLOG(YEXP(I))
300     CONTINUE
      JGO=1
      WRITE(IOUT,3)
3      FORMAT('1 PROGRAM REGSOL1')
      DO 600 IM=1,3
      B(IM)=0.0D
      DO 600 JM=IM,3
600     A(IM,JM)=0.0D
      DO 700 I=1,NX
      A(1,2)=A(1,2)+XAB2(I)
      A(1,3)=A(1,3)+XAA2(I)
      A(2,2)=A(2,2)+XABQ(I)
      A(2,3)=A(2,3)+XABA(I)
      A(3,3)=A(3,3)+XAAQ(I)
      B(1)=B(1)+Y(I)
      B(2)=B(2)+Y(I)*XAB2(I)
      B(3)=B(3)+XAA2(I)*Y(I)
700     CONTINUE
      A(1,1)=NX
      A(2,1)=A(1,2)
      A(1,2)=-A(1,2)
      A(2,2)=-A(2,2)
      A(3,1)=A(1,3)
      A(3,2)=-A(2,3)
      WRITE(IOUT,7) A,H
7      FORMAT('0A-MATRIX (BY COLUMN):LEAST SQUARES MATRIX'/3D20.8/3D20.8/
1      3D20.8/' B-VECTOR'/3D20.8)
      CALL MATINV(A,3,H,1,DETERM)
      WRITE(IOUT,1) A,H
1      FORMAT('0A-INVERSE (BY COLUMN)'/3D20.8/3D20.8/3D20.8/
      KO=B(1)
      MO=B(2)
      NO=B(3)
      CAY=DEXP(KO)
      CHISQ=0.0D
      KCHI=0.0D
      DO 800 J=1,NX
      YEST(J) = KO-MO*XAB2(J)+NO*XAA2(J)
      R(J)=YEST(J) -Y(J)
      CHISQ= R(J)**2/Y(J)+CHISQ
      KCALC(J)=DEXP(MO*XAB2(J)-NO*XAA2(J))*YEXP(J)
      RK(J)=KCALC(J)-CAY
      KCHI=KCHI+RK(J)**2/CAY
800     CONTINUE
      WRITE(IOUT,10)
10      FORMAT('////' Y=LN(XAB*(1-XAA)/(XAA*(1-XAB)))/' Y-CALC=LN(K)-M*'
1      T18,'(1-2*XAB)+N*(1-2*XAA)'/ ' R=YEST-Y')
850     WRITE(IOUT,6) CAY,KO,MO,NO,(J,XAB(J),
1      XAA(J),Y(J),YEST(J),R(J),J=1,NX)
      WRITE(IOUT,9) CHISQ
9      FORMAT(' CHISQ=SUMMATION( R**2/Y )=',D20.8)
      WRITE(IOUT,11)(J,CAY,KCALC(J),RK(J),J=1,NX)

```

```

11  FORMAT(/' K-CALC=(EXP(MO*XAB2)/EXP(NO*XAA2))*YEXP'/      00032020
1    ' RK=K-CALC - KO'/      00032030
2    74,'J',755,'KO',775,'K-CALC',7115,'RK'/      00032040
3    (15,40X,2D20.8,20X,D20.8))      00032050
WRITE(IOUT,12) KCHI      00032060
12  FORMAT(' CHISO=SUMMATION(RK**2/KO)=' ,D20.8)      00032070
1000 CONTINUE      00032300
1200 CONTINUE      00032400
1500 CONTINUE      00033000
GO TO 200      00033100
1600 RETURN      00033200
END      00033300
SUBROUTINE MATINV(A,N,B,M,DETERM)      00009700
C    MATINV IS A VERSION OF THE SHARE SUBROUTINE OF THE SAME NAME.
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)      00009800
REAL*8 A(N,N),B(N,M),PIVOT(10)      00009900
INTEGER*4 IPIVOT(10),INDEX(10,2)      00010000
EQUIVALENCE (IROW,JROW),(ICOLUMN,JCOLUMN),(AMAX,T,SWAP)      00010100
DETERM=1.00      00010200
DO 20 J=1,N      00010300
20  IPIVOT(J)=0      00010400
DO 50 I=1,N      00010500
AMAX=0.00      00010600
DO 105 J=1,N      00010700
IF(IPIVOT(J).EQ.1) GO TO 105      00010800
DO 100 K=1,N      00010900
IF(IPIVOT(K)-1) 80,100,740      00011000
80  IF(DABS(AMAX).GE.DABS(A(J,K))) GO TO 100      00011100
IROW=J      00011200
ICOLUMN=K      00011300
AMAX=A(J,K)      00011400
100  CONTINUE      00011500
105  CONTINUE      00011600
IPIVOT(ICOLUMN)=IPIVOT(ICOLUMN)+1      00011700
IF(IROW.EQ.ICOLUMN) GO TO 260      00011800
DETERM=-DETERM      00011900
DO 200 L=1,N      00012000
SWAP=A(IROW,L)      00012100
A(IROW,L)=A(ICOLUMN,L)      00012200
A(ICOLUMN,L)=SWAP      00012300
200  IF(M.LE.0) GO TO 260      00012400
DO 250 L=1,M      00012500
SWAP=B(IROW,L)      00012600
B(IROW,L)=SWAP      00012700
250  B(ICOLUMN,L)=SWAP      00012800
260  INDEX(1,1)=IROW      00012900
INDEX(1,2)=ICOLUMN      00013000
PIVOT(1)=A(ICOLUMN,ICOLUMN)      00013100
DETERM=DETERM*PIVOT(1)      00013200
A(ICOLUMN,ICOLUMN)=1.00      00013300
DO 350 L=1,N      00013400
350  A(ICOLUMN,L)=A(ICOLUMN,L)/PIVOT(1)      00013500
IF(M.LE.0) GO TO 380      00013600
DO 370 L=1,M      00013700
B(ICOLUMN,L)=B(ICOLUMN,L)/PIVOT(1)      00013800
370  CONTINUE      00013900
380  DO 550 L1=1,N      00014000
IF(L1.EQ.ICOLUMN) GO TO 550      00014100
T=A(L1,ICOLUMN)      00014200
A(L1,ICOLUMN)=0.00      00014300
DO 450 L=1,N      00014400
450  A(L1,L)=A(L1,L)-A(ICOLUMN,L)*T      00014500
IF(M.LE.0) GO TO 550      00014600
DO 500 L=1,M      00014700
500  B(L1,L)=B(L1,L)-B(ICOLUMN,L)*T      00014800
550  CONTINUE      00014900
DO 710 I=1,N      00015000
L=N+1-I      00015100
IF(INDEX(L,1).EQ.INDEX(L,2)) GO TO 710      00015200
JROW=INDEX(L,1)      00015300
JCOLUMN=INDEX(L,2)      00015400
DO 705 K=1,N      00015500
SWAP=A(K,JROW)      00015600
A(K,JROW)=A(K,JCOLUMN)      00015700
A(K,JCOLUMN)=SWAP      00015800
705  CONTINUE      00015900
710  CONTINUE      00016000
740  RETURN      00016100
END      00016200

```

3. Программа РЕГСОЛ 2

А. Назначение

Если имеются данные по K , W_α/RT , W_β/RT , мы можем вычислить $x_{A-\alpha}$ или $x_{A-\beta}$ (одно из них задано) из уравнения (5) и нанести их на диаграмму Розебума. Мы получим кривую распределения, т.е. изотерму, показывающую распределение компонентов между двумя бинарными растворами.

Б. Числовой метод

РЕГСОЛ 2 предполагает, что в уравнении (5) даны K , W_α/RT , W_β/RT и $x_{A-\beta}$, задача состоит в нахождении $x_{A-\alpha}$. Для решения задачи преобразуем уравнение (5) следующим образом:

$$\text{где } g(x_{A-\alpha}) = (1 - x_{A-\alpha}) \exp(-N(1 - 2x_{A-\alpha})) - f(x_{A-\beta}) x_{A-\alpha}, \quad (7)$$

$$M = W_\alpha/RT, N = W_\beta/RT,$$

$$f(x_{A-\beta}) = \exp \ln \left(k \frac{(1 - x_{A-\beta})}{x_{A-\beta}} \right) - M(1 - 2x_{A-\beta}).$$

Затем к уравнению (7) применяем метод Ньютона – Рафсона:

$$x_{A-\alpha(0)} = x_{A-\beta} / (x_{A-\beta} + k(1 - x_{A-\beta}))$$

с нулевой оценкой $x_{A-\alpha}$:

Каждая последующая оценка задается выражением

$$x_{A-\alpha(i+1)} = x_{A-\alpha(i)} - \frac{g(x_{A-\alpha(i)})}{g'(x_{A-\alpha(i)})}, \quad (8)$$

где

$$g'(x_{A-\alpha}) = (-2N(1 - x_{A-\alpha}) - 1) \exp(-N(1 - 2x)) - f(x_{A-\beta}).$$

Когда $[g(x_{A-\alpha(i)})] < \epsilon$ (величина ϵ задана в программе как 10^{-4}), нуль считается найденным. Этот метод не пригоден в области кривой $x_{A-\alpha} - x_{A-\beta}$, где кривая параллельна оси $x_{A-\alpha}$.

В. Система обозначений, принятая в программе РЕГСОЛ 2

ХАВ: $x_{A-\beta}$

ХААС: $x_{A-\alpha}$

С: $f(x_{A-\beta})$

К: K0

М: M0

N: N0

ALK: k – вычисляется по (6) с использованием ХААС, ХАВ, М, N

R: K0 – ALK

Г. Ввод и вывод по программе РЕГСОЛ 2

Карта 1: колонки 1 – 10, 11 – 20, 21 – 30 (фиксированные точки формата) KO, MO, NO соответственно.

Карта 2: колонки 1 – 5 (правоориентированные) NX: количество наблюдений $x_{A-\beta}$, для которых нужно найти $x_{A-\alpha}$.

Карта 3: колонки 1 – 10, 11 – 20, ..., 71 – 80 (фиксированная точка формата) $x_{A-\beta}$ до восьми наблюдений на карту. Карты формата 3 повторяются до тех пор, пока NX значений $x_{A-\beta}$ не разместятся по восемь на карту, за исключением, возможно, последней карты.

Этот набор карт составляет колоду. Допускаются составные колоды, установленные друг за другом.

Для каждого наблюдения, если найден нуль, обеспечен следующий выход:

$$x_{A-\beta}, x_{A-\alpha}, k_0, k\text{-вычисленный}, R.$$

0.2823	2.0000	1.3390					
0.03	0.05	0.06	0.08	0.10	0.15	0.20	0.25
0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95

Ф и г. 5. Образец ввода программы РЕГСОЛ 2.

```
FOR XAB= 0.25000E 00 ZERO WAS NOT FOUND. TRACE OF ITERATIONS FOLLOWS:
      X          F(X)
0.54144782E 00  0.34369034E 00
0.65933743E 01 -0.68313744E 08
0.62433300E 01 -0.25080240E 08
0.58947420E 01 -0.92051840E 07
0.55477962E 01 -0.33774710E C7
0.52027168E 01 -0.12387390E C7
0.48597736E 01 -0.45410481E 06
0.45192976E 01 -0.16636613E 06
0.41817017E 01 -0.60902648E 05
0.38475027E 01 -0.22272457E 05
0.35173635E 01 -0.81342930E 04
0.31921453E 01 -0.29654356E 04
0.28729849E 01 -0.10783801E 04
0.25614128E 01 -0.39076123E 03
0.22595224E 01 -0.14085666E 03
0.19702377E 01 -0.50367310E 02
0.16977329E 01 -0.17775421E 02
0.14481325E 01 -0.61282244E 01
0.12306871E 01 -0.20158263E 01
0.10592642E 01 -0.59501708E 00
```

Ф и г. 6. Образец вывода программы РЕГСОЛ 2 при неопределенном нуле.

J	XAB	XAA	XAA(CALC)	K(CALC)	K(INPUT)	K-K(CALC)
1	0.3000E-01		0.2900E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.1311E-05
2	0.5000E-01		0.5000E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	-0.7990E-06
3	0.6000E-01		0.6000E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.5004E-04
4	0.8000E-01		0.7757E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.1848E-05
5	0.1000E 00		0.8220E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.4292E-05
6	0.1500E 00		XXXX	ZERO NOT FOUND		
7	0.2000E 00		XXXX	ZERO NOT FOUND		
8	0.2500E 00		XXXX	ZERO NOT FOUND		
9	0.3000E 00		0.9102E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.0500E-04
10	0.4000E 00		0.9145E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.4548E-04
11	0.5000E 00		0.9150E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.1848E-04
12	0.6000E 00		0.9150E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.6130E-05
13	0.7000E 00		0.9195E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.4099E-04
14	0.8000E 00		0.9313E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.7963E-04
15	0.9000E 00		0.9562E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.3719E-05
16	0.9500E 00		0.9755E 00	0.2823E 00	0.2823E 00	0.1848E-05

Ф и Г. 7. Образец вывода программы РЕГСОЛ 2.

В полной колоде графа $x_{A-\alpha}$ расположена против графы $x_{A-\beta}$.

Когда метод Ньютона – Рафсона недостаточен для нахождения нуля, задается следующая информация:

$$x_{A-\beta}, x_{A-\alpha(i)}, f(x_{A-\alpha(i)})$$

для каждой итерации i . Образцы ввода и вывода по программе РЕГСОЛ 2 приведены на фиг. 5, 6 и 7.

Д. Текст программы РЕГСОЛ 2

```

C      PROGRAM REGSOL2
C      P.A.COMELLA
C      CODE 641.1
C      GODDARD SPACE FLIGHT CENTER
C      GREENBELT,MARYLAND 20771
C
REAL*4 K,M,N                                00016800
COMMON K,M,N,X(100) ,NX                    00016900
C      INPUT
100    READ(5,2,END=1000) K,M,N             00017000
2      FORMAT(3F10.3)                       00017100
      READ(5,3) NX,(X(I),I=1,NX)           00017200
3      FORMAT(I5/(8F10.3))                  00017300
      CALL ESTMTE                            00017400
      WRITE(6,1)                             00017500
1      FORMAT('1      PROGRAM REGSOL2')
      GO TO 100                               00017700
1000   RETURN                                00017800
      END                                     00017900
SUBROUTINE ESTMTE                            00018000
IMPLICIT REAL*4 (A-H,K-Z)                   00018100
INTEGER*4 ITER /20/,IOUT/6/,FLAG           00018200
1      ,NSCALE(5)/50/,NML/8/,NSBH/6/,NVL/8/,NSBV/10/ 00018250
REAL*4 XAAC(100),R(100),TOL/1.0-4/,STACK(2,20) 00018300
COMMON KO,MO,NO ,XAB(100) ,JX              00018400
REAL*4 XAB2(100),RESID/0./ ,XALF/'XXXXX'/ 00018500
DIMENSION XXAB(100),ALK(100)               00018550
LOGICAL*1 GRID(5200)                       00018600
FUN(K,M,X,X2)= EXP(ALOG(K*((1.00-X)/X))-M*X2) 00018700
GFUN(N,X)={1.00-X}* EXP(-N*(1.00-2.00*X))-C*X 00018800
GPF(N,X)={2.00*N*(1.00-X)-1.00}* EXP(-N*(1.00-2.00*X))-C 00018900
DO 500 J=1,JX                                00019000
XAB2(J)=1.00-2.00*XAB(J)                    00019300
C=FUN(KO,MO,XAB(J),XAB2(J))                 00019400
X=XAB(J)/(XAB(J)+KO*(1.-XAB(J)))           00019500
DO 100 JTER=1,ITER                           00019600
GX=GFUN(NO,X)                                00019700
STACK(1,JTER)=X                             00019800

```

```

STACK(2,JTER)=GX
IF(ABS(GX).LT.TOL) GO TO 200
X=X-GX/GPF(NO,X)
100 CONTINUE
XAAC(J)=XALF
WRITE(IOUT,4)XAB(J),STACK
4 FORMAT('OFOR XAB=',E13.5,' ZERO WAS NOT FOUND.TRACE'
1 ' OF ITERATIONS FOLLOWS: '/T12,'X',T28,'F(X)'/ (2E16.8))
GO TO 500
200 XAAC(J)=X
ALK(J)=ALOG((1.-X) *XAB(J)/((1.-XAB(J))*X))+MO*XAB2(J)
1 -NO*(1.-2.*X)
2 ALK(J)=EXP(ALK(J))
R(J)=KO-ALK(J)
500 CONTINUE
RESID=0.
WRITE(IOUT,1)KO,MO,NO,JTER
1 FORMAT('1 PROGRAM REGSOL2'/
1 T10,'K=',E12.4,T30,'M=',E12.4,T50,'N=',E12.4/
1 ' NEWTON-RAPHSON METHOD:ITERATION #',I3/
2 ' J',T15,'XAB',T30,'XAA',T40,'XAA(CALC)',T55,
3 'K(CALC)',T70,'K(INPUT)',T85,'K-K(CALC)')
DO 700 J=1,JX
IF (XAAC(J).EQ.XALF) GO TO 600
WRITE(IOUT,7)J,XAB(J),XAAC(J),ALK(J),KO,R(J)
7 FORMAT(I5,E15.4,E30.4,3E15.4)
GO TO 700
600 WRITE(IOUT,8)J,XAB(J),XALF
8 FORMAT(I5,E15.4,20X,A4,' ZERO NOT FOUND')
XAAC(J)=-1.0
700 CONTINUE
WRITE(IOUT,3)
3 FORMAT('1')
CALL PLOT1(NSCALE,NHL,NSBH,NVL,NSBV)
CALL PLOT2(GRID,1,0,1,0.)
CALL PLOT3(' ',XAB,XAAC,JX)
CALL PLOT4(8, XAA')
WRITE(IOUT,2)
2 FORMAT(/T25,'XAB')
WRITE(IOUT,5) KO,MO,NO
5 FORMAT(' PROGRAM REGSOL2'/ ' KO=',E13.5,10X,'MO=',E13.5,10X,'NO=',
1 E13.5)
1 RETURN
END
00019900
00020000
00020100
00020200
00020300
00020310
00020320
00020330
00020340
00020400
00020405
00020410
00020415
00020420
00020500
00020600
00020700
00020840
00020900
00021000
00021010
00021020
00020750
00020760
00020770
00020780
00020790
00020800
00020810
00020820
00020830
00021300
00021400
00021450
00021500
00021600
00021700
00021800
00021900
00022000
00022100
00022200
00022300

```

4. Программа КВАЗИ

А. Назначение

Если мы располагаем данными по полной изотерме распределения, эту программу можно использовать для нахождения $2W/zRT$ для каждого из двух твердых растворов, принимая их регулярными растворами с квазихимическим приближением.

Б. Числовой метод

Основное уравнение имеет вид

$$K = K_D \cdot \frac{\left\{ 1 + \frac{\varphi_{1A}(\beta - 1)}{\varphi_{2A}(\beta + 1)} \right\}^{\frac{z_1 q_2}{2}} \left\{ 1 + \frac{\varphi_{2B}(\beta' - 1)}{\varphi_{1B}(\beta' + 1)} \right\}^{\frac{z_2 q_1}{2}}}{\left\{ 1 + \frac{\varphi_{2A}(\beta - 1)}{\varphi_{1A}(\beta + 1)} \right\}^{\frac{z_1 q_1}{2}} \left\{ 1 + \frac{\varphi_{1B}(\beta' - 1)}{\varphi_{2B}(\beta' + 1)} \right\}^{\frac{z_2 q_2}{2}}} \quad (9) \quad [V.7]$$

где символы 1 и 2 соответствуют компонентам В и А в уравнениях (V.7) (VI.12) и (VI.13), а символы А и В в этом уравнении соответствуют фазам α и β в уравнениях (VI.12) и (VI.13). Символы z_1 и z_2 соответствуют z_α и z_β в уравнениях (VI.12) и (VI.13). Пусть

$$\begin{aligned} f_{1A} &= \left[1 + \frac{\varphi_{2A}(\beta - 1)}{\varphi_{1A}(\beta - 1)} \right]^{\frac{z_1 q_1}{2}}, \\ f_{2A} &= \left[1 + \frac{\varphi_{1A}(\beta - 1)}{\varphi_{2A}(\beta + 1)} \right]^{\frac{z_1 q_2}{2}}, \\ f_{1B} &= \left[1 + \frac{\varphi_{2B}(\beta' - 1)}{\varphi_{1B}(\beta' + 1)} \right]^{\frac{z_2 q_1}{2}}, \\ f_{2B} &= \left[1 + \frac{\varphi_{1B}(\beta' - 1)}{\varphi_{2B}(\beta' + 1)} \right]^{\frac{z_2 q_2}{2}}. \end{aligned}$$

Уравнение (9) можно переписать в виде

$$K = \frac{x_{1A} x_{2B} f_{1A} f_{2B}}{x_{2A} x_{1B} f_{2A} f_{1B}}, \quad (10)$$

где применена система обозначений, принятая в программе. Теперь

$$\begin{aligned} \beta &= \left\{ 1 + 4x_{1A} x_{2A} \left(\exp \frac{2W}{zRT} - 1 \right) \right\}^{1/2} \\ \text{и} \\ \beta' &= \left\{ 1 + 4x_{1B} x_{2B} \left(\exp \frac{2W'}{zRT} - 1 \right) \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Задача состоит в нахождении

$$\frac{2W}{zRT}, \quad \frac{2W'}{zRT}.$$

Это делается методом нелинейных наименьших квадратов, как описано ниже. Перепишем уравнение (11) в виде

$$f(x_{1A}, x_{1B}, k', y, y') = k' \frac{x_{2B} f_{1A} f_{2B}}{x_{1B} f_{2A} f_{1B}}, \quad (12)$$

где

$$k' = \frac{1}{K}, \quad y = \frac{2W}{zRT}, \quad y' = \frac{2W'}{zRT}.$$

Положим¹⁾

$$\begin{aligned} f_{\text{obs}} &= x_{2A}/x_{1A}, \\ V &= f(x_{1A}, x_{1B}, k', y, y') - f_{\text{obs}}. \end{aligned} \quad (13)$$

¹⁾ f_{obs} — наблюдаемые значения f .

Пусть

$$k' = k'_{(0)} + \Delta k'$$

$$y = y_{(0)} + \Delta y,$$

$$y' = y'_{(0)} + \Delta y',$$

где $k'_{(0)}, y_{(0)}, y'_{(0)}$ — первоначальные значения k', y, y' .

Затем линеаризуем уравнение (13), выполняя расширение рядов Тэйлора около

$$(k'_{(0)}, y_{(0)}, y'_{(0)}) = (0)$$

и получая таким образом

$$\begin{aligned} v + f_{\text{obs}} = & f(x_{1A}, x_{1B}, k'_{(0)}, y_{(0)}, y'_{(0)}) \\ & + \delta k' \left. \frac{\delta f}{\delta k'} \right|_{(0)} + \delta y \left. \frac{\delta f}{\delta y} \right|_{(0)} + \delta y' \left. \frac{\delta f}{\delta y'} \right|_{(0)}, \end{aligned} \quad (14)$$

и теперь для решения этого уравнения используем метод наименьших квадратов, итерируя до тех пор, пока

$$|\delta k'|, |\delta y|, |\delta y'|$$

не станут меньше некоторого заданного ϵ .

В. Система обозначений, принятая в программе КВАЗИ

z_1 :	Z1			
z_2 :	Z2			
q_1 :	Q1	q_2 :	Q2	
q'_1 :	Q1P	q'_2 :	Q2P	
$k_{(0)}$:	KO	$y_{(0)}$:	YO	$y'_{(0)}$: YPO

Количество наблюдений пар (x_{1A}, x_{1B}) : NX

x_{1A} :	X1A	x_{2A} :	X2A
φ_{1A} :	PHI1A	φ_{2A} :	PHI2A
φ_{1B} :	PHI1B	φ_{2B} :	PHI2B
β :	BETA	β' :	BETAP
$\frac{d\beta}{dy}$:	DBDY	$\frac{d\beta}{dy'}$:	DBDYP
f_{1A} :	F1A	f_{2A} :	F2A
f_{1B} :	F1B	f_{2B} :	F2B
$\frac{df_{1A}}{dy}$:	DF1ADY	$\frac{df_{2A}}{dy}$:	DF2ADY
$\frac{f_{1A}}{f_{2A}}$:	FA12		

$$\frac{df_{1B}}{dy'} : DF1BDY \quad \frac{df_{2B}}{dy'} : DF2BDY$$

$$\frac{f_{2B}}{f_{1B}} : FB12$$

$$\frac{\partial f}{\partial k'} : DFDK$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} : DFDY$$

$$\frac{\partial f}{\partial y'} : DFDYP$$

$$f(x_{1A}, x_{1B}, k', y, y') : F$$

$$f_{\text{obs}} : Y$$

Детерминант матрицы наименьших квадратов: DET

Коэффициенты наименьших квадратов

$$\delta k' : A1$$

$$\delta y : A2$$

$$\delta y' : A3$$

Решение: $k' : KPO$

$k : KP$

$y : YOO$

$y' : YPOO$

Г. Ввод и вывод по программе КВАЗИ

Ввод.

Карта 1: колонки 1 – 5, 6 – 10, ..., 41 – 45, Z1, Z2, Q1, Q2, Q1P, Q2P, KO, YO, YPO соответственно (фиксированная точка формата).

Карта 2: колонки 1 – 5 NX.

Карты 3 и следующие: колонки 1 – 5, ..., 76 – 80 ($x_{1A}^{(l)}, x_{1B}^{(l)}$), $l = 1, 2, \dots, NX$ (фиксированная точка формата) по восемь пар (x_{1A}, x_{1B}) на каждую карту, пока не войдет NX пар, но не больше 50 пар.

Вывод по программе КВАЗИ следующий:

(1) ввод,

(2) для каждой итерации: KP, KPO, YOO, YPOO, DET, A1, A2, A3,

(3) для последней итерации

x_{1A} (введенный), x_{1A} (вычисленный), $f_{1A}, f_{2A}, \beta(y)$,

x_{1B} (введенный), x_{1B} (вычисленный), $f_{1B}, f_{2B}, \beta'(y)$.

RESID: Y–F.

На фиг. 8 показан образец ввода, а фиг. 9 демонстрирует вывод.

2.0 2.0 1.0 1.0 1.0 1.0 0.15 1.5 1.0

6

0.0210.3410.0700.6920.1110.7990.1500.8500.2620.8970.3370.902

Ф и г. 8. Образец исходных данных программы КВАЗИ.

CONSTANTS AND INITIAL VALUES

Z1= 0.20000E 01 Z2= 0.20000E 01 Q1= 0.10000E 01 Q2= 0.10000E 01 Q1P= 0.10000E 01 Q2P= 0.10000E 01
 K0= 0.15000E 00 Y0= 0.15000E 01 YP0= 0.10000E 01

I	X1A	X1B
1	0.021	0.341
2	0.070	0.692
3	0.111	0.799
4	0.150	0.850
5	0.262	0.897
6	0.337	0.902

ITERATION: 0	K0= 0.15000E 00	1/K0= 0.66667E 01	Y= 0.15000E 01	YP= 0.10000E 01
	DET=			
ITERATION: 1	K0= 0.10841E 00	1/K0= 0.92241E 01	Y= 0.11791E 01	YP= 0.61774E 00
	DET= 0.11663E 04	A1= 0.25574E 01	A2= -0.32086E 00	A3= -0.38226E 00
ITERATION: 2	K0= 0.10761E 00	1/K0= 0.92928E 01	Y= 0.12412E 01	YP= 0.70080E 00
	DET= 0.19199E 04	A1= 0.68787E-01	A2= 0.62034E-01	A3= 0.83056E-01
ITERATION: 3	K0= 0.10806E 00	1/K0= 0.92537E 01	Y= 0.12450E 01	YP= 0.70117E 00
	DET= 0.23756E 04	A1= -0.39152E-01	A2= 0.37947E-02	A3= 0.37367E-03
ITERATION: 4	K0= 0.10803E 00	1/K0= 0.92563E 01	Y= 0.12446E 01	YP= 0.70100E 00
	DET= 0.23633E 04	A1= 0.25766E-02	A2= -0.35054E-03	A3= -0.17069E-03
ITERATION: 5	K0= 0.10804E 00	1/K0= 0.92561E 01	Y= 0.12446E 01	YP= 0.70101E 00
	DET= 0.23615E 04	A1= -0.12327E-03	A2= 0.17373E-04	A3= 0.77288E-05
ITERATION: 6	K0= 0.10804E 00	1/K0= 0.92562E 01	Y= 0.12446E 01	YP= 0.70101E 00
	DET= 0.23569E 04	A1= 0.81758E-05	A2= 0.65433E-06	A3= -0.25030E-05

FINAL RESULTS

X1A-INPUT	X1A-CALC	F1A	F2A	BETA(Y)	X1B-INPUT	F1B	F2B	BETAP(YP)	RESID
0.21000E-01	0.21011E-01	0.31550E 01	0.10010E 01	0.10969E 01	0.34100E 00	0.13107E 01	0.10832E 01	0.13831E 01	-0.10975E-04
0.70000E-01	0.68511E-01	0.26420E 01	0.10093E 01	0.12820E 01	0.69200E 00	0.10689E 01	0.13476E 01	0.13660E 01	0.14887E-02
0.11100E 00	0.11393E 00	0.23503E 01	0.10210E 01	0.14056E 01	0.79900E 00	0.10314E 01	0.14966E 01	0.12855E 01	-0.29345E-02
0.15000E 00	0.15956E 00	0.21397E 01	0.10355E 01	0.15035E 01	0.85000E 00	0.10183E 01	0.15892E 01	0.12321E 01	-0.95568E-02
0.26200E 00	0.26104E 00	0.17352E 01	0.10927E 01	0.17064E 01	0.89700E 00	0.10091E 01	0.16925E 01	0.11728E 01	0.96017E-03
0.33700E 00	0.30166E 00	0.15578E 01	0.11441E 01	0.17914E 01	0.90200E 00	0.10083E 01	0.17047E 01	0.11658E 01	0.35336E-01

Ф и г. 9. Квазихимическая аппроксимация: уравнение (V.6).


```

PHI1A=XA1*O1/(XA1*U1+XA2*U2)
PHI2A=1.0-PHI1A
BPP1=HETAP+1.0
BPM1=HETAP-1.0
BPP1O=BPP1*BPP1
BPIQ=BPI1*BPI1
OBDY=XA12*EY/BETA
DHUYP=XH12(I)*EYP/HETAP
F1A=1.0+PHI2A*BM1/(PHI1A*HP1)
F2A=1.0+PHI1A*BM1/(PHI2A*HP1)
F1B=1.0+PHI2B(I)*BPM1/(PHI1B(I)*BPP1)
F2B=1.0+PHI1B(I)*BPM1/(PHI2B(I)*BPP1)
DF1ADY=ZQ1*F1A**ZQ11*2.0*PHI2A/(PHI1A*BPIU)*DRDY
DF2ADY=ZQ2*F2A**ZQ21*2.0*PHI1A/(PHI2A*BPIU)*DRDY
F1A=F1A**ZQ1
F2A=F2A**ZQ1
FA12=F1A/F2A
DF1BDY=ZQP1*F1B**ZQP11*PHI2B(I)/(PHI1B(I)*BPP1Q)*DUUY
1*2.0
DF2BDY=ZQP2*F2B**ZQP21*PHI1B(I)/(PHI2B(I)*BPP1Q)*DUUY
1*2.0
F1B=F1B**ZQP1
F2B=F2B**ZQP2
FB12=F2B/F1B
DFDK=X21B(I)*FA12*FB12
DFDY=KPO*X21B(I)*FB12*(F2A*DF1ADY-F1A*DF2ADY)/(F2A*F2A)
DFDYP=KPO*X21B(I)*FA12*(F1B*DF2BDY-F2B*DF1BDY)/(F1B*F1B)
F=KPO*DFDK
Y=XA2/X1A(I)
YF=Y-F
X1AC(I)=1.0/(1.0+F)
IF (TEST .EQ. .FALSE.) GO TO 950
FA1(I)=F1A
FA2(I)=F2A
FB1(I)=F1B
FB2(I)=F12B
FB2(I)=F2B
BET(I)=BETA
BETP(I)=BETAP
FUN(I)=F
DIFF(I)=YF
RESID(I)=X1A(I)-X1AC(I)
RSUM=RSUM+RESID(I)*RESID(I)
GO TO 1000
CONTINUE
SUM1=SUM1+DFDK*DFDK
SUM2=SUM2+DFDK*DFDY
SUM3=SUM3+DFDK*DFDYP
SUM4=SUM4+DFDK*YF
SUM5=SUM5+DFDY*DFDY
SUM6=SUM6+DFDY*DFDYP
SUM7=SUM7+DFDY*YF
SUM8=SUM8+DFDYP*DFDYP
SUM9=SUM9+DFDYP*YF
1000 CONTINUE
IF (TEST .EQ. .TRUE.) GO TO 1100
DET=DETERM(1,5,8,6,6)+DETERM(2,6,3,2,8)+DETERM(3,2,6,5,3)
A1=(DETERM(4,5,8,6,6)+DETERM(7,6,3,2,8)+DETERM(9,2,6,5,3))/DET
A2=(DETERM(1,7,8,6,9)+DETERM(2,9,3,4,8)+DETERM(3,4,6,7,3))/DET
A3=(DETERM(1,5,9,6,7)+DETERM(2,4,6,2,9)+DETERM(3,7,7,5,4))/DET
TEST=(ABS(A1/KPO).LT.1.E-05).AND.(ABS(A2/YO0).LT.1.E-05).AND.
1 (ABS(A3/YP00).LT.1.E-05).OR.INDEX.GT.10
KPO=KPO+A1
YO0=Y00+A2
YP00=YPO0+A3
KP=1.0/KPO
WRITE(OUT,4) INDEX,KP,KPO,
1 YO0,YPO0,DET,A1,A2,A3
IF(TEST.EQ..TRUE.) GO TO 900
INDEX=INDEX+1
FORMAT(' ITERATION:',I3,5X,'K0=',E13.5,5X,'1/K0=',E13.5,
1 5X,'Y=',E13.5,5X,'YP=',E13.5/18X,'DET=',E13.5,5X,
2 ' A1=',E13.5,4X,'A2=',E13.5,5X,'A3=',E13.5)
GO TO 900
00014725
00014750
00014800
00014900
00015000
00015100
00015300
00015400
00015500
00015600
00015700
00015800
00016100
00016200
00016300
00016400
00016500
00016600
00016650
00016700
00016715
00016725
00016750
00016800
00016900
00017000
00017100
00017200
00017225
00017250
00017300
00017400
00017500
00017600
00017700
00017800
00017900
00018000
00018100
00018200
00018300
00018400
00018500
00018600
00018700
00019000
00019100
00019200
00019300
00019400
00019500
00019600
00019700
00019800
00019900
00019950
00020000
00020100
00020200
00020300
00020400
00020500
00020700
00020800
00020900
00021000
00021015
00021025
00021040
00021050
00021075
00021078
00021081
00021100

```

```

1100  KP=1.0/KPO                                0002120J
      WHITE(OUT,6) (X1A(I),X1AC(I),FA1(I),FA2(I),HET(I),      00021300
1      X1B(I),FB1(I),FB2(I),HETP(I),KESID(I),I=1,NX)         00021400
6      F(INKMAT('FINAL RESULTS'/ ' X1A-INPUT',4X,'X1A-CALC',HX, 00021500
1      'F1A',HX,'F2A',6X,'META(Y)',3X,'X1B-INPUT',7X,      00021600
2      'F1H',HX,'F2H',5X,'HETAP(YP)',2X,'KESID'/           00021625
3      (10E13,5))                                           00021650
      GU TO 50
2000  RETURN                                           00021700
      END                                               00021800
      REAL FUNCTION DETERM=4(1,J,K,L,M)                   00021900
      COMMON SUM(20)
      DETERM=SUM(I)*(SUM(J)*SUM(K)-SUM(L)*SUM(M))
      RETURN
      END

```

5. Программа ТЕРНГЭП

А. Назначение

Программа ТЕРНГЭП рассчитывает тройную область несмеси. Необходимые исходные данные E_{ij} для трех бинарных систем [см. уравнения (II.40), (III.31) – (III.33)]. Эта программа записана на тех же самых строках, что и программа Кауфмана и Бернштейна [55, МИГЭП]. Однако программа ТЕРНГЭП не работает для систем, в которых не обнаруживаются области несмеси, хотя бы в одной из трех крайних бинарных систем.

Б. Числовой метод

Особенности термодинамических уравнений рассмотрены в гл. III. Примененный числовой метод подобен методу Кауфмана и Бернштейна (техника итерации Ньютона – Рафсона).

В. Обозначения, принятые в программе ТЕРНГЭП

$$EIJ: E_{ij}$$

$$X, Y, Z: x_1, x_2, x$$

Г. Ввод и вывод по программе ТЕРНГЭП

Карта 1: колонки 1 – 10, 11 – 20, 21 – 30 и т.д. $T, E_{12}, E_{21}, E_{13}, E_{31}, E_{23}, E_{32}$. E_{ij} расположены таким образом, что бинарная система 1 – 2 имеет наибольшие величины E_{ij} . Следующий ряд более низких значений относится к системе 1 – 3 и так же для 2 – 3. Пример вывода для гипотетической тройной системы показан на фиг. 10.

EXITED GAP - DATA T= 573. E12= 3000. E21= 6000.
 E13= 2950. E31= 4200. F23= 500. E32= 200. C= 0.

EDGF 1 SOLUTION - 0.265 0.942

TIF LINF COORDINATES

X1	Y1	Z1	X2	Y2	Z2
0.0000	0.7347	0.2653	0.0000	0.0583	0.9417
0.0100	0.7245	0.2655	0.0023	0.0583	0.9394
0.0200	0.7142	0.2658	0.0046	0.0583	0.9371
0.0300	0.7039	0.2661	0.0070	0.0582	0.9348
0.0400	0.6936	0.2664	0.0093	0.0582	0.9325
0.0500	0.6833	0.2667	0.0116	0.0581	0.9303
0.0600	0.6730	0.2670	0.0140	0.0580	0.9280
0.0700	0.6626	0.2674	0.0163	0.0580	0.9257
0.0800	0.6522	0.2678	0.0187	0.0579	0.9235
0.0900	0.6417	0.2683	0.0210	0.0578	0.9212
0.1000	0.6313	0.2687	0.0234	0.0577	0.9189
0.1100	0.6208	0.2692	0.0258	0.0576	0.9166
0.1200	0.6102	0.2698	0.0282	0.0575	0.9143
0.1300	0.5997	0.2703	0.0306	0.0573	0.9121
0.1400	0.5890	0.2710	0.0331	0.0572	0.9098
0.1500	0.5784	0.2716	0.0355	0.0570	0.9075
0.1600	0.5677	0.2723	0.0380	0.0568	0.9052
0.1700	0.5569	0.2731	0.0405	0.0567	0.9028
0.1800	0.5461	0.2739	0.0431	0.0565	0.9005
0.1900	0.5352	0.2748	0.0456	0.0563	0.8981
0.2000	0.5243	0.2757	0.0482	0.0561	0.8957
0.2100	0.5133	0.2767	0.0509	0.0558	0.8933
0.2200	0.5023	0.2777	0.0536	0.0556	0.8909
0.2300	0.4911	0.2789	0.0563	0.0553	0.8884
0.2400	0.4799	0.2801	0.0591	0.0550	0.8859
0.2500	0.4686	0.2814	0.0619	0.0547	0.8833
0.2600	0.4573	0.2827	0.0648	0.0544	0.8807
0.2700	0.4458	0.2842	0.0678	0.0541	0.8781
0.2800	0.4342	0.2858	0.0708	0.0538	0.8754
0.2900	0.4225	0.2875	0.0739	0.0534	0.8727
0.3000	0.4107	0.2893	0.0771	0.0530	0.8698
0.3100	0.3987	0.2913	0.0804	0.0526	0.8670
0.3200	0.3866	0.2934	0.0838	0.0522	0.8640
0.3300	0.3743	0.2957	0.0874	0.0517	0.8609
0.3400	0.3619	0.2981	0.0910	0.0512	0.8578
0.3500	0.3492	0.3008	0.0948	0.0507	0.8545
0.3600	0.3363	0.3037	0.0988	0.0501	0.8511
0.3700	0.3232	0.3068	0.1029	0.0495	0.8475
0.3800	0.3098	0.3102	0.1073	0.0489	0.8438
0.3900	0.2960	0.3140	0.1119	0.0482	0.8399
0.4000	0.2818	0.3182	0.1169	0.0474	0.8357
0.4100	0.2672	0.3228	0.1222	0.0466	0.8312
0.4200	0.2520	0.3280	0.1279	0.0457	0.8264
0.4300	0.2360	0.3340	0.1342	0.0447	0.8211
0.4400	0.2191	0.3409	0.1413	0.0435	0.8152
0.4500	0.2009	0.3491	0.1493	0.0422	0.8085
0.4600	0.1808	0.3592	0.1590	0.0405	0.8005
0.4700	0.1571	0.3729	0.1715	0.0384	0.7901
0.4800	0.1236	0.3964	0.1922	0.0349	0.7729
0.4810	0.1184	0.4006	0.1958	0.0342	0.7699
0.4820	0.1118	0.4062	0.2006	0.0334	0.7659
0.4830	0.0987	0.4183	0.2109	0.0317	0.7574
0.4831	NO SOLUTION				

Ф и г. 10. Вывод программы ТЕРНГЭП.

Д. Текст программы ТЕРНГЭП¹⁾

```

1      DIMENSION CODE(3)
2      10 READ(15,300,END=140) CODE,T,E12,E21,E13,E31,E23,E32,C
3      WRITE(6,310) CODE,T,E12,E21,E13,E31,E23,E32,C
4      STFP=0.01
5      CALL BIGAP(T,E12,E21,Z10,Z20,KON)
6      IF(KON)Z0,Z0,30
7      20 WRITE(6,320) Z10,Z20
8      GO TO 40
9      30 WRITE(6,330)
10     GO TO 10
11     40 CALL BIGAP(T,E13,E31,U1,U2,KON)
12     IF(KON) 50,50,6C
13     50 WRITE(6,340) U1,U2
14     60 CALL BIGAP(T,E23,E32,V1,V2,KON)
15     IF(KON) 70,70,R0
16     70 WRITE(6,350)V1,V2
17     80 X1=0.0
18     X20=STEP
19     WRITE(6,360)
20     Y1=1.0-X1-Z10
21     Y2=1.0-X1-Z20
22     WRITE(6,370) X1,Y1,Z10,X1,Y2,Z20
23     KON=0
24     100 X1=X1+STEP
25     CALL BINOD(T,E12,E21,E13,F31,E23,E32,C,Z10,X20,Z20,X1,Y1,Z1,
26     $X2,Y2,Z2,KON,NG)
27     104 IF(NG) 105,120,130
28     105 IF(KON) 110,120,115
29     115 X1=X1-STEP
30     STFP=0.001
31     GO TO 100
32     110 X1=X1-STEP
33     STEP=0.0001
34     GO TO 100
35     120 WRITE(6,370)X1,Y1,Z1,X2,Y2,Z2
36     GO TO 100
37     130 WRITE(6,38C) X1
38     GO TO 10
39     300 FORMAT(3A3,8F8.0)
40     310 FORMAT(///'EXITED GAP - ',3A3,3X,'T=' ,FR.0,2X,'E12=' ,F8.0,
41     $2X,'E21=' ,F8.0/2X,'E13=' ,FR.0,2X,'E31=' ,FR.0,2X,'E23=' ,F8.0,2X,
42     $'E32=' ,F8.0,2X,'C=' ,F8.0)
43     320 FORMAT(///' EDGE 1 SOLUTION - ',2FR.3)
44     330 FORMAT(///' NO SOLUTION - WRONG STARTING EDGE')
45     340 FORMAT(///' EDGE 2 SOLUTION - ',2FR.3)
46     350 FORMAT(///' EDGE 3 SOLUTION - ',2FR.3)
47     360 FORMAT(///,4X,'TIE LINE COORDINATES',//4X,'X1',5X,'Y1',5X,'Z1',
48     $5X,'X2',5X,'Y2',5X,'Z2'/)
49     370 FORMAT(6FR.4)
50     380 FORMAT(F8.4,2X,'NO SOLUTION')
51     140 STOP
52     END
53     SUBROUTINE BINOD(T,E13,F31,F12,E21,E23,E32,C,Z10,X20,Z20,
54     $Z1,Y1,Z1,X2,Y2,Z2,KCN,NG)
55     NG=0
56     ITER=0
57     RT=1.987*T
58     A21=E21-E12
59     A31=E31-F13
60     A23=E23-E32
61     A2131=E21+E12+E31+E13-E23-E32
62     A3221=E32+E23+E21+E12-E31-F13
63     A3132=F31+E13+E32+E23-E21-F12
64     AA1=A21+A31
65     AA2=A23+A21
66     AA3=A23-A31
67     X2=X20
68     Z1=Z10

```

¹⁾ Составлен Ф. Турпином и С. Саксеной.

```

64 Z2=Z20
65 Y1=1-X1-Z1
66 IF(Y1.L.T.0.001) GO TO 13
67 Y2=1-X2-Z2
68 1 Z1=1.0-X1-Y1
69 Z2=1.0-X2-Y2
70 XX=X2**2-X1**2
71 YY=Y2**2-Y1**2
72 ZZ=Z2**2-Z1**2
73 XXZ=X2**2*Z2-X1**2*Z1
74 XXY=X2**2*Y2-X1**2*Y1
75 YYX=Y2**2*X2-Y1**2*X1
76 YYZ=Y2**2*Z2-Y1**2*Z1
77 ZZX=Z2**2*X2-Z1**2*X1
78 ZZY=Z2**2*Y2-Z1**2*Y1
79 XY=X2*Y2-X1*Y1
80 YZ=Y2*Z2-Y1*Z1
81 ZX=Z2*X2-Z1*X1
82 XY2=X1*Y1+X2*Y2
83 YZ2=Y1*Z1+Y2*Z2
84 ZX2=Z1*X1+Z2*X2
85 XYZ=X2*Y2*Z2-X1*Y1*Z1
86 XYZ2=X2*Y2*Z2+X1*Y1*Z1
87 GXO=RT*ALOG(X7/X1)
88 GYO=RT*ALOG(Y2/Y1)
89 GZO=RT*ALOG(Z2/Z1)
90 GI=GZO+F12*XX+2.0*A21*XXZ+F13*YY+2.0*A21*YYZ+0.5*A2131*XY
2+(A21+A31)*XYZ+A23*(X*Y-Y*X)-C*(Y*Z-2.0*XY*Z)
91 GJ=GKO+F23*YY-2.0*A23*Y*Y+G21*ZZ-2.0*A21*Z*X+0.5*A3221*Y*Z
2-(A23+A21)*X*Y+A31*(Y*Z-Z*Y)-C*(Y*Z-2.0*XY*Z)
92 GK=GYO+F31*ZZ-2.0*A31*Z*Z+G32*XX+2.0*A23*XXY+0.5*A3132*ZX+
2(A23-A31)*X*Z-A21*(Z*X-X*Z)-C*(Z*X-2.0*XY*Z)
93 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
94 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
95 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
96 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
97 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
98 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
99 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
100 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
101 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
102 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
103 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
104 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
105 DGI=RT*ALOG(X2/X1)
DGJ=RT*ALOG(Y2/Y1)
DGL=RT*ALOG(Z2/Z1)
106 IF(DY1.GT.0.10) DY1=0.10
107 IF(DY2.GT.0.10) DY2=0.10
108 IF(DX2.GT.0.10) DX2=0.10
109 FF(ARS(DX2)-1.E-04*ARS(X2))2,2,4
110 2 FF(ABS(DY1)-1.E-04*ABS(Y1))3,3,4
111 3 FF(ABS(DY2)-1.E-04*ABS(Y2))6,6,4

```

```

112      4 X2=X2+DX2
113      Y1=Y1+DY1
114      Y2=Y2+DY2
115      IF(X2.LF.0.0) X2=0.001
116      IF(Y1.LF.0.0) Y1=0.001
117      IF(Y2.LF.0.0) Y2=0.001
118      IFR=IFR+1
119      IF(IIFR-50)11,1,13
120      6 IF(Y1)13,13,7
121      7 IF(Y1)13,13,8
122      8 IF(X2)13,13,9
123      9 IF(Y2)13,13,10
124      10 IF(Z2)13,13,11
125      11 IF(X1)13,13,12
126      12 IF(ABS(X1-X2).GT.1.0E-03) GO TO 14
127      IF(ABS(Y1-Y2).GT.1.0E-03) GO TO 14
128      GO TO 13
129
130      14 Z10=Z1
131      X20=X2
132      Z20=Z2
133      RETURN
134
135      13 NG=-1
136      IF(KON.FQ.-1) NG=1
137      IF(KON.EQ. 1) KON=-1
138      IF(KON.EQ. 0) KON=1
139      * RETURN
140      END

```

```

139      SURROUTINE BIGAPIT,E12,F21,X1,X2,KON)
140      READ(5,300) X1,X2
141      300 FORMAT(2F8.4)
142      KON=0
143      RT=1.987*T
144      B=(E12+E21)/2.0
145      C=(E21-E12)/2.0
146      P=12.0*C/RT
147      Q=(18.0*C-2.0*B)/RT
148      R=(6.0*C-2.0*B)/RT
149      S=(2.0*B-6.0*C)/RT
150      ITER=0
151      30 F1=ALOG(X2/X1)+P/3.0*(X2**3-X1**3)+Q/2.0*(X1**2-X2**2)+R*(X2-X1)
152      F2=ALOG((1.0-X2)/(1.0-X1))+P/3.0*(X2**3-X1**3)+(B-3.0*C)/RT
153      $*(X2**2-X1**2)
154      DF1DX1=-1.0/X1-P*X1**2+Q*X1-R
155      DF1DX2=1.0/X2+P*X2**2-Q*X2+R
156      DF2DX1=1.0/(1.0-X1)-P*X1**2-S*X1
157      DF2DX2=-1.0/(1.0-X2)+P*X2**2+S*X2
158      DELX1=(DF1DX2*F2-DF1DX1*F1)/(DF1DX1*DF2DX2-DF1DX2*DF2DX1)
159      DELX2=(DF2DX1*F1-DF2DX2*F2)/(DF1DX1*DF2DX2-DF1DX2*DF2DX1)
160      IF(ABS(DELX1)-1.0E-04*ABS(X1)) 20,20,50
161      IF(ABS(DELX2)-1.0E-04*ABS(X2)) 40,40,50
162      20 ITER=ITER+1
163      IF(ITER-50) 60,60,100
164
165      60 X1=X1+DFLX1
166      X2=X2+DELX2
167      IF(X1.LE.0.0) X1=0.005
168      IF(X2.LE.0.0) X2=0.005
169      IF(X1.GE.1.0) X1=0.995
170      IF(X2.GE.1.0) X2=0.995
171      IF(ABS(X1-X2).LF.1.0E-03) GO TO 100
172      GO TO 30
173
174      40 RETURN
175      100 KON=1
176      RETURN
177      END

```

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahrens L.H.*, The use of ionization potentials, Part I, Ionic radii of the elements, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **2**, 155, 1952.
2. *Akimoto S., Katura T., Syono Y., Fujisawa H., Komada E.*, Polymorphic transitions of pyroxenes FeSiO_3 and CoSiO_3 at high pressures and temperatures, *J. Geophys. Res.*, **70**, 5269 – 5278, 1965.
3. *Albee A.L.*, Phase equilibria in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists, Lincoln mountain quadrangle, central Vermont, *J. Petrol.*, **6**, 246 – 301, 1965.
4. *Allmann R., Hellner E.*, Indirect calculation of the partial free energy of albite and orthoclase in alkali feldspar, *Norsk Geol. Tidsskr.*, **42**, 346 – 348, 1962.
5. *Annersten H.*, A mineral chemical study of a metamorphosed iron formation in Northern Sweden, *Lithos*, **1**, 374 – 397, 1968.
6. *Annersten H., Ekström T.*, Distribution of major and minor elements in coexisting minerals from a metamorphosed iron formation, *Lithos*, **4**, 185 – 204, 1971.
7. *Bachinski, Sharon W., Müller G.*, Experimental determinations of the microcline-low albite solvus, *J. Petrol.*, **12**, 329 – 356, 1971.
8. *Banno S.*, Classification of eclogites in terms of physical conditions of their origin, *Phys. Earth Planet. Interiors*, **3**, 405 – 421, 1970.
9. *Barth T.F.W.*, Studies in gneiss and granite I and II, *Nor. Vid-Akad. Skr.*, No 1, 1956.
10. *Barth T.F.W.*, Feldspar solid solutions, *Chem. Erde*, **22**, 14 – 20, 1962.
11. *Bethke P.M., Barton P.B., Jr.*, Distribution of minor elements between coexisting sulphide minerals, *Econ. Geol.*, **66**, 140 – 163, 1971.
12. *Binns R.A.*, Metamorphic pyroxenes from the Broken Hill District, New South Wales, *Mineral. Mag.*, **259**, 320 – 338, 1962.
13. *Birle J.D., Gibbs G.V., Moore P.B., Smith J.V.*, Crystal structures of natural olivines, *Am. Mineral.*, **53**, 807 – 824, 1968.

14. *Bonnicksen B.*, Metamorphic pyroxenes and amphiboles in the Bivabik iron formation, Dunka River area, Minnesota, Mineral. Soc. Am. Spec. Pap. **2**, 217 – 239, 1969.
15. *Borghese C.*, Cation distributions in multisublattice ionic crystals and applications to solid solutions of ferromagnetic garnets and spinels, J. Phys. Chem. Solids, **28**, 2225 – 2227, 1967.
16. *Bowen N.L., Schairer J.F.*, The system $MgO - FeO - SiO_2$, Am. J. Sci., 151 – 217, 1935.
17. *Bowen N.L., Tuttle O.F.*, The system $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - H_2O$, J. Geol., **58**, 489, 1950.
18. *Boyd F.R., Schairer J.F.*, The system $MgSiO_3 - CaMgSi_2O_6$, J. Petrol., **5**, 275 – 309, 1964.
19. *Bradley R.S.*, Thermodynamic calculations on phase equilibria involving fused salts, Part II, Solid solutions and application to olivines, Am. J. Sci., **260**, 550 – 554, 1962.
20. *Brown W.L.*, The crystallographic and petrologic significance of peristerite unmixing in the acid plagioclases, Z. Krist., **113**, 330 – 340, 1960.
21. *Brown W.L.*, Peristerite unmixing in the plagioclases and metamorphic facies series, Norsk Geol. Tidsskr., **42**, 354 – 382, 1962.
22. *Brown W.L.*, Entropie de configuration, solution solide et structure cristalline, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., **94**, 38 – 44, 1971.
23. *Brown E.H.*, The green schist facies in part of eastern Otago, New Zealand, Contrib. Mineral. Petrol., **14**, 259 – 292, 1967.
24. *Brown E.H.*, Some zoned garnets from the green schist facies, Am. Mineral., **54**, 1662 – 1677, 1970.
25. *Burns R.G., Fyfe W.S.*, Distribution of elements in geological processes, Chem. Geol., **1**, 49 – 56, 1966.
26. *Butler P., Jr.*, Mineral compositions and equilibria in the metamorphosed iron formation of the Gagnon Region, Quebec, Canada, J. Petrol., **10**, 56 – 101, 1969.
27. *Carlson H.C., Colburn A.P.*, Vapour-liquid equilibria of non-ideal solutions, Ind. Eng. Chem., **34**, 581 – 589, 1942.
28. *Chang L.L.Y.*, Solid solutions of scheelite with other $R^{II}WO_4$ -type tungstates, Am. Mineral., **52**, 427 – 435, 1967.
29. *Clark J.R., Appleman D.E., Papike J.J.*, Crystal-chemical characterization of clino-pyroxenes based on eight new structure refinements, Mineral. Soc. Spec. Pap., **2**, 31 – 50, 1969.
30. *Crawford M.L.*, Composition of plagioclase and associated minerals in some schists from Vermont, USA, and South Westland, New Zealand, with inferences about peristerite solvus, Contrib. Mineral. Petrol., **13**, 269 – 294, 1966.
31. *Denbigh K.*, The Principles of Chemical Equilibrium Cambridge, Univ. Press, 1966.

32. Dennen W.H., Blackburn W.H., Quesada A., Aluminium in quartz as a geothermometer, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **27**, 332 – 342, 1970.
33. Dienes G.J., Kinetics of order-disorder transformations, *Acta Met.*, **3**, 549 – 557, 1955.
34. Dixon W.T., Biomedical Computer Programs, Dixon W.J., ed., Berkeley, Univ. of California Press, 1970.
35. Ekström T.K., The distribution of fluorine among some coexisting minerals, *Contr. Mineral. Petrol.*, **34**, 192 – 200, 1972.
36. Evans B.J., Ghose S., Hafner S., Hyperfine splitting of ^{57}Fe and Mg-Fe order-disorder in orthopyroxenes (MgSiO_3 – FeSiO_3 solid solution), *J. Geol.*, **75**, 306 – 322, 1967.
37. Finger L.W., Fe/Mg ordering in olivines, *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **69**, 302 – 304, 1970.
38. Gentile A.L., Roy R., Isomorphism and crystalline solubility in the garnet family, *Am. Mineral.*, **45**, 701 – 711, 1960.
39. Ghose S., The crystal structure of a cummingtonite, *Acta Cryst.*, **14**, 622 – 627, 1961.
40. Ghose S., The nature of Mg^{2+} – Fe^{2+} distribution in some ferromagnesian minerals, *Am. Mineral.*, **47**, 388 – 394, 1962.
41. Ghose S., $\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ order in an orthopyroxene, $\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{Si}_2\text{O}_6$, *Z. Krist.*, **122**, 81 – 99, 1965.
42. Goldsmith J.R., Newton R.C., P – T – X relations in the system CaCO_3 – MgCO_3 at high temperatures and pressures, *Am. J. Sci.*, **267 a**, 160 – 190, 1969.
43. Gorbatshev R., Element distribution between biotite and Ca-amphibole in some igneous or pseudo-igneous plutonic rocks, *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, **111**, 314 – 342, 1969.
44. Green E.J., Predictive thermodynamic models for mineral systems, I. Quasichemical analysis of the halite-sylvite subsolidus, *Am. Mineral.*, **55**, 1692 – 1713, 1970.
45. Greenwood H.J., The N-dimensional tie-line problems, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **31**, 465 – 490, 1967.
46. Grover J.E., Orville P.M., The partitioning of cations between coexisting single- and multi-site phases with application to the assemblages: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-olivine, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **33**, 205 – 226, 1969.
47. Guggenheim E.A., Theoretical basis of Raoult's law, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 151 – 159, 1937.
48. Guggenheim E.A., *Mixtures*, Oxford, Clarendon Press, 1952.
49. Guggenheim E.A., *Thermodynamics*, Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1967.
50. Hafner S.S., Virgo D., Warburton D., Cation distributions and cooling

- history of clinopyroxenes from Oceanus Procellarum, Proc. Second Lunar Sci. Conf., **1**, 91 – 108, 1971.
51. *Hietanen A.*, Distribution of elements in biotite-hornblende pairs and in an orthopyroxene-clinopyroxene pair from zoned plutons, northern Sierra Nevada, California, Contrib. Mineral. Petrol., **30**, 161 – 176, 1971.
 52. *Hovis G.*, Thermodynamic properties of monoclinic potassium feldspars, Ph. D. Thesis, Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ., 1971.
 53. *Hrichova R.*, Contributions to the synthesis of garnets, I. Synthesis of spessartite and its analogues, Sci. Papers, Inst. Chem. Tech., Prague, **G10**, 19 – 34, 1968.
 54. *Ingerson E.*, Geologic thermometry, Geol. Soc. Am. Spec. Pap., **62**, 465 – 488, 1955.
 55. *Kaufmann L.*, *Bernstein H.*, Computer Calculation of Phase Diagrams, New York – London, Acad. Press, Inc., 1970.
 56. *Kem R.*, *Weisbrod A.*, Thermodynamics for Geologists, San Francisco, Freeman, Cooper and Co., 1967.
 57. *King M.B.*, Phase Equilibrium in Mixtures, Oxford, Pergamon Press, Ltd., 1969.
 58. *Kisch H.*, *Warnaars F.W.*, Distribution of Mg and Fe in cummingtonite-hornblende and cummingtonite-actinolite pairs from metamorphic assemblages, Contrib. Mineral. Petrol., **24**, 245 – 267, 1969.
 59. *Kitayama K.*, *Katsura T.*, Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions, I. $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ and $MgSiO_3 - FeSiO_3$ at 1204° C, 1968.
 60. *Klein C., Jr.*, Coexisting amphiboles, J. Petrol., **9**, 281 – 330, 1968.
 61. *Kranck S.H.*, A study of phase equilibria in a metamorphic iron formation, J. Petrol., **2**, 137 – 184, 1961.
 62. *Kretz R.*, Chemical study of garnet, biotite and hornblende from gneisses of southwestern Quebec, with emphasis on distribution of elements in coexisting minerals, J. Geol., **67**, 371 – 402, 1959.
 63. *Kretz R.*, Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition, Examples, orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-garnet, J. Geol., **69**, 361 – 387, 1961.
 64. *Kretz R.*, Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages, J. Geol., **71**, 773 – 785, 1963.
 65. *Kretz R.*, Analysis of equilibrium in garnet-biotite-sillimanite gneisses from Quebec, J. Petrol., **5**, 1 – 20, 1964.
 66. *Kullerud G.*, The FeS – ZnS system as a geological thermometer, Norsk. Geol. Tidsskr., **32**, 61 – 147, 1953.
 67. *Курепин В.А.*, Об условиях устойчивости пироксенов ряда $MgSiO_3 - FeSiO_3$, Геохимия, №8, 1000 – 1004, 1970.

68. *Larimer J.W.*, Experimental studies on the system $\text{Fe}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{O}_2$ and their bearing on petrology of chondritic meteorites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **32**, 1187-1207, 1968.
69. *Laves F.*, *Goldsmith J.R.*, The effect of temperature and composition on the Al-Si distribution in anorthite, *Z. Krist.*, **106**, 227-235, 1955.
70. *Leelanandam C.*, Chemical mineralogy of hornblendes and biotites from the charnockitic rocks of Kondapalli, India, *J. Petrol.*, **11**, 475-505, 1970.
71. *Lindsley D.H.*, Ferrosilite, *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **64**, 148, 1965.
72. *Lindsley D.H.*, *Macgregor I.D.*, *Davis B.T.C.*, Synthesis and stability of ferrosilite, *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **63**, 174-176, 1964.
73. *Loewenstein W.*, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Mineral.*, **39**, 92-96, 1954.
74. *Lupis C.H.P.*, *Elliott J.F.*, Generalized interaction coefficients, Part II: Free energy terms and the quasi-chemical theory, *Acta Met.*, **14**, 1019-1032, 1966.
75. *Luth W.C.*, *Tuttle O.F.*, The alkali feldspar solvus in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, *Am. Mineral.*, **51**, 1359-1373, 1966.
76. *Matsui Y.*, *Banno S.*, Intracrystalline exchange equilibrium in silicate solid solutions, *Proc. Jap. Acad.*, **41**, 461-466, 1965.
77. *Matsumoto T.*, Pressure-temperature conditions for the formation of peridotite inclusions - an application of a regular solution model to partitioning of Mg, Fe and Co between coexisting olivine and orthopyroxene, *Geochem. J.*, **4**, 111-121, 1971.
78. *McCallum I.S.*, Equilibrium relationships among the coexisting minerals in the Stilwater, Complex, Montana, *Univ. Chicago*, 1968.
79. *McIntyre W.L.*, Trace element partition coefficients - a review of theory and applications to geology, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **27**, 1209-1264, 1963.
80. *Medaris L.G., Jr.*, Partitioning of Fe^{2+} and Mg^{2+} between coexisting synthetic olivine and orthopyroxene, *Am. J. Sci.*, **267**, 945-968, 1969.
81. *Mueller R.F.*, Compositional characteristics and equilibrium relations in mineral assemblages of a metamorphosed iron formation, *Am. J. Sci.*, **258**, 449-493, 1960.
82. *Mueller R.F.*, Energetics of certain silicate solutions, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **26**, 581-598, 1962.
83. *Mueller R.F.*, Theory of immiscibility in mineral systems, *Mineral. Mag.*, **33**, 1015-1023, 1964.
84. *Mueller R.F.*, Stability relations of the pyroxenes and olivine in certain high grade metamorphic rocks, *J. Petrol.*, **7**, 363-374, 1966.
85. *Mueller R.F.*, Model for order-disorder kinetics in certain quasi-bi-

- nary crystals of continuously variable composition, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 2239 – 2243, 1967.
86. *Mueller R.F.*, Kinetics and thermodynamics of intracrystalline distributions, *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.*, **2**, 83 – 93, 1969.
 - 86a. *Mueller R.F.*, Two-step mechanism for order-disorder kinetics in silicates, *Am. Mineral.*, **55**, 1210 – 1218, 1970.
 87. *Mueller R.F.*, *Ghose S.*, *Saxena S.*, Partitioning of cations between coexisting single- and multi-site phases: A discussion, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **34**, 1356 – 1360, 1970.
 88. *Nafziger R.H.*, *Muan A.*, Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system $MgO - FeO - SiO_2$, *Am. Mineral.*, **52**, 1364 – 1385, 1967.
 89. *Navrotsky A.*, *Kleppa O.J.*, The thermodynamics of cation distributions in simple spinels, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701 – 2714, 1967.
 90. *Olsen E.*, *Bunch T.E.*, Empirical derivation of activity coefficients for the magnesium-rich portion of the olivine solid solution, *Am. Mineral.*, **55**, 1829 – 1842, 1970.
 91. *Olsen E.*, *Mueller R.F.*, Stability of orthopyroxenes with respect to pressure, temperature and composition, *J. Geol.*, **74**, 620 – 625, 1966.
 92. *Orville P.M.*, Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases, *Am. J. Sci.*, **261**, 201 – 237, 1963.
 93. *Orville P.M.*, Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution at 700°C and 2000 bars in the presence of quartz, *Am. J. Sci.*, **272**, 234 – 272, 1972.
 94. *Перчук Л.Л.* Парагенезис нефелина со щелочным полевым шпатом как показатель термодинамических условий минерального равновесия. *ДАН СССР*, **161**, №4, 1965.
 95. *Perchuk L.L.*, *Ryabchikov I.D.*, Mineral equilibria in the system nepheline-alkali feldspar-plagioclase, *J. Petrol.*, **9**, 123 – 167, 1968.
 96. *Perry K., Jr.*, Constuction of a single (m + 2) dimensional phase diagram from petrochemical data, 1973.
 97. *Phillips M.W.*, *Ribbe P.H.*, Bond length variations in monoclinic potassium-rich feldspars, *Am. Mineral.*, 1973.
 98. *Prigogine I.*, *Defay R.*, *Chemical Thermodynamics*, London, Longmans, Green and Co., Ltd., 1954.
 99. *Rahman S.*, *MacKenzie W.S.*, The crystallization of ternary feldspars: A study from natural rocks, *Am. J. Sci.*, **267A**, 391 – 406, 1969.
 100. *Ramberg H.*, The origin of metamorphic and metasomatic rocks, Univ. Chicago Press, 1952a.
 101. *Ramberg H.*, Chemical bonds and the distribution of cations in silicates, *J. Geol.*, **60**, 331 – 355, 1952b.

102. *Ramberg H.*, Relative stabilities of some simple silicates as related to the polarization of the oxygen ions, *Am. Mineral.*, **39**, 256–271, 1954.
103. *Ramberg H.*, Chemical thermodynamics in mineral studies, 5 of *Physics and Chemistry of the Earth*, Oxford, Pergamon Press, Inc., 1963.
104. *Ramberg H.*, *DeVore D.G.W.*, The distribution of Fe^{2+} in coexisting olivines and pyroxenes, *J. Geol.*, **59**, 193–210, 1951.
105. *Ribbe P.H.*, An X-ray and optical investigation of the peristerite plagioclases, *Am. Mineral.*, **45**, 626–635, 1960.
106. *Ribbe P.H.*, Observation of the nature of unmixing in peristerite plagioclases, *Norsk. Geol. Tidsskr.*, **42**, 138–151, 1962.
107. *Ribbe P.H.*, *Megaw H.D.*, The structure of transitional anorthite – a comparison with primitive anorthite, *Norsk. Geol. Tidsskr.*, **42**, 158–167, 1962.
108. *Ribbe P.H.*, *Gibbs G.V.*, Statistical analysis and discussion of mean Al/Si–O bond distances and the aluminum content of tetrahedra in feldspars, *Am. Mineral.*, **54**, 85–94, 1969.
109. *Ribbe P.H.*, *Stewart D.B.*, *Phillips M.W.*, Structural explanations for variations in the lattice parameters of sodic plagioclase, *Geol. Soc. Am. Abs.*, **2**, 663, 1970.
110. *Ribbe P.H.*, One parameter characterization of the average Al/Si distribution in plagioclase feldspars, *J. Geophys. Res.*, 1972.
111. *Rumble D.*, III, Thermodynamic analysis of phase equilibria in the system $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{TiO}_2$, *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **69**, 198–206, 1970.
112. *Sahama Th.G.*, *Torgeson D.R.*, Some examples of the application of thermochemistry to petrology, *J. Geol.*, **57**, 255–262, 1949.
113. *Saxena S.K.*, Crystal-chemical aspects of distribution of elements among certain coexisting rock-forming silicates, *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, **108**, 292–323, 1968a.
114. *Saxena S.K.*, Chemical study of phase equilibria in charnockites, Varberg, Sweden, *Am. Mineral.*, **53**, 1674–1695, 1968b.
115. *Saxena S.K.*, Distribution of elements between coexisting minerals and the nature of solid solution in garnet, *Am. Mineral.*, **53**, 994–1014, 1968c.
116. *Saxena S.K.*, Silicate solid solutions and geothermometry, 2, Distribution of Fe^{2+} and Mg^{2+} between coexisting olivine and pyroxene, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **22**, 147–156, 1969a.
117. *Saxena S.K.*, Silicate solid solutions and geothermometry, 3, Distribution of Fe and Mg between coexisting garnet and biotite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **22**, 259–267, 1969b.
118. *Saxena S.K.*, $\text{Mg}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ order-disorder in orthopyroxene and the $\text{Mg}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ distribution between coexisting minerals, *Lithos*, **4**, 345–356, 1971.

119. *Saxena S.K., Ghose S.*, $Mg^{2+} - Fe^{2+}$ order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene-crystalline solution, *Am. Mineral.*, **56**, 532 – 559, 1971.
120. *Saxena S.K., Ribbe P.H.*, Activity-composition relations in feldspars, *Contr. Mineral. and Petrol.*, **37**, 131 – 138, 1972.
121. *Scatchard G., Hamer W.*, The application of equations for the chemical potentials to partially miscible solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1805 – 1809, 1935.
122. *Schulien S., Friedrischsen H., Hellner E.*, Das Mischkristallverhalten des Olivins zwischen 450° und 650°C bei 1 kb Druck, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **4**, 141 – 147, 1970.
123. *Seck H.A.*, Koexistierende Alkalifeldspate und Plagioklase in System $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8 - H_2O$ bei Temperaturen von 650°C bis 900°C, *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, **115**, 315 – 345, 1971a.
124. *Seck H.A.*, Der Einfluß des Drucks auf die Zusammensetzung koexistierender Alkalifeldspate und Plagioklase, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **31**, 67 – 86, 1971b.
125. *Sen S.K., Chakraborty K.R.*, Magnesium-iron exchange equilibrium in garnet-biotite and metamorphic grade, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, **108**, 181 – 207, 1968.
126. *Smith F. G.*, *Physical Geochemistry*, Addison-Wesley, 1963.
127. *Smith J.V.*, Physical properties of order-disorder structures with especial reference to feldspar minerals, *Lithos*, **3**, 145 – 160, 1970.
128. *Smith J.V., Bailey S.W.*, Second review of Al – O and Si – O tetrahedral distances, *Acta Cryst.*, **16**, 801 – 811, 1963.
129. *Stewart D. B., Ribbe P.H.*, Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering, *Am. J. Sci.*, **267A**, 444 – 462, 1969.
130. *Stormer J.C., Carmichael I.S.E.*, Fluorine-hydroxyl exchange in apatite and biotite: a potential igneous geothermometer, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **31**, 121 – 131, 1971.
131. *Thompson J.B., Jr.*, Thermodynamic properties of simple solutions, In: *Abelson P.H.*, ed., II of *Researches in Geochemistry*, 340 – 361, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1967.
132. *Thompson J.B., Jr.*, Chemical reactions in crystals, *Am. Mineral.*, **54**, 341 – 375, 1969.
133. *Thompson J.B., Waldbaum D.R.*, Mixing properties of sanidine crystalline solutions, I, Calculations based on ion-exchange data, *Am. Mineral.*, **53**, 1965 – 1999, 1968.
134. *Thompson J.B., Jr., Waldbaum D.R.*, Analysis of the two-phase region halitesylvite in the system NaCl – KCl, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **33**, 671 – 690, 1969a.

135. *Thompson J.B., Jr., Waldbaum D.R.*, Mixing properties of sanidine crystalline solutions, III, Calculations based on two-phase data, *Am. Mineral.*, **54**, 811–838, 1969b.
136. *Tolman R.C.*, The Principles of Statistical Mechanics, p. 599, London, Oxford, Univ. Press, 1959.
137. *Van Ness H.C.*, Classical Thermodynamics of Non-electrolytic Solutions, London, McMillan and Co., 1964.
138. *Virgo D., Hafner S.S.*, Fe²⁺, Mg order-disorder in heated orthopyroxenes, *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.*, **2**, 67–81, 1969.
139. *Wagner R.C.*, Thermodynamics of Alloys, Reading: Addison-Wesley Publ. Co., 1952.
140. *Waldbaum D.R.*, High-temperature thermodynamic properties of alkali feldspars, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **17**, 71–77, 1968.
141. *Waldbaum D.R., Thompson J.B., Jr.*, Mixing properties of sanidine crystalline solutions, IV, Phase diagrams from equations of state, *Am. Mineral.*, **54**, 1274–1298, 1969.
142. *Warner R.D.*, Experimental investigations in the system CaO–MgO–SiO₂–H₂O, Ph. D. dissertation, Stanford Univ., 1971.
143. *Whittaker E.J.W.*, Factors affecting element ratio in the crystallization of minerals, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **31**, 2275–2288, 1967.
144. *Williams R.J.*, Reaction constants in the system Fe–MgO–SiO₂–O₂ at/atm between 900° and 1300°C, Experimental results, *Am. J. Sci.*, **270**, 334–360, 1971.
145. *Ярошевский А.А.*, Структурное упорядочение изоморфных смесей, *Геохимия*, №8, 945–956, 1970.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Barron L.M.*, Nonideal thermodynamic properties of H₂O – CO₂ mixtures for 04–2Kb and 400–700°C, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **39**, 184, 1973.
- Beswick A.E.*, An experimental study of alkali metal distributions in feldspars and micas, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **37**, 183–208, 1973.
- Fisher J.R., Zen E-An*, Thermochemical calculations from hydrothermal phase equilibrium data and the free energy of H₂O, *Am. J. Sci.*, **270**, 297–314, 1971.
- Fleming P.D.*, Mg–Fe distribution between coexisting garnet and biotite, and the status of fibrolite, *Geol. Mag.*, **109**, 477–482, 1973.
- Gordon T.M.*, Determination of internally consistent thermodynamic data from phase equilibrium experiments, *J. Geol.*, **81**, 199–208, 1973.

- Hensen B.J., Green D.H.*, Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures, III, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **38**, 151–166, 1973.
- Krzanowski W.J., Newman A.C.D.*, Computer simulation of cation distribution in the octahedral layers of micas, *Min. Mag.*, **38**, 926–935, 1972.
- Мельник Ю.Н.*, Термодинамические параметры сжатых газов и метаморфические реакции с участием воды и углекислоты, *Геохимия* №6, 654–662, 1972.
- Mueller R.F.*, System $\text{CaO-MgO-FeO-SiO}_2\text{-C-H}_2\text{-O}_2$, Some correlations from nature and experiment, *Am. J. Sci.*, 273, 152–170, 1973.
- Ohashi H., Hariya Yu.*, Order-disorder of ferric iron and aluminum in Ca-rich clinopyroxene, *Proc. Jap. Acad.*, **46**, 684–687, 1970.
- Перчук Л.Л.*, Ставролит – гранатовый термометр, *ДАН СССР*, **186**, №6, 1405–1407, 1969.
- Таланцев А.С.*, Плагноклаз – мусковитовый геотермометр, *ДАН СССР*, **196**, 1190–1195, 1970.
- Waldbaum D.R.*, The configurational entropies of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{-Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$ melilites and related minerals, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **39**, 35–54, 1973.
- Zen E-An*, Thermochemical parameters of minerals from oxygen-buffered hydrothermal equilibrium data, Method, application to an-nite and almandine, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **39**, 65–80, 1973.

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции	5
Предисловие к русскому изданию	7
Предисловие к английскому изданию	8
I. Термодинамические соотношения в твердых растворах	13
II. Термодинамические модели твердых растворов	21
III. Термодинамическая стабильность раствора	30
IV. Состав сосуществующих фаз	48
V. Определение активности компонента по составу сосуществующих минералов	71
VI. Расчет активностей компонентов по двухфазным равновесиям	81
VII. Порядок-беспорядок в силикатах	92
VIII. Твердые растворы пироксена	104
IX. Твердые растворы оливина	127
X. Твердые растворы полевых шпатов	134
XI. Твердые растворы и геотермометрия	153
Приложение. Машинные программы для расчета термодинамических функций смешения твердых растворов	170
Список литературы	195
Рекомендуемая литература	203

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство "Мир".

С. Саксена

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Редактор *В.С. Краснова*

Художник *О.С. Шанецкий*

Художественный редактор *В.К. Бисенглиев*

Технических редактор *М.А. Страшнова*

Подписано к печати 25/II 1975 г.

Бумага офсетн. № 1 60 x 90¹/₁₆ = 6,5 бум.л.

Печ. л. 13 Уч.-изд. л. 10,05

Изд. № 5/7956 Цена 1 р. 01 к. Зак. 253

Издательство "Мир"

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Тульская типография Союзполиграфпрома при
Государственном комитете Совета Министров
СССР по делам издательств, полиграфии и
книжной торговли,

г. Тула, пр. Ленина, 109

В 1975 г. ВЫЙДУТ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "МИР" ПО ГЕОЛОГИИ

Ритман А. Устойчивые минеральные ассоциации изверженных пород, Зап. Берлин, 1973, пер. с англ., - 18 л., - 2р. 01к., в пер.

Работа посвящена одной из важных петрохимических проблем — расчету нормативного состава горных пород. Предлагаемый автором (известным советскому читателю по книге "Вулканы и их деятельность") новый метод пересчета по сравнению с методами, используемыми в настоящее время, позволяет получить результаты, ближе отвечающие реальному минеральному составу пород.

Геологические исследования из космоса, под ред. С. Фредена, Э. Мерканти, М. Беккер, Вашингтон, 1973, пер. с англ., - 27 л., - 2р. 91к., в пер.

В книге приведены материалы симпозиума, в которых, впервые в открытой печати, изложены результаты исследований природных ресурсов Земли с помощью специального американского спутника ЕРТС-1, запущенного в июле 1972 г.

Хэтч Ф., Уэллс А., Уэллс М. Петрология магматических пород, Лондон, 1972, пер. с англ., - 36 л., - 2р. 80к., в пер.

Очень популярное и неоднократно переиздававшееся университетское руководство по петрографии магматических пород. В последнем его издании учтены новейшие данные о роли магматической деятельности в развитии крупных структурных единиц земной коры, а также современные достижения физической химии применительно к магматическим процессам.

1 р. 01 к.

5571

ИЗДАТЕЛЬСТВО
„МИР“

